

テトラセン-微小金ナノクラスター二分子連結体の合成と光物性評価

(慶大理工¹・東理大理²) ○平松 直¹・中本 真奈²・酒井 隼人¹・根岸 雄一²・羽曾部 卓¹

Synthesis and Photophysical Properties of Tetracene-Gold Nanocluster Dyads (¹Faculty of Science and Technology, Keio University, ²Faculty of Science, Tokyo University of Science)

○Sunao Hiramatsu,¹ Mana Nakamoto,² Hayato Sakai,¹ Yuichi Negishi,² Taku Hasobe¹

It is well-known that metal nanoclusters such as Au₂₅ exhibit molecular behaviors in associated with the discrete orbital levels. The corresponding energy gap between the lowest excited singlet state (S₁) and excited triplet state (T₁) is extremely small (~0.3 eV). In contrast, tetracene (Tc) demonstrates the large S-T gap. In this study, we newly synthesize a series of Tc-Au₂₅ dyads to observe singlet-singlet and triplet-triplet energy transfer between Tc and Au₂₅.

Keywords: Tetracene; Gold Nanocluster; Excited-State Dynamics; Energy transfer

金属ナノクラスターとは、数個から数百個の金属原子の集合体であり、構成原子数や配位子の種類に依存した構造や物性を示す。特に、微小金ナノクラスターは軌道準位の離散化により分子的挙動を示し、フェニルエタンチオレート修飾金 25 原子体 (Au₂₅) は 0.3 eV 程度の小さな一重項 - 三重項 (S-T) ギャップを持つ¹⁾。一方、テトラセン (Tc) はベンゼン環が 4 つ直線上に縮環したアセン分子であり、S-T ギャップが大きいことが特徴である。したがって、近接二分子間において一光子の吸収過程から複数の励起子を生成する一重項分裂が数多く報告されている²⁾。このように、S-T ギャップの大きな Tc と小さな Au₂₅ を組み合わせることで、一重項 - 一重項間のエネルギー移動 (S-S EnT) だけでなく、三重項 - 三重項エネルギー移動 (T-T EnT) が期待される。特に、有機分子修飾 Au₂₅ の報告例³⁾ではいずれも一重項間の光物理過程であり、有機分子と金属ナノクラスターの三重項間での光物理過程は観測されていない。そこで、本研究では上記概念に基づき、異なるアルキル鎖で介した Tc 修飾 Au₂₅ 二分子連結体 [Tc-C_n-Au₂₅ (n = 5, 11)] を合成した。

金属ナノクラスターとは、数個から数百個の金属原子の集合体であり、構成原子数や配位子の種類に依存した構造や物性を示す。特に、微小金ナノクラスターは軌道準位の離散化により分子的挙動を示し、フェニルエタンチオレート修飾金 25 原子体 (Au₂₅) は 0.3 eV 程度の小さな一重項 - 三重項 (S-T) ギャップを持つ¹⁾。一方、テトラセン (Tc) はベンゼン環が 4 つ直線上に縮環したアセン分子であり、S-T ギャップが大きいことが特徴である。したがって、近接二分子間において一光子の吸収過程から複数の励起子を生成する一重項分裂が数多く報告されている²⁾。このように、S-T ギャップの大きな Tc と小さな Au₂₅ を組み合わせることで、一重項 - 一重項間のエネルギー移動 (S-S EnT) だけでなく、三重項 - 三重項エネルギー移動 (T-T EnT) が期待される。特に、有機分子修飾 Au₂₅ の報告例³⁾ではいずれも一重項間の光物理過程であり、有機分子と金属ナノクラスターの三重項間での光物理過程は観測されていない。そこで、本研究では上記概念に基づき、異なるアルキル鎖で介した Tc 修飾 Au₂₅ 二分子連結体 [Tc-C_n-Au₂₅ (n = 5, 11)] を合成した。

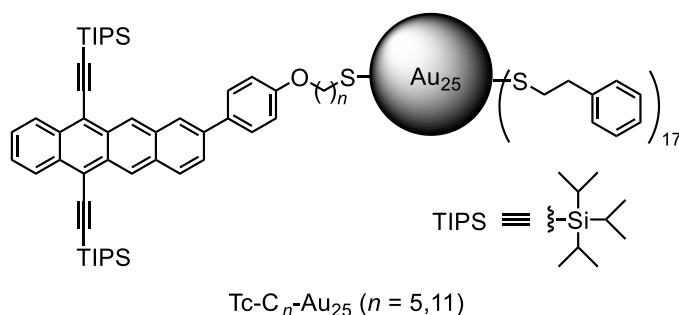


Figure 1. Tc-C_n-Au₂₅ 二分子連結体の化学構造

関連文献³⁾に従って Tc 修飾アルカンチオールを合成し、配位子交換反応によって目的とする Tc-C_n-Au₂₅ を合成した (Figure 1)。Tc-C₅-Au₂₅ では、Tc 由来の蛍光が大幅に消光し、Tc から Au₂₅ への S-S EnT の進行が示唆された。

1) Zhou, M.; Song, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1514.

2) Nakamura, S.; Kobori, Y.; Hasobe, T. et al. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 18287.

3) Saegusa, T.; Kobori, Y.; Hasobe, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14720.