

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15264

研究課題名（和文）高エネルギー多重励起子を生成する分子内シングレットフィッション系の創成

研究課題名（英文）Creation of Intramolecular Singlet Fission System Generating High-energy Multiexciton

研究代表者

松井 康哲（Matsui, Yasunori）

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90709586

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高エネルギー一重項分裂分子の合成を目的とし、リンカーと新規 共役骨格の探索を行った。まず、既知の一重項分裂分子であるテトラセン骨格を非共役リンカーである炭素原子およびケイ素原子で連結したダイアドの合成を検討した。また、より高い三重項準位を有し、なおかつ発熱的に一重項分裂を起こす分子設計指針として、HOMOとLUMOの重なり依存する E(ST)を考慮し、平面固定縮環ジエンに着目した。実際にその条件を満たすジアリールジヒドロペンタレンジオン誘導体の合成を行い、新規一重項分裂分子となりうることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、既知の一重項分裂分子を非共役リンカーで連結したダイアドの合成の検討と、新規の一重項分裂分子の合成を行った。その結果、より高い三重項準位を有し、発熱的にSFを進行しうる分子を見出すことができ、将来的には光触媒や太陽光発電の高効率化につながる知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we explored linking units and novel π -conjugated skeletons for creation of high-energy singlet fission molecules. First, we investigated synthesis of dyad of tetracene skeleton, which a known singlet fission molecule, linked by nonconjugated linkers, carbon and silicon atoms. Also, consideration of E(ST), which depends on the overlap of HOMO and LUMO, we also focused on novel planarly-fixed fused-dienes. We synthesized a diaryldihydropentalenedione derivatives as potential singlet fission materials, that can undergo exothermic singlet fission.

研究分野：有機光化学

キーワード：一重項分裂 多重励起子 光エネルギー変換 電子スピン共鳴 五重項 三重項

1. 研究開始当初の背景

シングレットフィッシュョン (一重項分裂, SF) とは, 一重項励起状態 (S_1) と基底状態分子 (S_0) から, 三重項対と呼ばれる多重励起子 ([TT]) を経由して2つの三重項励起状態 ($T_1 + T_1$) が生成する現象である (Chem. Rev. 2010, 110, 6891., 図1). これを自在に利用することができれば, 1光子から2つの光子 ($h\nu$) あるいは励起子 (ex) を取り出すことができ, 太陽電池の特性向上のほか, 様々な光利用技術への適用が期待されている (太陽電池: Nature 2019, 571, 90.; 有機 EL: Adv. Mater. 2018, 30, 1801484.). SF が進行するためには, 一重項エネルギー準位 (E_S) が三重項エネルギー準位 (E_T) の二倍より高い必要があり ($E_S > 2E_T$, 図1), 観測例の多くはペンタセンやテトラセンといった分子に限られている. SF で生成した励起子を外部利用するには,

- i. 高効率 SF
- ii. 高エネルギー励起子
- iii. 長寿命励起子

の実現が理想的である. 特に, 有機分子をドープしたドープ膜に対しても適用できる, 芳香族分子を連結したダイアドによる「分子内 SF」の実現が肝要である.

筆者らは, これまでに非共役リンカーであるアダマンタンで TIPS テトラセン (Tc) を連結したダイアド Tc-Ad-Tc で分子内 SF が起こることを報告した (J. Phys. Chem. C 2019, 123, 18813.). 非共役リンカーにより連結することで, SF の速度は遅いものの, 失活過程である三重項-三重項消滅 (TTA) も同時に遅くなり, 長寿命 (175 μ s) の励起子が生成することを明らかにし, 理想的 SF 系の必要条件を満たすことを示した (図2). さらに, 時間分解電子スピン共鳴 (ESR) により, 分子運動による五重項種の生成 ($^1[TT] \rightarrow ^5[TT]$ 緩和) と, 解離励起子 ($T_1 + T_1$) の生成機構を明らかにした. これらの知見を用いて, より高効率な SF 系を構築していく必要があり, 本研究を行った.

2. 研究の目的

本研究の目的は, 高効率な分子内 SF 系を構築し, 高エネルギーかつ長寿命の多重励起子を生成させ, SF で生じた励起子の有効利用のための学理を確立することである (図2). そこで本研究では, これらを解決するために,

【課題1】非共役リンカーにより既知の SF 分子を連結する連結したダイアドの合成

【課題2】 $E_S > 2E_T$ を満たし, SF を起こし得る新規骨格の開発

の2点を軸に研究を行った.

3. 研究の方法

【課題1】非共役リンカーにより既知の SF 分子を連結する連結したダイアドの合成

sp^3 炭素骨格からなる非共役リンカーは, 三次元的に SF 分子の配座を制御することができ, face-to-face 以外にも edge-to-edge や slipped face-to-face などの立体配置を自在につくりだすことができる. そして, 強いスルースペース相互作用が速い SF を引き起こし, 高効率 SF の達成を期待できる. 加えて, 非共役リンカーは共役系の拡張による E_T を低下させないため, 高エネルギー励起子の生成も期待できる. 本研究では, ケイ素リンカーに着目して検討を行った.

