

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 28 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K19062

研究課題名(和文) ラジカルを利用した純有機系フェムト秒系間交差の実現と超高速失活機構の解明

研究課題名(英文) Realization of ultra-fast (fs) intersystem crossing of purely organic systems utilizing pai-radical substituent and elucidation of the mechanism

研究代表者

手木 芳男 (TEKI, YOSHIO)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00180068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、光に対して不安定な物質を基底状態の電子状態を改変することなく著しく安定化させる一般的手法の確立を目的として、平面性を高めて強く共役させた新規なペンタセン安定ラジカル連結系を合成し、それらのラジカル系の超高速励起状態ダイナミクスを明らかにした。その結果、これらの系では、重原子を含まない純有機系であるにも関わらずサブピコ秒程度で起こる系間交差と、それに続く基底状態への超高速失活が実現できた。これにより、著しく高い光耐久性を有する純有機半導体の設計指針の確立ができた。純有機系でのフェムト秒領域での系間交差は、有機物質の励起状態ダイナミクスの常識を転換する可能性を秘めた成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペンタセンは有機半導体の代表的な物質である。ペンタセン骨格とラジカル部位とを強く共役させることにより、光耐久性の著しく高いペンタセン誘導体の代表格として知られているTIPS-ペンタセンを遥かに凌駕する光耐久性が実現できた点は、この種的手法を用いて光に不安定な物質を著しく安定化できる手法を示した点になり、その社会的意義は高い。また、重原子を含まない純有機化合物で、サブピコ秒程度(フェムト秒領域)で起こる系間交差を実現できることを示した点は、学術的意義が高いと判断される。

研究成果の概要(英文)：To establish the method to stabilize the unstable materials for the visible light without major modification of the electronic structures, we synthesized novel pentacene derivatives with both -radical- and TIPS-substituents and their excited-state dynamics were evaluated. The pentacene-radical-linked systems showed a remarkable improvement in photochemical stability, which was more one-hundred times higher than that of 6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl pentacene, which is a famous commercially available photostable pentacene derivative. Transient absorption spectroscopy showed that this remarkable photostability is due to the ultrafast intersystem crossing induced by effective  $\pi$ -conjugation between the radical substituent and pentacene moiety. The realization of the ultrafast intersystem crossing occurred within sub-pico second in the purely organic systems is the result with a potential to change the common sense of the excited-state dynamics of the organic materials.

研究分野：スピン科学、物理化学

キーワード：ラジカル 超高速系間交差 ペンタセン 共役 増強系間交差 光耐久性 有機半導体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

重原子を含まない有機分子は、スピン-軌道相互作用が小さく系間交差の速度は一般にナノ秒領域である。しかし、ラジカルと光励起部位の間で電子スピン交換が起こる場合には、分子全体のスピン状態を変えずに、光励起部位のスピン状態を一重項 ( $S=0$ ) から三重項 ( $S=1$ ) に移す高速の系間交差が期待できる。さらに、我々は、光励起部位に安定ラジカルを共役で付加する事により、安定ラジカル部位のスピン-軌道相互作用を借りて励起高スピン状態が生成する事を時間分解 ESR 測定で実証してきた。このラジカル付加により引き起こされる系間交差は、先のものとは異なりスピン-軌道相互作用が関与するため分子全体のスピン状態の変化を伴ってよい。これらの増強系間交差機構は、光励起部位とラジカル間の交換相互作用が大きい程、その効果は大きい事が期待される。最近、我々は、可視光の下で容易に酸素と反応するペンタセンに安定ラジカルを、交換相互作用が大きいと期待される共役で付加する事によりその光耐久性が著しく (1000 倍以上) 増大する現象を見出した。室温溶液中で、フェムト秒超高速過渡吸収分光を行ったところ、ペンタセン部位が超高速に一重項状態から三重項状態へと移行し、さらに一重項基底状態へ超高速に失活している事が明らかになった。この際、特に注目しているのは、ペンタセン部位の基底状態の電子状態は変わっていない点と、ペンタセン自体や前駆体の蛍光失活より 10 倍程度高速で基底状態への失活が起こっていた点である。しかし、基底状態への失活は、ペンタセン部位の LUMO から HOMO への電子遷移が起こる必要があり、上記のどちらの機構でも蛍光失活より 10 倍程度高速な基底状態への失活を説明できない。以上の我々の最近の研究で得られた学術的課題の解明と、ラジカルを増強系間交差機構の更なる解明に基づく純有機系におけるフェムト秒領域の系間交差の達成を目的として、今回の研究を実施した。

