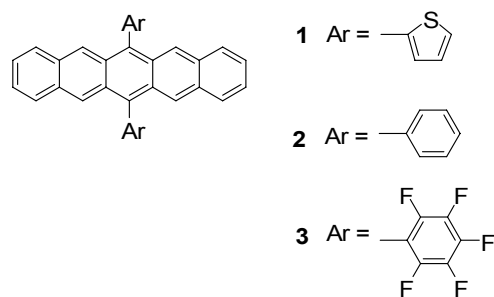


## 2P019

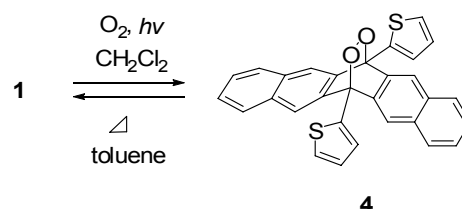
### 6,13-ジチエニルペンタセンの光酸素付加-熱分解反応の調査

(名工大院工<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) ○樋江井貴雄<sup>1</sup>, 小野克彦<sup>1</sup>, 戸村正章<sup>2</sup>, 齋藤勝裕<sup>1</sup>

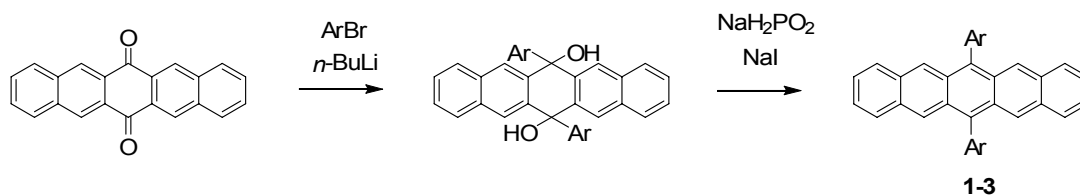
ペンタセンは有機電界効果トランジスタ (OFET)において良好な p 型特性を示すことから、有機半導体材料として注目されている。しかし溶解性や安定性に課題があり、その誘導体の合成研究が活発に行われている。この中でペンタセンの Diels-Alder 付加体を用いた研究が行われた。これは、OFET 作製プロセスの中で、前駆体の付加体を熱分解してペンタセン薄膜を形成するものである。これにより、ペンタセン単独では不可能であった溶液プロセスが可能になった。我々は、化合物 **1-3** の合成研究を行ったところ (Scheme 1)、化合物 **1** と **2** が大気中で酸素分子と光反応を行い、酸素付加体を形成することを確認した。特に付加体 **4** を溶液中で加熱するとペンタセン **1** を与えることを見出した (Scheme 2)。化合物 **1** の OFET 特性が C. Nichkoll らによって調査され、高い移動度 ( $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) が最近報告された。このため、固体状態で付加体 **4** からペンタセン **1** への変換が可能になれば、環境に調和した OFET 作製プロセスが可能になると考えられる。そこで、ペンタセン **1** の光酸素付加反応および付加体 **4** の熱分解反応について詳細に調査したので、その結果を報告する。



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

化合物 **1-3** の合成は Scheme 3 に示すように行った。6,13-ペンタセンキノンとアリールリチウム試薬との反応から、対応するジアリールペンタセンジオールを得た (収率 48–80%)。続く還元反応によりペンタセン **1-3** を合成した (収率 47–69%)。得られた固体は昇華精製 ( $320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3} \text{ Torr}$ ) により、青色あるいは紫色結晶として単離した (**1,3** : mp  $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , **2** : mp  $292\text{--}293 \text{ }^\circ\text{C}$ )。これらはクロロホルムやジクロロメタンに可溶であった。ジクロロメタン溶液中での CV 測定により、可逆な酸