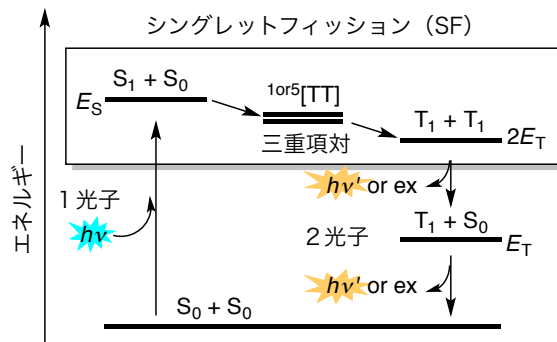


図1. 一般的なSFのエネルギーダイアグラム. 1光子 ($h\nu$) から2光子 ($h\nu$), あるいは2励起子 (ex) を取り出すことができる.

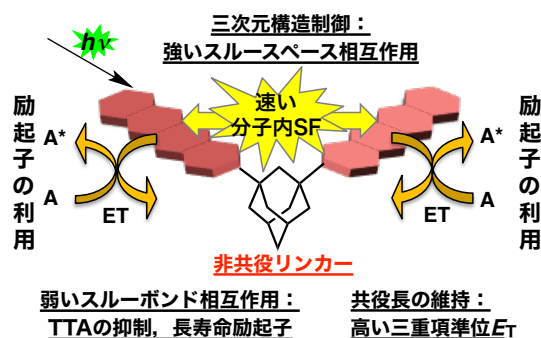


図2. 非共役リンカーで連結したダイアドの分子内SF. スルースペース・スループンド相互作用の制御により理想的SF系となり, アクセプター (A) へのエネルギー移動 (ET) による励起子の外部利用に有効.

【課題2】 $E_S > 2E_T$ を満たし、SF を起こし得る新規分子骨格の開発

初エルゴンの SF を起こすために必要となる $E_S > 2E_T$ を満たす分子骨格は、ペンタセンやテトラセン等に限られている。 $E_S - E_T = \Delta E_{ST}$ を考慮すると、 $E_S > 2E_T$ は $\Delta E_{ST} > E_T$ に変換することができ、 ΔE_{ST} を一定以上に大きくするための分子設計が必要となる。 ΔE_{ST} は、HOMO および LUMO の波動関数 (ϕ_H, ϕ_L) を用いて、以下の式で表すことができる。

$$\Delta E_{ST} \approx 2 \iint \phi_H(\mathbf{r}_1)\phi_L(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_H(\mathbf{r}_2)\phi_L(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

ここで、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ は電子の位置座標、 e は電気素量である。 すなわち、HOMO と LUMO の空間的重なりを大きくすることで ΔE_{ST} を大きくし、初エルゴンの SF を進行することが考えられる。 本研究では、これを満たすペンタレンジオン骨格の合成と物性評価を行った。

4. 研究成果

【課題1】 当初は、テトラセンを C1 骨格により連結にするダイアドの合成ルートを検討した。 合成ルートは比較的煩雑となり、コロナ禍もあり十分な検討が行えなかった。 一方、Tc 間距離が 3.1 Å と短く、なおかつ合成がより容易と考えられる、Si 原子で連結した Tc-Si-Tc の合成を検討した (図3)。 試験的に、テトラフェニルシランの誘導体の合成を行うことができたため、合成ルートを検討したところ、前駆体までの合成を行うことができた。 ジメチルジクロロシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン等、様々な Si 試薬が市販となっているため、Si 上の置換基修飾による幅広い誘導体の合成が可能であると期待できる。

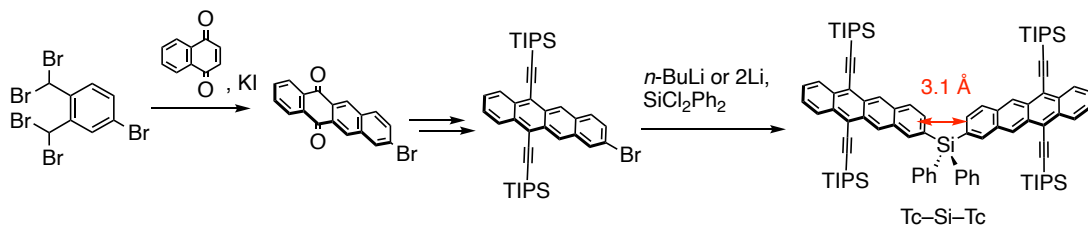
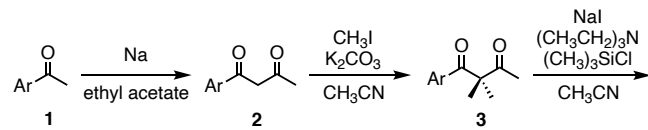


図3. Tc-Si-Tcの合成ルート.