### 2. 研究の目的

本課題は、光に対して不安定な物質を基底状態の電子状態を改変することなく著しく安定化させる一般的手法の確立を目的として、ラジカル系の超高速励起状態ダイナミクス現象の分子内交換相互作用とトポロジー依存性の解明を行い、その知見を基に、これまで報告されていない純有機系におけるフェムト秒領域の系間交差と、それに続く基底状態への超高速失活の実現に挑戦する。ラジカル付加という新奇な手法により、従来から行われてきた光耐久性の向上方法を遙かに凌駕する光耐久性を有する純有機半導体の設計指針を確立する。

### 3. 研究の方法

本課題では、以下の 3 課題を設定して研究を遂行した。

( ) 交換相互作用とラジカル系の超高速励起状態ダイナミクスの関係解明

( ) ラジカル付加による基底状態への超高速失活現象のトポロジー依存性の解明

( ) 純有機系におけるフェムト秒領域の系間交差と超高速失活の実現

実験方法としては、アントラセンやペンタセンに安定ラジカルを付加したラジカル試料を合成し、電子スピン共鳴 (ESR) や吸収スペクトルによりラジカル種の同定と純度確認を行った後、光耐久性の評価を光照射時間に伴う吸収スペクトルの変化を追跡する事により実施し、超高速過渡吸収分光により励起状態ダイナミクスの解明を実施した。また、励起高スピン状態の電子状態を明らかにする目的で時間分解 ESR 測定も試みた。

### 4. 研究成果

(1) 新規なラジカル誘導体の合成と単離

アントラセン骨格等の光励起部位とラジカル部位間のスピン連結部位としてエチニル基を導入する事により分子全体の平面性を高めた系、( ) 分子全体の平面性を高めたペンタセン - ラジカル系、( ) ラジカル種を変えた系の 3 種類の系の合成を試みた。具体的に合成を試みた分子を図 1 に示した。厳密に言うとは、この課題が採択される前に合成を終了しており、アントラセン部位の励起一重項状態 ( $^1An^*$ ) から励起三重項状態 ( $^3An^*$ ) への系間交差がエチニル基を挟んで Phenylverdazyl ラジカルを連結する事により、より高速になるという予備的なデータを得ていた (未発表)。そこでペンタセン骨格 (Pn) に対してフェニル基を挟んでパラ位 (p) に位置するラジカル種を tertiary butyl nitroxide ラジカルに変えて、よりアセン部位 (アントラセン、ペンタセン) との共役相互

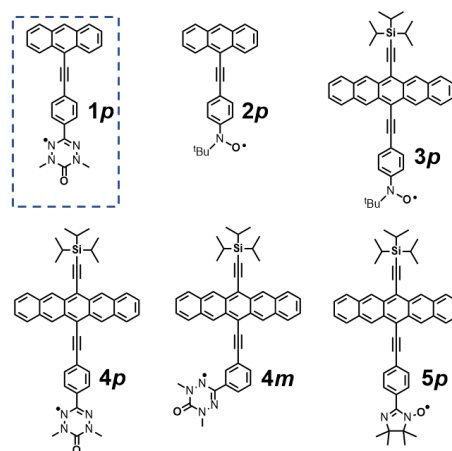


図 1 今回研究対象としたアセン - 安定ラジカル連結系

作用を強めた系を設計し、合成を試みたが tertiary butyl nitroxide ラジカル系の  $2p$  と  $3p$  に関しては、合成の最終段階の前駆体の酸化による目的物のラジカル生成までは確認できたが、最終的に単離に至らなかった。それ以外の分子に関しては単離・精製に成功し、光耐久性の測定を実施して学会等で報告した後 [1-10] 学術論文として発表した[11]。  $5p$  に関しては、  $4p$  の予備的な光耐久性の結果と合わせて学会発表し[1-4]、  $4p$  を中心に公開特許申請した [5] この光耐久性に関しては、後ほどより高純度の試料を用いて測定しなおしたところ、より高い光耐久性が確認できた。さらに、軌道のネットワーク（トポロジー）が異なる系による励起状態スピン制御を利用したラジカル材料のエレクトロニクス素子への展開研究[基盤研究(B)（課題番号 20H02715）]の一環として進めていた  $4m$  の合成と単離に成功したので[6]、それと合わせて、一連のペンタセン-安定ラジカル連結系の光耐久性を測定した。それと並行して、本研究の主たる課題である交換相互作用とラジカルの超高速励起状態ダイナミクスとの関係解明と、純有機系におけるフェムト秒領域の系間交差と超高速失活の実現に取り組んだ。軌道のネットワーク（トポロジー）が異なる系による光耐久性の違いの評価とそれらの電界効果トランジスタ性能の評価等は、主として基盤研究(B)（課題番号 20H02715）の研究成果であるので、以下では、これらの系の励起状態ダイナミクスの研究成果に焦点を絞って記載する。

