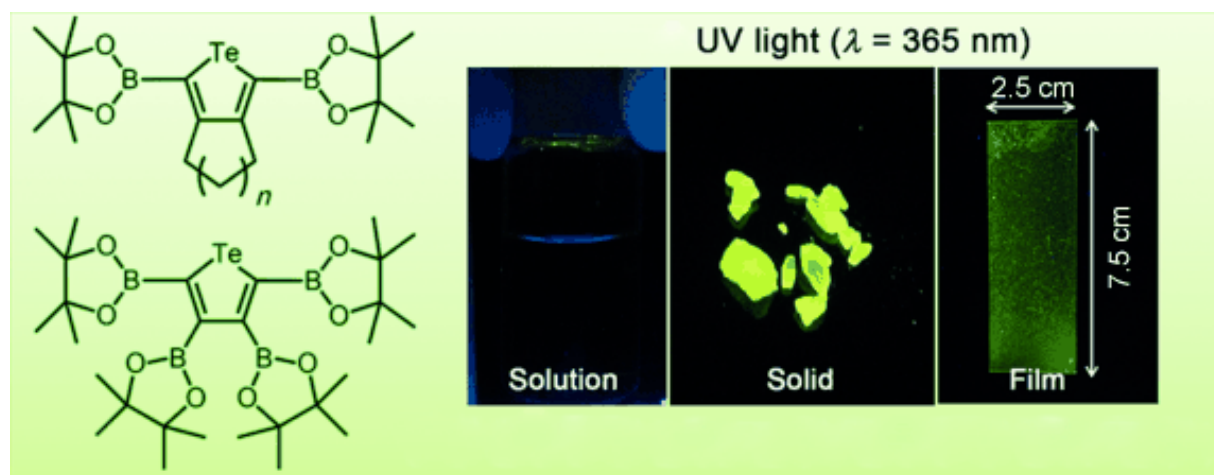


最先端有機元素化学②：最新論文からのトピックス

He, G.; Torres Delgado, W.; Schatz, D. J.; Merten, C.; Mohammadpour, A.; Mayr, L.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Brown, A.; Shankar, K.; Rivard, E. "Coaxing Solid-State **Phosphorescence** from Tellurophenes" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4587.



The synthesis of the first examples of tellurophenes exhibiting phosphorescence in the solid state and under ambient conditions (room temperature and in air) is reported. Each of these main-group-element-based emitters feature pinacolboronates (BPin) as ring-appended side groups. The nature of the luminescence observed was also investigated using computational methods.

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- Teを含んだ5員環化合物テルロフェンのホウ素置換体はUV照射下、固体で黄色のリン光発光する
- 溶液状態ではほとんど発光せず、フィルムでは発光する