【課題2】 HOMO と LUMO の重なり
の大きい分子として、平面化ジエン骨格を有するジヒドロペンタレンジオン骨格を有する PD-a-c (図3) に注目した。 密度汎関数理論計算を行ったところ、PD-a で $E_S = 2.74$ eV, $E_T = 1.37$ eV という値となり、発エルゴンの SF が期待できることがわかった。 この計算結果をもとに、PD-a-c を市販のアセトフェノン誘導体から5段階で合成した。 研究期間中には、結晶構造解析と、基礎的な光学物性の評価を行うところまで進めることができた。 また、実験的に三重項準位を求めることが肝要であるが、PD 誘導体についてはりん光の観測が困難であった。 そのような材料に対して、



a: Ar = C₆H₅, b: Ar = 4-CH₃OC₆H₄, c: Ar = 4-CF₃C₆H₄

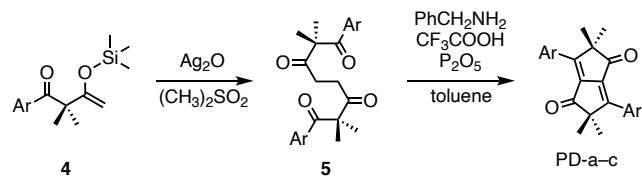


図4. PD-a-cの合成ルート

・ポリ(4-ブロモスチレン)の薄膜へのドーピングによる常温りん光の観測 (Reineke, S. *et al. Sci. Rep.* **2014**, 4, 3797.)

- ・ヨードエタン溶媒と光路長の長いセルを用いた禁制の S_0-T_1 遷移の観測 (Kasha, M. *et al. J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 507-515.)

