

有機ラジカルを用いたペンタセン誘導体の光に対する安定化とその機構

(阪市大院理¹・阪市大複合先端研²) ○清水 章皓¹・岸田 憲明¹・伊藤 亮孝¹・川中 優輔¹・
小澄 大輔²・橋本 秀樹^{1,2}・手木 芳男¹

Photoprotection of Pentacene Derivatives Using Organic Radical

(Osaka City University) ○Akihiro Shimizu, Noriaki Kishida, Akitaka Ito, Yusuke Kawanaka,
Daisuke Kosumi, Hideki Hashimoto, Yoshio Teki

1. 緒言

近年、有機分子の軽量性や柔軟性を活かした電子デバイスへの展開が期待され、その中でもペンタセンは高いキャリア移動度を示すことが知られている¹。このためペンタセンは有機半導体材料として有機電界効果トランジスタや有機薄膜トランジスタへの応用が期待されている。しかしながらペンタセンは極めて難溶解性であると同時に、酸素存在下では光照射によって容易に分解するためにデバイス化には煩雑な操作を要する。そのため、溶解度と光耐久性の向上は重要な研究課題となっており、これまでにペンタセンの活性な6および13位を化学的に修飾した誘導体が高い溶解性と安定性を示すことが報告されている²。本研究で我々は、置換基として有機ラジカルを6位に導入した新規ペンタセン誘導体 **PnPhOV** および **PnPhNN** が光に対して安定であり、溶解性が向上することを見出した³。さらに、これらの化合物の安定化機構について過渡吸収分光および時間分解 ESR 測定により検討した。

2. 実験

光に対する安定性を調べるために合成した各化合物 (図 1) を THF 中に溶解し、光路長 1 cm の石英セルを用いて、空気飽和条件下における室内光照射に伴う吸収スペクトルの時間変化を 0 分から 60 分まで測定した。各化合物のジクロロメタン溶液を光路長 2 mm の薄層石英セル中においてアルゴン脱気し、フェムト秒およびナノ秒時間分解の過渡吸収分光測定 (励起波長: 590 nm) を行った。また、それぞれのブチロニトリル溶液を凍結真空脱気して封管し、30 K における時間分解 ESR 測定を行った。

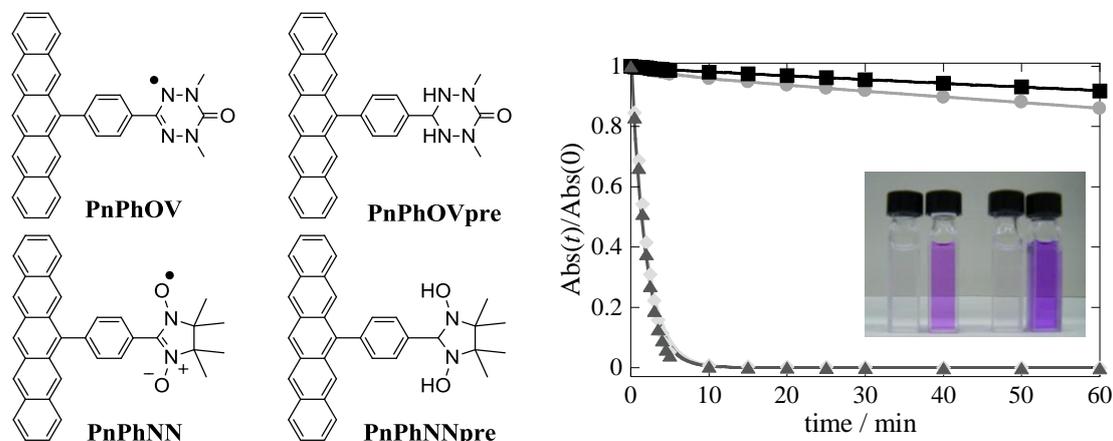


図 1. 合成した各化合物の分子構造と、それぞれの THF 溶液に対して光照射を行った際の極大波長 (~588 nm) における吸光度の時間変化。挿入図：光照射開始から 10 分後における溶液の様子 (左から **PnPhOVpre** (◆), **PnPhOV** (●), **PnPhNN** (▲), **PnPhNNpre** (■))。