## (2) ラジカル付加による超高速失活現象の解明と純有機系におけるフェムト秒領域の系間交差の実現

(1) で示したように、トポロジーの異なるペンタセンラジカル連結系の合成と、単離に成功し、  $4m$  および  $4p$  は、光に安定なペンタセン誘導体の代表格である TIPS-ペンタセンやこれまで報告されているペンタセンラジカル連結系に比べて著しい光耐久性の向上が見られたので、本研究の主たる課題である( )及び( )の解明と( )の実証に向けて、フェムト秒パルスレーザーを用いた超高速過渡吸収測定、時間分解 ESR 測定等を実施した[7,10]。  $4m$  および  $4p$  の超高速過渡吸収測定の結果を図 2 に示す。また、過渡吸収スペクトルの時間変化の解析から求めた、各分子の励起状態の寿命を表 1 にまとめて示した。表 1 に示したように、ペンタセンラジカル連結系の  $4m$  および  $4p$  は、それらの前駆体や TIPS-ペンタセンと比較して、ペンタセン部位の励起一重項状態 ( $^1Pn^*$ ) が励起三重項状態 ( $^3Pn^*$ )

に系間交差する速度が  $10^4$  倍以上 ( $4p$  では  $10^5$  倍近く) も超高速になっていることが明らかになった。その時間スケールはサブピコ秒にまで達しており、本研究の主要な目的の 1 つである「(3) 純有機系におけるフェムト秒領域の系間交差と超高速失活の実現」が達成された。一方、それらの前駆体(酸化反応でラジカルにする前の化合物)は、TIPS-ペンタセンと同程度の時間スケール(ナノ秒領域)で  $^1Pn^*$  から  $^3Pn^*$  に系間交差していることも明らかになった[8,11]。これにより、主要な目的の 1 つである「(3) 純有機系におけるフェムト秒領域の系間交差と超高速失活の実現」が達成された。さらに、興味深いことに図 2 (a)右図の 497 nm 及び(b)右図の 501 nm の波長での過渡吸収強度の時間変化では、 $^3Pn^*$  に由来する過渡吸収の信号強度が、 $^1Pn^*$  の過渡吸収の減衰に遅れて立ち上がっており、  $4m$

および  $4p$  では、図 3 に示した様に、 $^1Pn^*$  から直接  $^3Pn^*$  の  $T_1$  状態に超高速系間交差する経路以外に、 $^3Pn^*$  の  $T_2$  状態に超高速系間交差し、その後高速に  $T_1$  状態に移る経路が存在することも明らかになった。

また、ペンタセン部位の励起三重項状態 ( $^3Pn$ ) が基底状態に失活する速度も  $10^5$  倍近くも超高速になっていることが明らかになった。凍結ガラス試料を用いた時間分解 ESR 測定を試みたが、40 K まで温度を下げて励起四重項状態の信号は観測されなかった。これは、基底状態への超高速失活のためだと考えられる。一方、これらの励起状態ダイナミクスのトポロジー依存性に注目すると、励起一重項状態 ( $^1Pn^*$ ) が励起三重項状態 ( $^3Pn^*$ ) に系間交差する速度は、  $4p$  の方が  $4m$  に比べてより高速であり、これは、  $4p$  におけるラジカル部位の付加位置が、ペンタセン部位の励起三重項とより共役が強い位置であり、  $4p$  の方が  $4m$  に比べて交

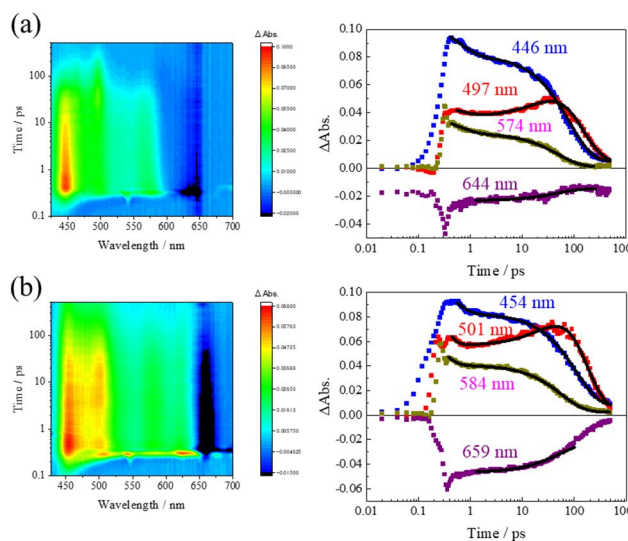


図2  $4m$  および  $4p$  の超高速過渡吸収スペクトルの測定結果

(a)  $4m$  (左図:スペクトルのカラーマップ、右図:特徴的な波長での信号強度の時間変化)、(b)  $4p$  (左図:スペクトルのカラーマップ、右図:特徴的な波長での信号強度の時間変化)



