

## ニトロニルニトロキシドラジカル置換基を2つ有する ペンタセン誘導体の光化学およびスピン物性

(阪市大院・理) ○清水 章皓, 伊藤 亮孝, 手木 芳男

### Photochemical and Spin Properties of Pentacene Derivative Having Two Nitronyl Nitroxide Radical Substituents

(Osaka City University) ○Akihiro Shimizu, Akitaka Ito and Yoshio Teki

【序】ペンタセンやその誘導体は、固体状態における高いホール移動度から有機半導体材料としての利用が期待されている。しかしながら、ペンタセンは光励起一重項および三重項状態の両方において酸素と反応し、その骨格を容易に喪失する。我々はラジカル置換基を導入したペンタセン誘導体において、項間交差の増強により光励起されたペンタセン部位が超高速に励起一重項状態から励起三重項状態へ変遷し、さらにそこから高速に基底状態へ失活する事によって高い光耐久性を示すことを明らかにしてきた [1]。このような安定化の手法はこれまでに報告されておらず、更なる系統的な知見の獲得は重要である。そこで本研究では更なる光耐久性の向上を目的として、ニトロニルニトロキシドラジカル置換基を2つ有するペンタセン誘導体 **1a** を設計・合成し、その光化学およびスピン物性について明らかにした。

【実験】凍結真空脱気法により脱酸素したトルエン溶液において ESR 測定を行った。また、ラジカル置換基間の相互作用を明らかにするために固体 (粉末) における磁化率および ESR の温度変化を測定した。次に、光に対する耐久性を調べるために、試料の THF 溶液に対して CW He-Ne レーザー (543.5 nm) を垂直に照射し、吸光度の変化をリアルタイムかつ定量的に測定した。比較対象として、**1a** と同時に得られたニトロニルニトロキシドラジカル置換基を1つ有するペンタセン誘導体 **1b** についても同様の測定を行った。

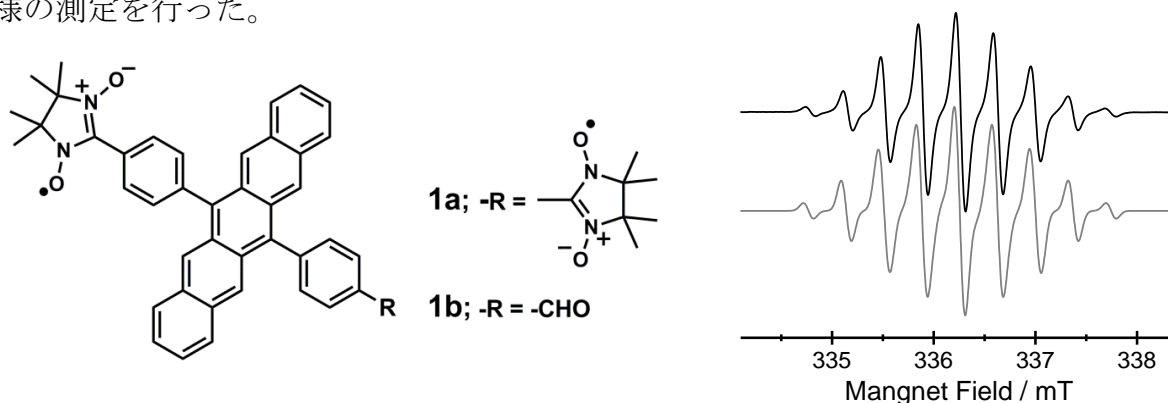


図 1. ペンタセン-ラジカル誘導体の分子構造および **1a** の ESR スペクトル (黒色: 実測, 灰色: シミュレーション).