といった、これまでもしばしば用いられていた特殊なテクニックを適用することが可能であった。 これらを適用し、PD-a と PD-c で $E_S \sim 2E_T$ となることがわかり、新規 SF 材料として有望であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hayashi Yuichiro, Morimoto Ami, Maeda Takeshi, Enoki Toshiaki, Ooyama Yousuke, Matsui Yasunori, Ikeda Hiroshi, Yagi Shigeyuki	4. 巻 45
2. 論文標題 Synthesis of novel -extended D-A-D-type dipyrrodo[3,2- <i>a</i> :2 ,3 - <i>c</i> /i>]phenazine derivatives and their photosensitized singlet oxygen generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 2264 ~ 2275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NJ05526C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kanoh Masaya, Matsui Yasunori, Honda Kiyomasa, Kokita Yuto, Ogaki Takuya, Ohta Eisuke, Ikeda Hiroshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Elongation of Triplet Lifetime Caused by Intramolecular Energy Hopping in Diphenylanthracene Dyads Oriented to Undergo Efficient Triplet-Triplet Annihilation Upconversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4831 ~ 4837
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c01982	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsui Yasunori, Yokoyama Yudai, Ogaki Takuya, Ishiharaguchi Kenta, Niwa Akitsugu, Ohta Eisuke, Saigo Masaki, Miyata Kiyoshi, Onda Ken, Naito Hiroyoshi, Ikeda Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Aggregation-induced emission active thermally-activated delayed fluorescence materials possessing N-heterocycle and sulfonyl groups	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4607 ~ 4613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC05196B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsui Yasunori, Kanoh Masaya, Ohta Eisuke, Ogaki Takuya, Ikeda Hiroshi	4. 巻 387
2. 論文標題 Triplet-Triplet Annihilation-Photon Upconversion Employing an Adamantane-linked Diphenylanthracene Dyad Strategy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112107 ~ 112107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2019.112107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Matsui, S. Kawaoka, H. Nagashima, T. Nakagawa, T. Ogaki, E. Ohta, Y. Kobori, H. Ikeda
2. 発表標題 Intramolecular Singlet Fission Behavior of Adamantane-linked Tetracene Dyad
3. 学会等名 International Conference on Photochemistry 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松井康哲
2. 発表標題 非共役リンカーを基軸とした励起子変換材料の開発
3. 学会等名 フォトポリマー懇話会 第244回講演会『励起三重項状態を利用した機能材料』（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大垣拓也, 久米田元紀, 谷口公哉, 山本惇司, 末永悠, 服部励太郎, 佐藤寛泰, 松井康哲, 太田英輔, 麻田俊雄, 内藤裕義, 池田浩
2. 発表標題 テトラチエノナフタレン基盤有機半導体のパッキング構造に対するアルキル鎖_効果
3. 学会等名 第45回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入井駿, 大垣拓也, 阿利拓夢, 山本俊, 宮下花, 一隆, 飯田洋輝, 小澤芳樹, 阿部正明, 佐藤寛泰, 太田英輔, 松井康哲, 池田 浩
2. 発表標題 シクロファン置換有機ボロン錯体の結晶構造と圧力応答性発光の相関
3. 学会等名 第32回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松井康哲, 阿利拓夢, 山本俊, 濱田美里, 婦木正明, 小堀康博, 佐藤寛泰, 大垣拓也, 太田英輔, 池田浩
2. 発表標題 時間分解ESRと量子化学計算によるヨウ素置換有機ポロン錯体の常温リン光機構解析
3. 学会等名 第24回ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松井康哲, 横山雄大, 西郷将生, 宮田潔, 石原口賢太, 大垣拓也, 太田英輔, 内藤裕義, 恩田健, 池田浩
2. 発表標題 アリールスルホニル基を有する熱活性化遅延蛍光分子の固体発光挙動
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋拓海, 松井康哲, 加納雅也, 本田清将, 大垣拓也, 太田英輔, 池田浩
2. 発表標題 薄膜における三重項エネルギー捕集と分子内TTAを利用したフォトンアップコンバージョン
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoki Nagaoka, Yasunori Matsui, Takuya Ogaki, Eisuke Ohta, Hiroshi Ikeda
2. 発表標題 Development of Pentalenedione-based Singlet Fission Material Possessing High T1 Energy Level.
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長岡朋希, 松井康哲, 大垣拓也, 太田英輔, 池田浩
2. 発表標題 高いT1エネルギー準位をもつペンタレンジオン基盤シングレットフィッション材料の開発.
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 入井駿, 大垣拓也, 小澤芳樹, 阿部正明, 太田英輔, 松井康哲, 池田浩
2. 発表標題 [2.2]パラシクロファン骨格を含む有機ボロン錯体結晶のピエゾクロミック発光
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長岡朋希, 松井康哲, 大垣拓也, 太田英輔, 池田浩
2. 発表標題 ペンタレンジオンを基盤とした高励起三重項準位シングレットフィッション材料の開発
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋拓海, 松井康哲, 加納雅也, 本田清将, 大垣拓也, 太田英輔, 池田浩
2. 発表標題 薄膜およびゲル中でのエネルギー捕集と分子内TTAを利用したアップコンバージョン
3. 学会等名 第40回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長岡朋希, 松井康哲, 婦木正明, 大垣拓也, 太田英輔, 小堀康博, 池田 浩
2. 発表標題 高い三重項エネルギーを有する交差共役シングレットフィジョン分子の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松井康哲, 高橋拓海, 加納雅也, 大垣拓也, 太田英輔, 池田 浩
2. 発表標題 ポリマー媒体におけるエネルギー捕集と分子内TTAを利用した光アップコンバージョン
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Kumeda, K. Taniguchi, Y. Suenaga, A. Yamamoto, K Takagi, T. Yamaguchi, Y. Matsui, E. Ohta, T. Ogaki, T. Asada, S. Koseki, H. Naito, H. Ikeda
2. 発表標題 Design, Synthesis, and Device Characterization of Tetrathienonaphthalene-type Semiconductor
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松井康哲, 加納雅也, 本田清将, 小北悠人, 大垣拓也, 太田英輔, 池田 浩
2. 発表標題 分子内三重項-三重項消滅系における2つのジフェニルアントラセン部の配向効果
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松井康哲
2. 発表標題 非共役ユニットによる多重励起子制御と分子内シングレットフィッション
3. 学会等名 第9回"光"機到来! Qコロキウム(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本田清将, 加納雅也, 松井康哲, 大垣拓也, 太田英輔, 池田 浩
2. 発表標題 非共役リンカーで連結したダイアドのフォトンアップコンバージョン
3. 学会等名 第0回基礎有機化学会若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Matsui
2. 発表標題 Flow Photochemical Synthesis of Thiophene-fused Organic Semiconductors
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋拓海, 松井康哲, 加納雅也, 大垣拓也, 太田英輔, 池田 浩
2. 発表標題 固体における三重項エネルギー捕集と分子内TTAを利用したフォトンアップコンバージョン
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長岡朋希, 松井康哲, 大垣拓也, 太田英輔, 池田 浩
2. 発表標題 高いIT1準位を有するペンタレンジオン基盤シングレットフィッション材料の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪府立大学大学院 物性有機化学研究グループ (池田浩研究室) https://www.omu.ac.jp/eng/apchem_05/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	池田 浩 (Ikeda Hiroshi) (30211717)	大阪公立大学・工学研究科・教授 (24405)	
研究協力者	太田 英輔 (Ohta Eisuke) (20550320)	大阪府立大学・工学研究科・講師 (24403)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
リトアニア	Vilnius University			