Abstractから読み取れること

- テルロフェンからのリン光発光は初めて
- 固体での発光は室温空气中で起こる
- 発光挙動について計算化学で解析を行っている



Prof. Karthik Shankar
@University of Alberta
Ph.D. 2009



Prof. Eric Rivard
@University of Alberta
Ph.D. 2004

有機元素化学特論
第13回 2015.1.8

Introduction 1: リン光発光・凝集誘起発光の序論

Ref 1a: Ir(ppy)₃錯体を用いたリン光発光EL素子の報告

Ref 1b: 三重項発光材料としての錯体化合物に関する総説

Ref 1c: Ir錯体からのリン光発光の量子収率に対する配位子の効果についての総説

Ref 1d: 有機化合物の固体からのリン光発光の報告

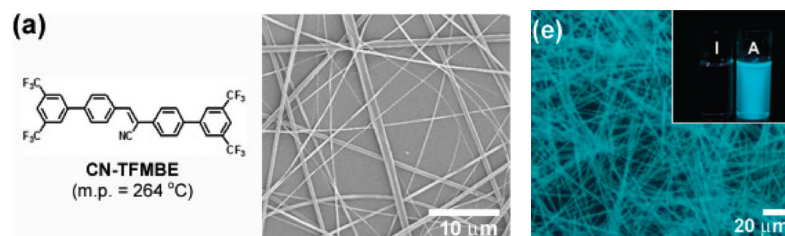
Ref 1e: フルオレン誘導体溶液からのリン光発光の報告

Ref 1f: ジチエノビスモール溶液からのリン光発光の報告

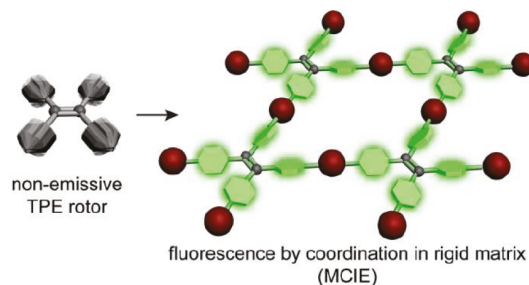
Ref 2: 凝集による固体状態での消光についての書籍(入手不可)

Ref 3a-c: 高濃度溶液中や固体中での凝集誘起発光についての総説

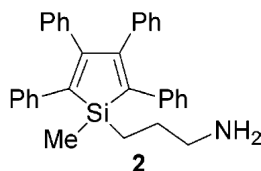
Ref 4a:



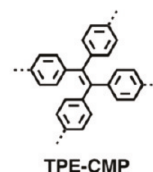
Ref 4b:



Ref 4c:

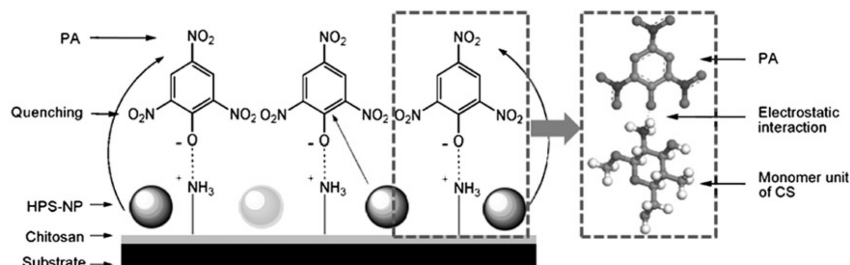


Ref 4d:

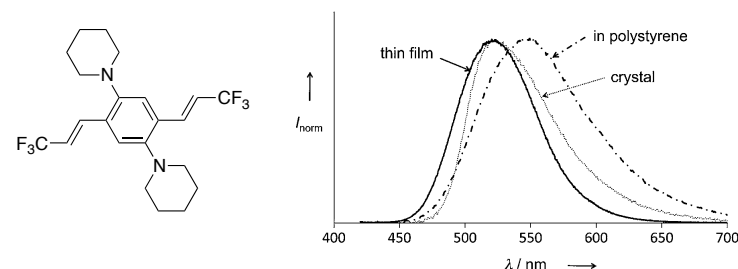


Introduction 2: 凝集誘起発光・テルロフェン共役系

Ref 4e:

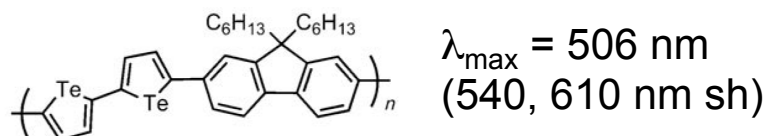


Ref 4f:

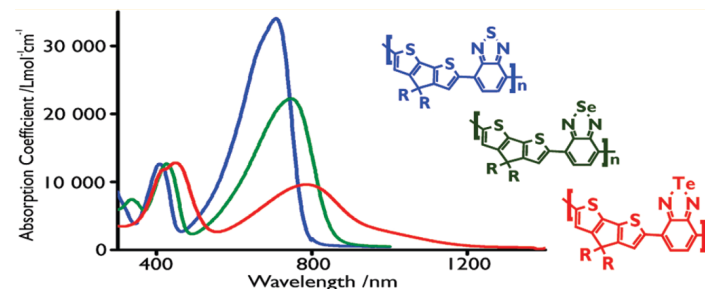


Ref 5: テルロフェン共役ポリマーの物性に関する総説

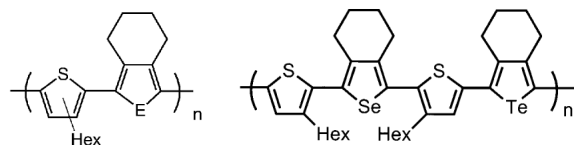
Ref 6a: ビテルロフェンポリマーの合成



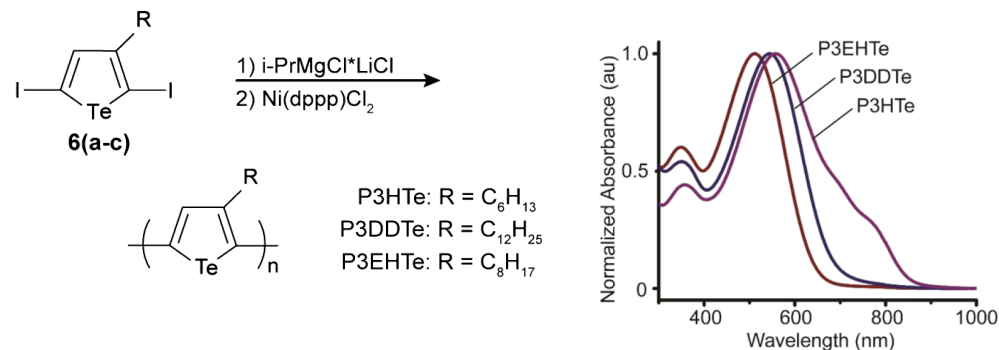
Ref 6b: ベンゾテルラジアゾール含有ポリマー



Ref 6c: 混合カルコゲノフェンポリマー

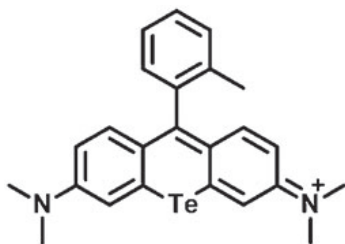


Ref 6d: テルロフェン単独重合体

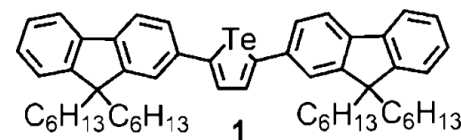


Introduction 3: テルロフェンは光りにくい

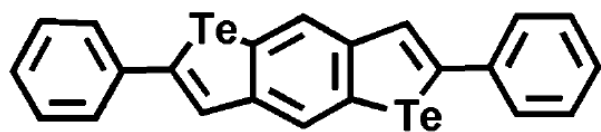
Ref 7a:



Ref 7b:



Ref 8:

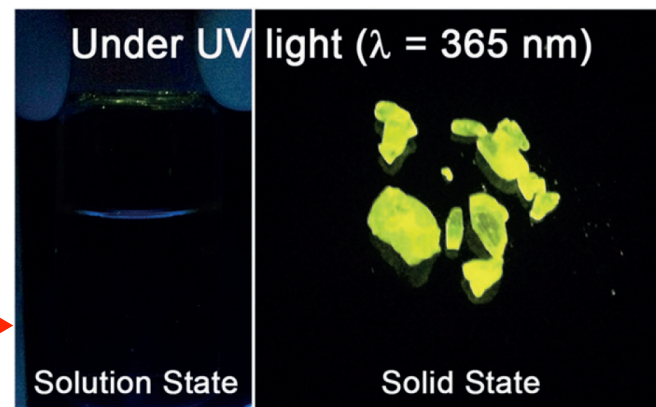
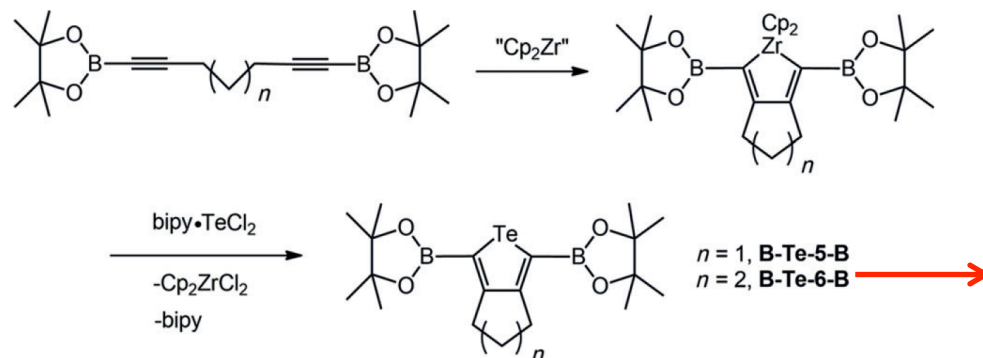