表1 4*m*, 4*p*, それらの前駆体 (4*m*pre, 4*p*pre) および TIPS-ペンタセンにおけるペンタセン部位の励起一重項状態 (<sup>1</sup>Pn) と励起三重項状態 (<sup>3</sup>Pn) の寿命

	4 <i>m</i>	4 <i>p</i>	4 <i>m</i> pre	4 <i>p</i> pre	TIPS-Pn
$\tau_S$	537 fs (37 fs) <sup>[a]</sup>	135 fs (26 fs) <sup>[a]</sup>	7.35 ns (0.04 ns)	6.81 ns (0.03 ns)	9.46 ns (0.05 ns)
$\tau_T$	128 ps (3 ps) <sup>[a]</sup>	163 ps (2 ps) <sup>[a]</sup>	6.74 $\mu$ s (0.01 $\mu$ s)	6.52 $\mu$ s (0.60 $\mu$ s)	4.31 $\mu$ s (0.32 $\mu$ s)
$\langle \tau_T \rangle$	49 ps (1 ps) <sup>[a]</sup>	74 ps (2 ps) <sup>[a]</sup>	-	-	- <sup>[b]</sup>

[a] 標準誤差、 [b] 散乱光のためブリーチ信号の測定は困難であった

換相互作用が大きいと期待される位置であることと関係していると予想される。残念ながら密度汎関数法による分子軌道計算を 4*p* に対して試みたが基底二重項状態 [<sup>2</sup>(Pn-R)] および励起四重項状態 [<sup>4</sup>(Pn\*-R)] は正しく求まったが、励起二重項状態 [<sup>2</sup>(Pn\*-R)] に計算が収束しなかったため、交

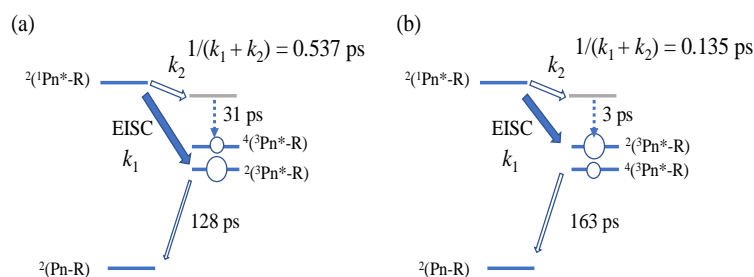


図3 励起状態のエネルギー順位の序列 (a) 4*m*, (b) 4*p*

換相互作用の大きさを理論計算で見積もることには成功していない。しかし、これまでの実験事実に基づく励起状態の準位の順序等の考察から定性的には「( )交換相互作用とラジカルの超高速励起状態ダイナミクスとの関係解明」は、ある程度できたと考えられる。また、基底状態への失活速度は 4*m* の方が 4*p* に比べてより高速であり、これは、図3に示した励起状態のエネルギー順位の序列による結果 (4*m* の最低光励起状態は、基底状態とスピン許容な励起二重項状態で、そこから直接に失活。4*p* の最低光励起状態は、基底状態とスピン禁制な励起四重項状態で、それに近接して存在する励起二重項状態を介して失活) であるとして説明できる。これにより、もう一つの課題である「( )ラジカル付加による基底状態への超高速失活現象のトポロジー依存性の解明」と、その光耐久性への応用が達成されたと言える。

以上の事から、今回の挑戦的研究(萌芽)の主要な目的( )~( )は、ほぼ達成できたと考えられる。これらの主な研究成果は、学術論文として投稿し、著名な物理化学・化学物理の国際専門学術雑誌である *Phys. Chem. Chem. Phys.* 誌に受理され、Back Cover に選ばれた[11]。