3. 結果と考察

図1に示すように、不對電子スピンを持たない前駆体 **PnPhOVpre** および **PnPhNNpre** では光照射に伴ってペンタセン由来の吸収帯が消失し、本実験条件下における寿命はそれぞれ 2.0 分および 1.9 分だった。一方で、有機ラジカル分子 **PnPhOV** および **PnPhNN** においては光耐久性が大きく向上し、それぞれの前駆体と比較して 230 倍以上になった。

PnPhOV および **PnPhNN** において得られた光耐久性の機構を明らかにするために、フェムト秒およびナノ秒時間分解過渡吸収分光測定を行った。例として **PnPhOV** およびその前駆体である **PnPhOVpre** の励起直後から 400 ps までのフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトルを図2に示す。励起直後においてはいずれの化合物でも 450 nm 付近に極大を有する吸収帯が観測された。この吸収帯は **PnPhOVpre** では励起後 400 ps までほとんど変化しなかった。一方で **PnPhOV** では時間経過に伴って吸光度が減少し、同時に 510 nm 付近に極大を有する新たな吸収帯が出現した。450 nm および 510 nm の吸収帯は、これまでに報告されているペンタセン誘導体の励起一重項状態および励起三重項状態の過渡吸収⁴とそれぞれよく一致したことから、今回合成した化合物においても同様に帰属した。以上の結果は、ラジカル置換基をペンタセン骨格に導入したことによって励起状態における項間交差が促進されたことを示唆する。また、ナノ秒時間分解過渡吸収の測定により、生成した **PnPhOV** の励起三重項状態の寿命が **PnPhOVpre** のものと比較して短くなっていることがわかった。これらのペンタセン部位における励起三重項状態の生成は、時間分解 ESR 測定によりペンタセン部位の励起三重項状態と交換結合したラジカル部位の二重項状態で構成される励起四重項状態由来のスペクトルが得られたことから支持される。同様の挙動は **PnPhNN** においても観測されたことから、このようなラジカル付加による項間交差過程 (ペンタセン部位の励起一重項状態→励起三重項状態→基底一重項状態)の促進が新規ペンタセン誘導体の光に対する安定化に強く寄与していると考えられる。

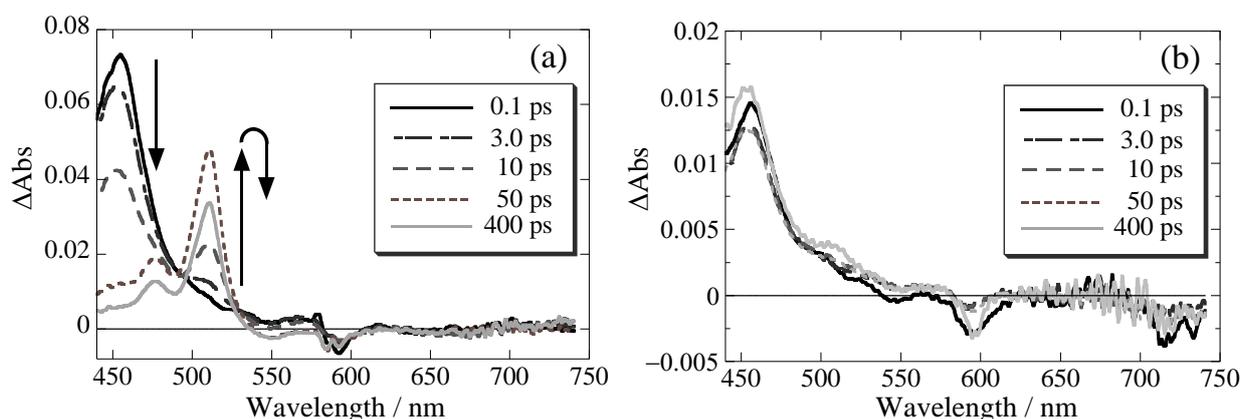


図2. ジクロロメタン中における **PnPhOV** (a) および **PnPhOVpre** (b) のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル。

参考文献

1. S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park, H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 162109.
2. J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452.
3. Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada, R. Tanaka, Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6643.
4. C. Ramanan, A. L. Smeigh, J. E. Anthony, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 386.