DPh-BDTTe

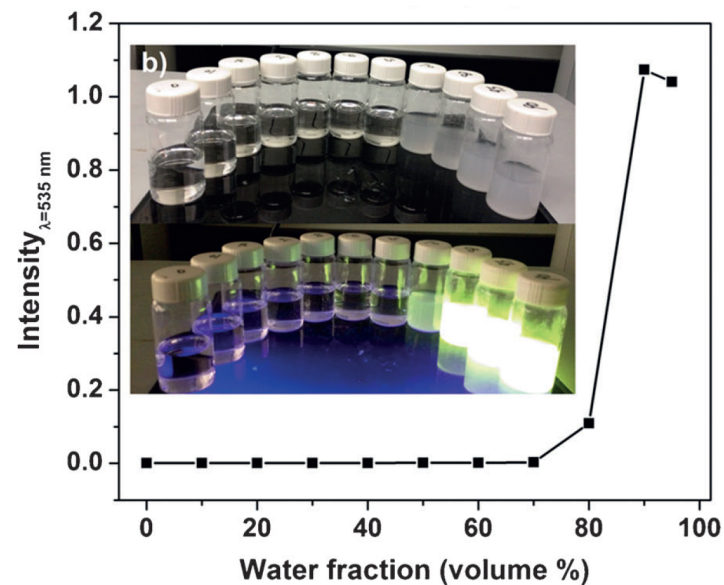
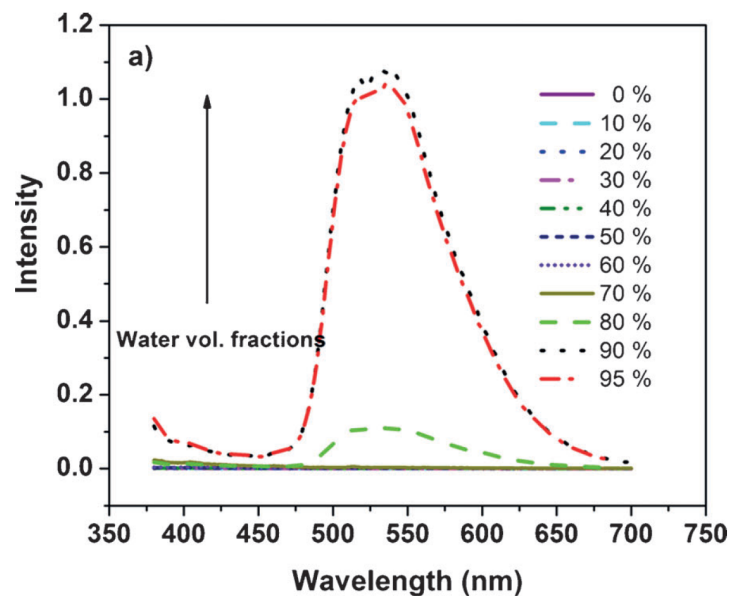
この論文を読む上での鍵
→