#### <引用文献>

- Yoshio Teki, Akihiro Shimizu, Ken Kato, Gennta Kashima, Eiji Shikoh, SpinOS 2018 [国際学会].  
 前口 慶治郎, 加藤 賢, 清水 章皓, 加島 源太, 手木 芳男, 日本化学会第 99 春季年会、2019 年 3 月。  
 Y. Teki, Spin Chemistry Meeting 2019 [国際学会、招待講演]  
 前口 慶治郎, 加藤 賢, 清水 章皓, 加島 源太, 手木 芳男, 第 13 回分子科学討論会、2019 年 9 月。  
 手木芳男、清水章皓、加島源太、加藤賢、*Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 2019、特開 2019-201200、公開日 2019 年 11 月 21 日。  
 南錦, 前口慶治郎, 加藤賢, 吉田考平, 清水章皓, 加島源太, 手木芳男, 日本化学会第 101 春季年会、2020 年 3 月。  
 南錦, 前口慶治郎, 加藤賢, 吉田考平, 清水章皓, 加島源太, 手木芳男, 第 59 回電子スピサイエンス学会年会、2020 年 11 月。  
 Yoshio Teki, Keijiro Maeguchi, Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto, The 17th International Conference on Molecule-based Magnets [国際学会].  
 Yoshio Teki, The 7th Kanto Aria Spin Chemistry Meeting [国際学会、招待講演].  
 手木芳男、日本磁気科学会 令和 3(2021)年 物理化学分科会、2021 年 10 月 [招待講演].  
 Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Keijiro Maeguchi, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto, Yoshio Teki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* Accepted [DOI: 10.1039/d2cp00683a] (雑誌の Back Cover にも選出)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ken Kato, Yoshio Teki	4. 巻 23
2. 論文標題 Photogenerated carrier dynamics of TIPSpentacene films as studied by photocurrent and electrically detected magnetic resonance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 6351-6369
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP05125J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Keijiro Maeguchi, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto, Yoshio Teki	4. 巻 -
2. 論文標題 $\pi$ -Topology and Ultrafast Excited-State Dynamics of Remarkably Photochemically Stabilized Pentacene Derivatives with Radical Substituents	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2cp00683a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 南錦, 前口慶治郎, 加藤賢, 吉田考平, 清水章皓, 加島源太, 手木芳男
2. 発表標題 トポロジ-を考慮して励起スピン状態を制御した新規ペンタセン - ラジカル連結系の合成とその光耐久性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 南錦, 前口慶治郎, 加藤賢, 吉田考平, 清水章皓, 加島源太, 手木芳男
2. 発表標題 トポロジ-を利用して励起スピン状態を制御した新規ペンタセン ラジカルの合成とその基礎物性
3. 学会等名 第59回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshio Teki
2. 発表標題 Photostable non-luminescent pentacene-radical derivative and luminescent radical excimer: Counters in unique excited-state spin dynamics of -radicals
3. 学会等名 Spin Chemistry Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前口慶治郎, 加藤 賢, 清水章皓, 加島源太, 手木芳男
2. 発表標題 TIPS基とラジカル置換基を有するペンタセン誘導体の設計・合成とその物性
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田考平・南 錦・手木芳男
2. 発表標題 安定ラジカルを連結したペンタセン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshio Teki, Akihiro Shimizu, Ken Kato, Gennta Kashima, Eiji Shikoh
2. 発表標題 Design, Syntheses and Photoconductivity of Pentacene-Radical Derivatives with Remarkable Photostability
3. 学会等名 7th International Meeting on Spin in Organic Semiconductors (SpinOS 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前口 慶治郎, 加藤 賢, 清水 章皓, 加島 源太, 手木 芳男
2. 発表標題 TIPS 基とラジカル置換基の相乗効果による高い光耐久性を持つ有機ペンタセン-ラジカル誘導体の設計・合成とその物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshio Teki, Keijiro Maeguchi, Nishiki Minami, Kohei Yoshida, Ken Kato, Akihiro Shimizu, Genta Kashima, Masazumi Fujiwara, Chiasa Uragami, Hideki Hashimoto
2. 発表標題 -Topology and Ultra-Fast Excited-State Dynamics of Remarkably Photo-stabilized Pentacene Derivative Utilizing Radical Substituents
3. 学会等名 17th International Conference on Molecule-based Magnets (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshio Teki
2. 発表標題 Excited-state spin alignment and spin dynamics of stable -radicals
3. 学会等名 The 7th Kanto Aria Spin Chemisty Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ペンタセンのラジカル誘導体およびその製造方法	発明者 手木芳男、清水章皓、加島源大、加藤賢	権利者 公立大学法人大阪
産業財産権の種類、番号 特許、2019-201200	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	藤原 正澄  (Fujiwara Masazumi)  (30540190)	岡山大学・自然科学学域・准教授    (15301)	
連携研究者	橋本 秀樹  (Hashimoto Hideki)  (50222211)	関西学院大学・理工学部・教授    (34504)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関