

【序】ドナー・アクセプター型分子は、分子内相互作用を利用した狭バンドギャップ化の実現に有利である。狭バンドギャップ化によって、有機電界効果トランジスタのアンバイポーラ特性や、有機導体における容易な p ドープや n ドープによる高導電性の発現が期待できる。Figure 1 に示すチエノイソインジゴ(TIIG)骨格は電子供与性のチオフェン環と、電子吸引性のラクタム構造から構成され、高い平面性を持つ最少単位のドナー・アクセプター骨格と考えられる。

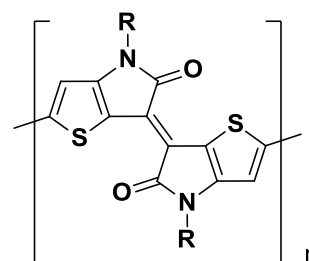
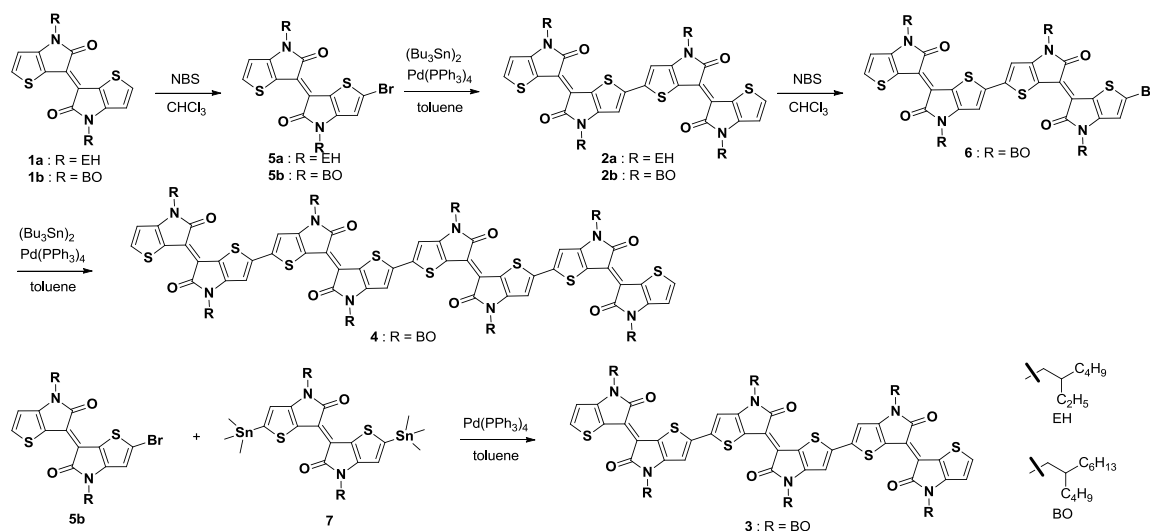


Figure 1. Chemical structure of TIIG.

我々はこの TIIG 骨格の持つ電子構造に着目した、新規な有機導体の開発を進めている。これまでに TIIG ホモポリマーを合成し、このポリマーが狭バンドギャップ且つ比較的高い導電性を示すことを報告してきた[1]。本研究では、TIIG オリゴマーを系統的に合成し、それらの電子構造と基礎物性との関係を調べた。

【実験】DFT 計算を行った結果、TIIG 骨格の狭バンドギャップ化は 6 量体程度で飽和することが示された。また Figure 2 に示すように 3 量体の計算からフロンティア軌道は広く非局在化し、最適化構造からは骨格間の二面角はほぼ 0° で高い平面性を持つことがわかった。ここではオリゴマーの合成を試み、4 量体までの合成に成功した。合成経路を Scheme 1 に示す。NBS を用いて 1 置換ブロモ体(5a, 5b)を合成し、その後 Bis(tributyltin)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> を用いて Stille カップリングにより 2 量体(2a, 2b)を合成した。次に NBS を用いて 1 置換ブロモ体(6)を合成し、Stille カップリングにより 4 量体(4)を合成した。3 量体(3)は 5b と 2 置換スズ体(7)から Stille カップリングにより合成し



Scheme 1. Synthesis of TIIG oligomers

た。側鎖は2-エチルヘキシル (EH)基および2-ブチルオクチル(BO)基を導入した。なおEH基では2量体から3量体を合成に至る過程において溶解性が低く、合成が困難であったため、溶解性を向上させたBO基を導入して4量体までの合成に成功した。比較のため、ポリマーについても合成を行った。