This Work 1: ジボリルテルロフェンの合成と発光

Synthesis of cycloalkane-fused tellurophene

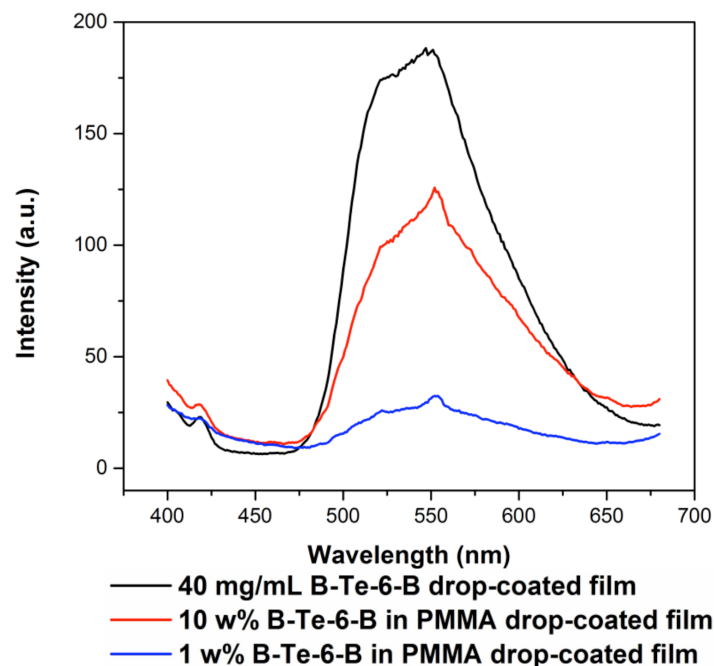


合成したテルロフェンの発光挙動

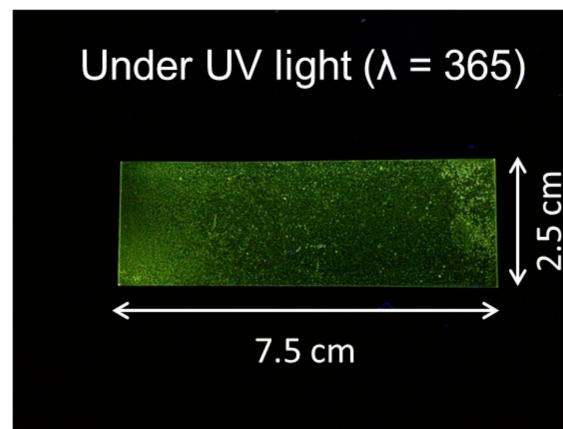


This Work 2: ジボリルテルロフェンのリン光発光

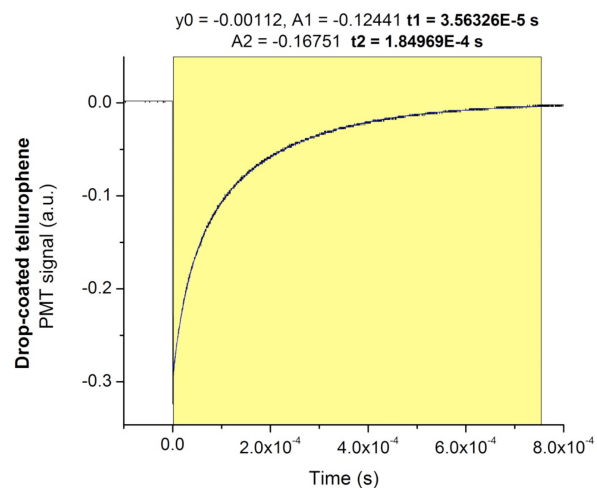
合成したテルロフェンの固体中での発光挙動



テルロフェンのみからなるフィルムの発光挙動



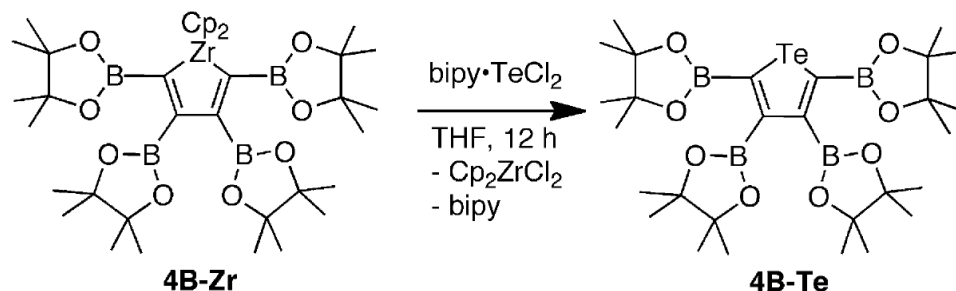
発光の時間経過から半減期を算出(2成分系)