【結果と考察】図 1 に示すように、**1a** の ESR スペクトルには 9 本の超微細分裂が観測された。電子のゼーマン相互作用、電子スピンと核スピンの超微細相互作用に加えて、スピン間の交換相互作用を考慮したスピンハミルトニアン；

$$\mathcal{H} = g_1\beta_e\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}_1 + \sum_j a_{j(N)}\cdot\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{I}_1 + g_2\beta_e\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}_2 + \sum_k a_{k(N)}\cdot\mathbf{S}_2\cdot\mathbf{I}_2 - 2J\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2$$

により解析したところ、等価な 2 つのラジカル置換基間に  $|J| \geq 2.5 \times 10^8$  Hz の交換相互作用がみられた。また、磁化率および温度変化の ESR 測定からラジカル置換基間に働いている交換相互作用は反強磁性的であることが明らかになった。

無置換のペンタセンではレーザー光の照射と共にペンタセンの  $\pi\pi^*$  吸収が 10 分程度でほぼ完全に消失した。一方、**1a** および **1b** の吸収スペクトルは、その時間スケールではほとんど変化せずに 3 日間かけてペンタセン部位の  $\pi\pi^*$  吸収が徐々に消失した。したがって、ラジカル置換基の存在によってペンタセン部位の非常に高い光耐久性が達成された。図 2 にレーザー光の波長である 543.5 nm における吸光度をレーザー照射時間に対するプロットを示す。無置換のペンタセン (黒色) では吸光度が速やかに減衰したのに対して、**1b** (青色) では吸光度の減衰は著しく遅くなり、**1a** (赤色) ではさらに遅くなった。また、**1a** は、**1b** および代表的な安定ペンタセン誘導体である 6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン (TIPS-Pn) と比較しても高い光耐久性を示した。各化合物の光励起に伴う分解反応の速度定数を求めたところ、**1a** および **1b** の分解速度定数は、それぞれ無置換のペンタセンの 4400 倍、1700 倍小さいことがわかった。また、Pn の蛍光 ( $\Phi_f = 0.13(\pm 0.02)$ ) に対して、**1a** の蛍光 ( $\Phi_f < 0.0004$ ) は大きく消失した。このような蛍光の消失は Pn 部位の励起一重項状態が速やかに失活していることに由来すると考えられる。以上の効果により、**1a** におけるペンタセン部位の励起一重項状態は酸素と反応する間もなく、基底状態へと失活し、その結果として非常に高い光耐久性が得られたと考えられる [2]。

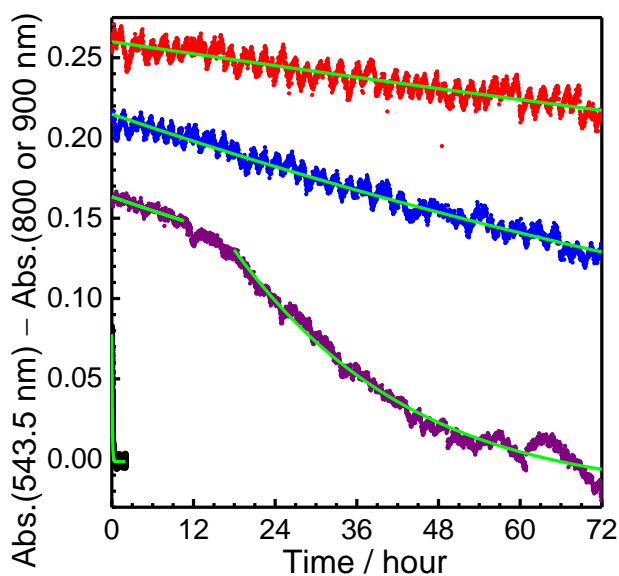


図 2. レーザー光照射に伴う各化合物の吸光度の時間変化 (赤; **1a**, 青; **1b**, 紫; TIPS-Pn, 黒; 無置換のペンタセン). 緑の曲線; Lambert-Beer 式から光励起に伴う分解反応を考慮した解析.

#### 【参考文献】

- [1] Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada, R. Tanaka and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6643–6647.; A. Ito, A. Shimizu, N. Kishida, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6715–6719.  
 [2] A. Shimizu, A. Ito and Y. Teki, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 2889–2892.