【結果と考察】合成したTIIGオリゴマーの基礎物性をTable 1にまとめる。TGA分析から、TIIG骨格の増加により分解温度( $T_d$ )が上昇し、高い熱安定性を持つことがわかる。UV-vis-NIR吸収スペクトルからは、1つのTIIG骨格の増加に伴い薄膜および溶液での極大吸収波長 $\lambda_{max}$ は最大100 nm長波長領域へシフトし、最大吸収端から求めた光学的バンドギャップ( $E_g^{opt}$ )は減少した。特に3量体と4量体の吸収極大は近赤外領域に達した。これらの結果から、TIIG骨格の増加により有効共役長が拡張されることが示唆された。酸化還元電位の測定からフェロセンのエネルギーレベルを基準としてHOMO値およびLUMO値を見積もった。HOMO値は単量体から2量体にかけて約0.4 V上昇し、3量体以上ではポリマーに至るまで一定の値を示した。一方LUMO値は単量体から4量体にかけて単調に減少した。この減少に伴ってバンドギャップも減少した。これらのHOMO値およびLUMO値のTIIG骨格の増加による変化は、計算結果と比較的良好一致を示した。当日はドープした薄膜の基礎物性と熱電変換素子への応用についても報告する予定である。

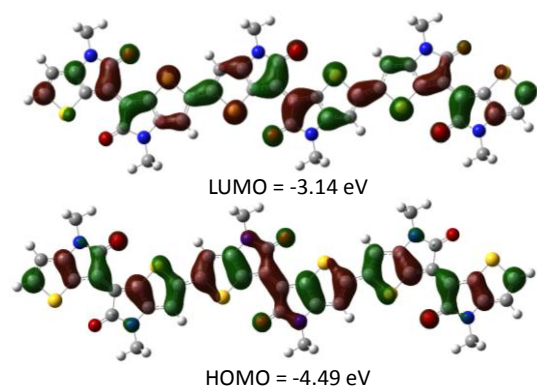


Figure 2. HOMO and LUMO orbitals of TIIG trimer estimated from B3LYP/6-31G(d,p)\*.

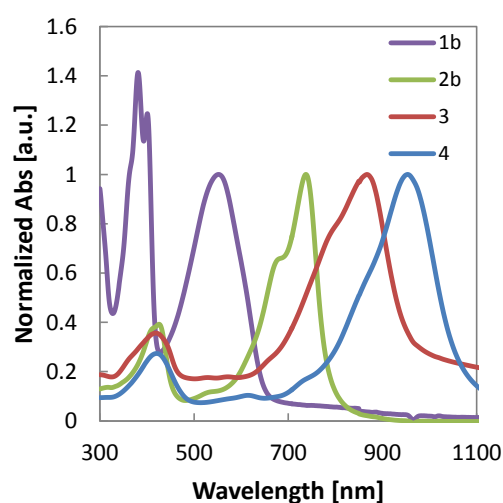


Figure 3. Normalized absorption spectra of 1b, 2b, 3, and 4 in  $\text{CHCl}_3$  solution.

Table 1. Optical and electrochemical properties of TIIG oligomers with polymer

compound	$T_d^a$ [°C]	$\lambda_{max}^b$ [nm]	$\lambda_{max}^c$ [nm]	$E_g^{opt}$ [eV] <sup>d</sup>	$E_{HOMO}$ [eV] <sup>e</sup>	$E_{LUMO}$ [eV] <sup>e</sup>	$E_g^{CV}$ [eV] <sup>f</sup>
1a	285	390(641)	381(553)	1.90	-5.26	-3.42	1.84
2a	388	707	737	1.56	-4.85	-3.42	1.43
1b	287	407(574)	401(552)	1.92	-5.26	-3.40	1.86
2b	312	715	737	1.57	-4.86	-3.42	1.44
3	321	843	867	1.29	-4.85	-3.51	1.34
4	413	924	953	1.15	-4.84	-3.54	1.30
polymer	397	1369	N.A	0.59	-4.82	-3.68	1.14

<sup>a</sup> 5% weight loss temperatures were measured at a scan rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  under  $\text{N}_2$ . <sup>b</sup> Thin films. <sup>c</sup>  $\text{CHCl}_3$  solution. <sup>d</sup> Determined from the onset of the solution absorption spectra. <sup>e</sup> Estimated from Cyclic voltammetry vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (HOMO = -4.80 eV). <sup>f</sup>  $E_g^{CV} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ .

[1]長谷川司、芦沢実、日吉淳也、川内進、松本英俊、第63回高分子学会年次大会(2013年)1Ph062