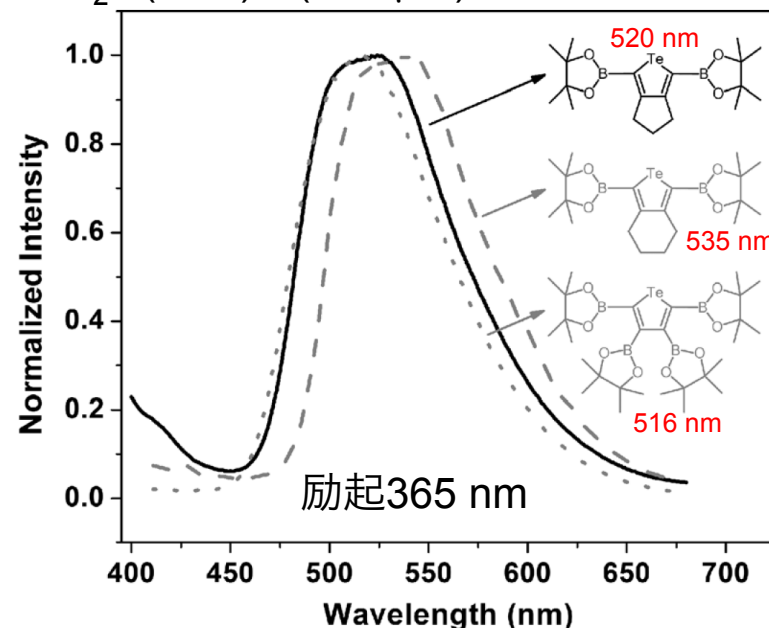
Number of components	2
Lifetime of component 1	$184.97 \pm 0.55 \text{ } \mu\text{s}$
Weight of component 1	57 %
Lifetime of component 2	$35.63 \pm 0.19 \text{ } \mu\text{s}$
Weight of component 2	43 %
Weighted mean lifetime ($\frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}$)	166.02 μs
Reduced Chi-Square	1.24×10^{-6}

This Work 3: テトラボリル体・発光の起源？

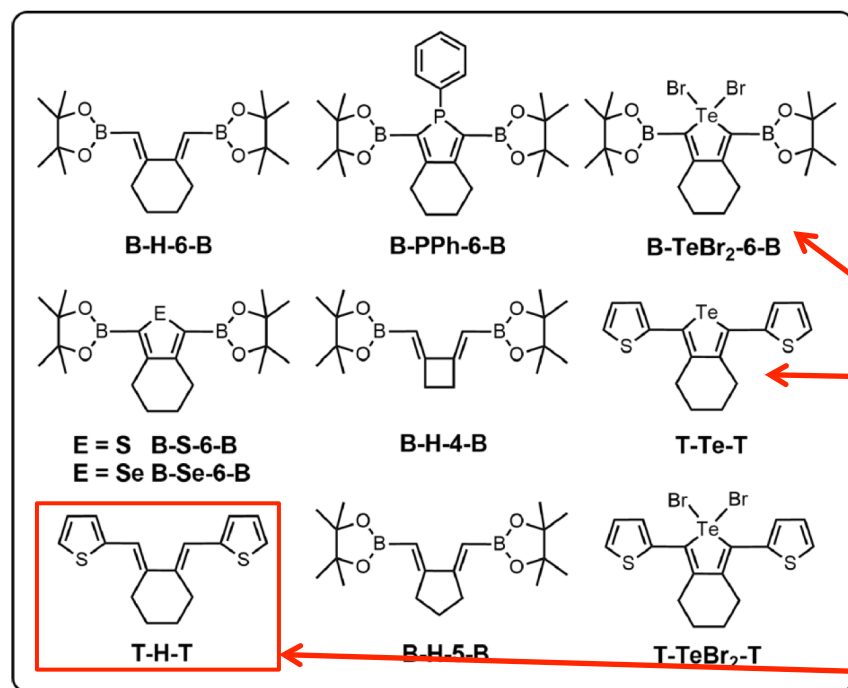
テトラボリルテルロフェンの合成



THF/H₂O(5/95)中(600 μM)でのPLスペクトル



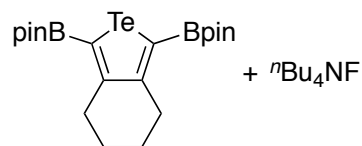
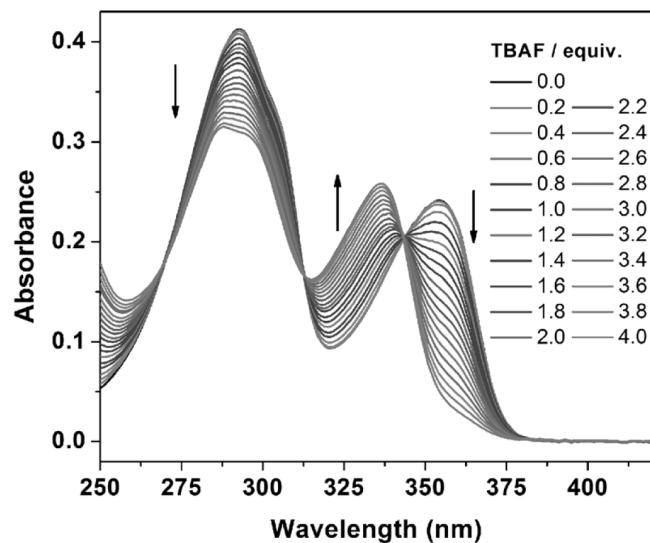
類似骨格との対比＝凝集誘起発光の原因解明