化波および還元波を観測した。それぞれの酸化電位は 0.31 V (1), 0.23 V (2), 0.58 V (3) であり、還元電位は -1.72 V (1), -1.85 V (2), -1.53 V (3) であった。化合物 3 の酸化電位と還元電位は 1 と 2 の値と比べて高く、ペンタフルオロフェニル基の電子吸引効果によるものと考えられる。またジクロロメタン溶液中での UV-vis スペクトルでは、ペンタセン骨格に由来する吸収帯が 450–650 nm の波長領域に観測された。吸収極大値は、それぞれ 605, 560, 521 nm (1), 600, 555, 517 nm (2), 565, 550, 512 nm (3) であった。化合物 1 の吸収極大値は 2 や 3 の値と比べて長波長シフトしており、チエニル基の  $\pi$  電子系の影響と考えられる。

化合物 1 と 2 の溶液は、大気中で光が存在すると徐々に退色が進行し、特徴的な青色から無色になった。この退色は  $10^{-5}$  M 濃度では約 20 分で終了した。Figure 1 に化合物 1 の UV-vis スペクトル経時変化を示した。このスペクトルの減衰は一次速度式に従い、速度定数  $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (1) と  $2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (2) が得られた。化合物 3 では退色速度が遅く、溶液中でも比較的安定に存在することが明らかになった。

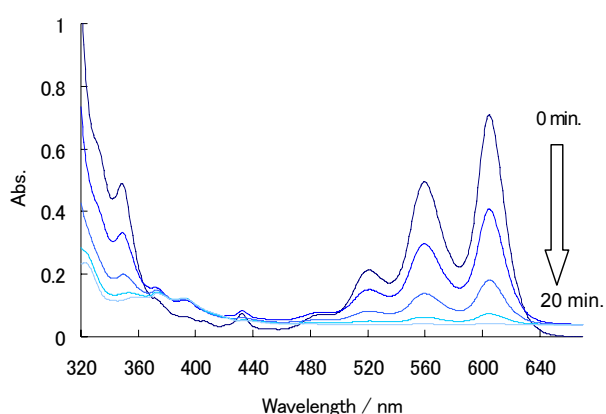


Figure 1. 化合物1のUV-visスペクトル経時変化

化合物 1 の退色時に生成した化合物は、 $^1\text{H}$  NMR および X 線結晶構造解析により酸素付加体 4 であることが明らかになった。Figure 2 に化合物 4 の分子構造を示した。チエニル基の硫黄原子と架橋酸素原子の分子内  $\text{S}\cdots\text{O}$  接触が観測され、その距離は 2.72 Å と 2.78 Å であった。これらの値は van der Waals 半径の和 (3.32 Å) よりも小さく、分子内に強い相互作用を有することが分かった。化合物 4 をトルエン中で加熱すると溶液の色が青色に変化し、ペンタセン 1 が再生したことが示唆された。また UV-vis スペクトルにおいてペンタセン骨格に由来する吸収帯を観測した。この結果から、溶液中では酸素付加体はペンタセンに変換することが可能であることが明らかになった。そこで固体状態で酸素脱離反応を検討した。融点測定では 130 °C でサンプルが青みを帯びたものの、180 °C で黒くなり分解した。TGA では、188 °C で 2.7 % の重量減少が観測されたものの、酸素分子が脱離する理論値 (6.8 %) より低かった。この結果から、固体状態の酸素付加体 4 は分子内に強い相互作用をもつために、別の反応が進行したと考えられる。これらについて現在さらに調査を進めている。

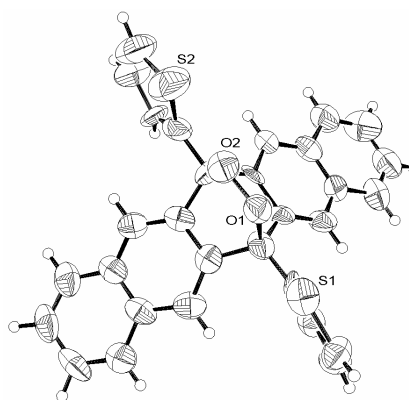


Figure 2. 化合物 4 の ORTEP 図