

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ッション分子の開発

(阪府大院工¹・阪府大 RIMED²・神戸大分子フォト³) ○長岡 朋希¹・松井 康哲^{1,2}・
 婦木 正明³・大垣 拓也^{1,2}・太田 英輔^{1,2}・小堀 康博³・池田 浩^{1,2}

Development of a Cross-conjugated Singlet Fission Molecule with High Triplet Energy
 (¹Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, ²RIMED, Osaka Prefecture
 University, ³MPRC, Kobe University) ○Tomoki Nagaoka,¹ Yasunori Matsui,^{1,2}
 Masaaki Fuki,³ Takuya Ogaki,^{1,2} Eisuke Ohta,^{1,2} Yasuhiro Kobori,³ Hiroshi Ikeda^{1,2}

Singlet fission (SF) is a phenomenon in which two excited triplet species are formed by interactions between an excited singlet and a ground singlet species. Conventional SF molecules, such as the diketopyrrolopyrrole derivative¹ (DPP, Fig. 1), have limited application because of their low E_T (excited triplet energy) values. In this work, we newly synthesized diphenylpentaledione (DPPD, Fig. 1), a carbon analogue of DPP, and investigated its SF behavior. Analyses of absorption and fluorescence spectra (Fig. 2) revealed that DPPD satisfies an SF energy requirement² ($E_S \geq 2E_T$, E_S is an excited singlet energy) and that its E_T is higher than that of DPP. Delayed fluorescence typical of SF materials was observed in DPPD crystals (Fig. 3), though the formation of correlated triplet pairs in a quintet state, which are considered as SF intermediates, was not confirmed by time-resolved ESR analyses.

Keywords : Singlet Fission; Triplet species; Triplet-Triplet Annihilation; Time-Resolved Spectroscopy

シングレットフィッション (SF) とは励起一重項種と基底一重項種の相互作用により二つの励起三重項種が生成する現象である。既存の SF 材料であるジケトピロピロール (DPP, Fig. 1) の励起三重項準位 E_T は低く、その励起エネルギーの利用には限りがある。そこで本研究では、DPP の炭素類縁体であるジフェニルペンタレンジオン (DPPD, Fig. 1) を新たに合成し、SF の挙動について調べた。吸収および蛍光スペクトル (Fig. 2) の測定により、DPPD は SF に必要なエネルギー条件² ($E_S \geq 2E_T$, E_S は励起一重項準位) を満たし、DPP よりも高い E_T を有することがわかった。DPPD の結晶において、SF 中間体とされる五重項状態の三重項対の生成は時間分解 ESR では確認できなかったが、SF 材料に典型的な遅延蛍光 (Fig. 3) を観測することができた。

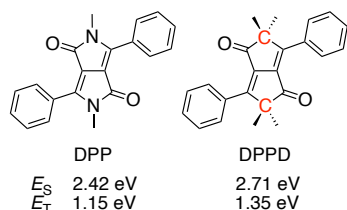


Fig. 1. Structures of DPP and DPPD, and their E_S and E_T values estimated with TD-DFT calculations (B3LYP/6-31G**).

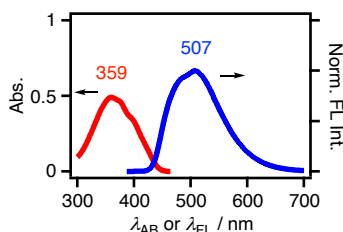


Fig. 2. UV-vis absorption and fluorescence spectra of DPPD in CH_2Cl_2 (2×10^{-5} M).

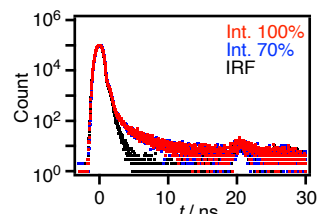


Fig. 3. Excitation intensity dependence of FL decay of DPPD crystals. (IRF: Instrument Response Function).

1) Hartnett, P. E.; Wasielewski, M. R. *et. al. J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 1357–1366.

2) Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.