凝集誘起発光は置換基の回転が束縛されているから？
ほぼ全てが固体および凝集状態で発光しない

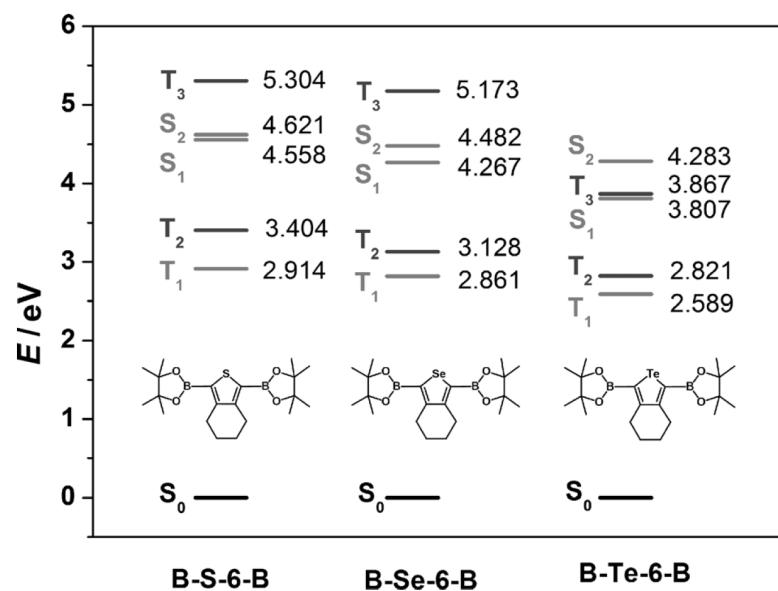
This Work 4: 発光の起源と応用

ジボリルテルロフェンへのフッ化物イオンの添加

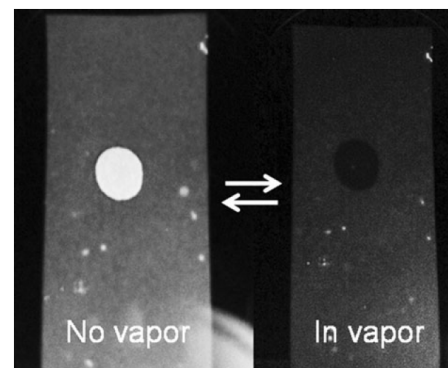


F⁻の会合定数は $3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ と算出された
2当量のF⁻が配位してsp³型に=
この際溶液中でも固体中でも発光は観測されず
=

TD-DFT法による励起エネルギーの計算



テルロフェンではS₁とT₃のエネルギー差がほとんど無い
=
=



Other Experiments and Next Approach

他の実験により何かわかるか？

次のアプローチはどうすべきか？ → そのために何を調べてみる？

一つの解答：同じ筆者らの続編 (置換基の位置の違いによる発光色の変化)

He, G.; Wiltshire, B. D.; Choi, P.; Savin, A.; Sun, S.; Mohammadpour, A.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Farsinezhad, S.; Brown, A.; Shankar, K.; Rivard, E., "Phosphorescence within benztellurophenes and color tunable tellurophenes under ambient conditions" *Chem. Commun.* **2015**, Advanced Article, doi: 10.1039/C4CC06529H

次週の宿題

Hadlington, T. J.; Hermann, M.; Frenking, G.; Jones, C., "Low Coordinate Germanium(II) and Tin(II) Hydride Complexes: Efficient Catalysts for the Hydroboration of Carbonyl Compounds" *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3028.