

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Studies on Photofunctional Acene-Based Materials Using  
Optically and/or Thermally Convertible Precursor Method

(光および熱変換型前駆体法を用いた光機能性アセン材料の研究)

氏名 青竹 達也

(論文内容の要旨)

難溶性有機半導体材料を溶液プロセスに応用する1つの手法として、『光変換型前駆体法』が研究されてきた。光変換型前駆体は光照射により難溶性の $\pi$ 共役拡張分子へと定量的に変換できるため、溶液プロセスによる難溶性有機半導体のデバイス作製も可能である。また、溶解性および安定性の観点から合成が困難とされていた化合物の創出にも前駆体法は有用である。しかしこれまでに報告された前駆体法に関する研究は構造変化後の機能を評価するためのツールであり、前駆体の電子物性および構造変換に伴う物性の変化に着目した研究はなかった。このことより、光前駆体法の新たな研究の展開として、本論文では前駆体の構造および電子物性変化に由来する機能の創出を目的とし研究を行った。

第1章では、これまでに報告された変換型可溶性前駆体の研究内容を概説し、それらを踏まえた上で、本研究の目的と概要について記述した。第2章では、光変換型ペンタセン前駆体の光変換反応効率の向上を目的に、従来型の光変換型ペンタセン前駆体の構造異性体である**5,14-PDK**を合成した。**5,14-PDK**は分子内にアントラセン骨格を持つことから、400 nm前後に特徴的な吸収帯を示す。光変換により創出するペンタセンはその波長には吸収帯を持たないため、**5,14-PDK**を400 nmの波長で光励起することで効率的に光変換が可能である事を明らかにした。第3章では、塗布変換型有機薄膜太陽電池を指向したホール輸送材料の開発について検討した。ピラジノキノキサリンを分子内での電子受容性ユニット、アントラセンを電子供与性ユニットとしたホール輸送材料は、**PC<sub>61</sub>BM**を電子輸送材料とした場合の理想的なエネルギー準位および吸収スペクトルを示す事を明らかにした。第4章では、光変換型前駆体およびアセンの構造・光化学特性の違いを活かした3種類のメカニズムによる蛍光特性の制御について研究した。すなわち、前駆体自身が非発光性骨格から高発光性骨格へと構造変化することによる蛍光制御、光変換型前駆体の  $n-\pi^*$ 吸収を活かして分子内蛍光消光ユニットとした蛍光制御、さらにジケトンユニットの電子受容性と発光性ユニットの電子供与性による分子内電子移動メカニズムを基盤とした蛍光制御、の3種類である。いずれのメカニズムにおいても不可逆な蛍光の制御が可能であり、蛍光制御ユニットとしての光前駆体法の有用性を示した。第5章では、不安定なラジカル種であるフェノキシラジカルの安定化について検討した。熱変換骨格であるビスクロ[2,2,2]オクタジエン骨格を立体的な保護基としてフェノキシラジカル誘導体に導入する事で、大幅な安定性の向上を達成した。第6章では、本論文で得られた成果を総括し、光前駆体の特徴およびその性質を活かした今後の研究展開およびその有用性について記述した。

## (論文審査結果の要旨)

本論文は、可溶性の前駆体から光および熱を用いて  $\pi$  共役拡張分子へと定量的に変換する『可溶性前駆体法』の構造および電子物性変化に由来する機能の創出を目的とする研究である。従来の可溶性前駆体法は、難溶性有機半導体の溶液プロセスによる有機電子デバイス作製のためのプロセス開発や、溶解性および安定性の観点から合成が困難とされていた新規アセン化合物の創出を中心に展開されてきた。本論文では可溶性前駆体法を用いた有機半導体材料の課題の改善を目的に分子設計、合成、評価を含む研究が行われた。また、前駆体の電子物性や構造変換に伴う光学特性の変化に着目して、蛍光スイッチングに関する研究が行われた。

本論文ではまず、有機半導体として優れたペンタセンの 6, 13-ジケトン前駆体の光反応効率の向上を目的に、構造異性体である 5, 14-ジケトン前駆体の合成を行い、前駆体からペンタセンへの光反応量子収率の向上に成功した。また有機薄膜太陽電池を指向した有機半導体材料を設計合成し、有機薄膜太陽電池の p 型材料として理想的なエネルギー準位と可視光全域に広がる吸収スペクトルを示す新規の化合物の合成に成功した。

さらに光変換型アセン前駆体からアセンへの不可逆な構造変換に伴う、3 種類のメカニズムによる蛍光制御について報告された。すなわち、1) 光変換型前駆体自体が非発光性骨格から高発光性骨格へと構造変化することによる蛍光制御、2) ジケトン部位を分子内蛍光消光ユニットとして、ピレンの励起一重項エネルギーを前駆体の光変換に用いることによる蛍光制御、3) ジケトン部位を分子内電子アクセプター、蛍光性ユニットであるボロンジピロメテン(BODIPY)を分子内電子ドナーとした電子移動による蛍光制御、の 3 種類である。いずれも前駆体からアセンへの構造変化に伴い劇的に発光量子収率が増加することを見いだすと同時に、それぞれの前駆体の消光過程のメカニズムも明らかにすることに成功した。

最後にシンガポール国立大学への 3 ヶ月の派遣期間には、熱変換前駆体としても利用可能なビシクロ[2.2.2]オクタジエン骨格を利用した新規安定ラジカル合成に成功した。その構造、物性を ESR、単結晶 X 線構造解析、CV で明らかにするとともに、溶液中で 11 日間安定であることを見いだした。

以上、本論文では『可溶性前駆体法』の構造および電子物性変化に由来する機能の創出に成功した。本研究で得られた知見は、低分子有機半導体材料や潜在性発光材料を含む機能性有機材料科学の分野に大きく貢献するものである。よって審査員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。