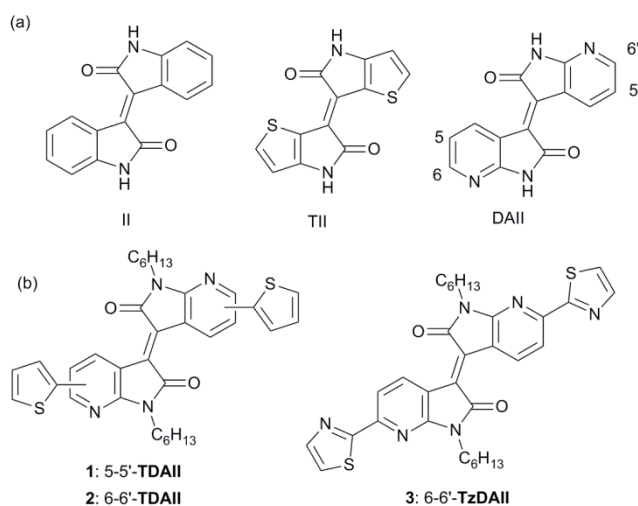


## ジアザイソインジゴ骨格を用いた誘導体の構造と物性

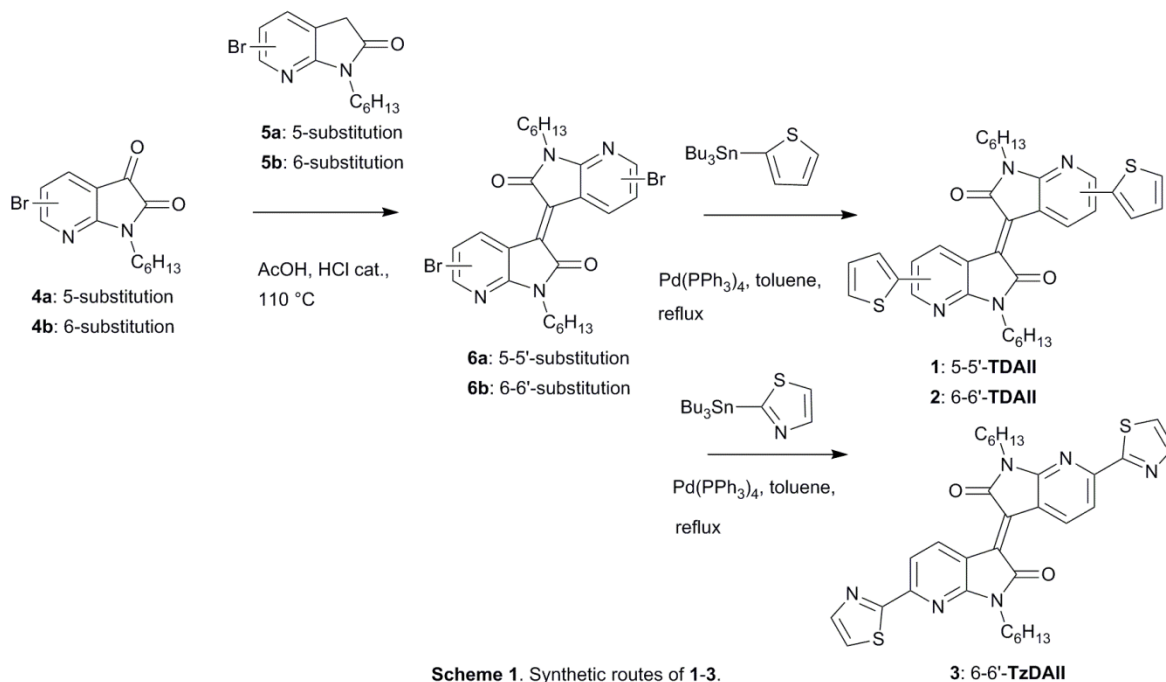
(東工大院理工) ○芦沢実、長谷川司、日吉淳也、川内進、松本英俊

(Tokyo Institute of Technology) ○Minoru Ashizawa, Tsukasa Hasegawa, Jun-ya Hiyoshi, Susumu Kawauchi, Hidetoshi Matsumoto

【序】イソインジゴ(II)は、低分子や高分子系有機半導体の構成骨格として用いられ、有機電界効果トランジスタや太陽電池への応用が報告されている[1]。我々はこれまでにイソインジゴのベンゼン環をチオフェン環で置換した骨格であるチエノイソインジゴ(III)に着目し、この骨格を利用した分子のトランジスタ特性を報告してきた[2, 3]。今回、新規なアクセプター骨格の構築を目指し、イソインジゴのベンゼン環を電子吸引性のピリジン環で置換したジアザイソインジゴ(DAII)骨格に着目する。また



DAII骨格に導入する置換基の種類や位置は分子の電子構造や結晶構造、トランジスタ特性に大きく影響する。低分子や高分子の合成前駆体となるジブromo DAII分子 **6a** 及び **6b** を合成し、ドナー性のチオフェン環を導入した **1** 及び **2**、アクセプター性のチアゾール環を導入した **3** を合成した。これらの新規分子の基礎物性を明らかにし、単結晶構造解析を行った。さらに分子の電子構造と結晶構造及び薄膜構造の観点からトランジスタにおける輸送特性を評価した。



【結果と考察】**1-3**の合成を Scheme 1 に示す。鍵化合物のイサチン **4a** と **4b**、オキシインドール **5a** と **5b** はアザインドールから 5 段階及び 4 段階でそれぞれ合成した。ヘキシル側鎖は溶解性を付与するために導入した。イサチンとオキシインドールを酸触媒下でカップリングし、低分子や高分子の有用な合成前駆体となる **6a** と **6b** を得た。この後、Stille クロスカップリング反応を用いてターゲット分子 **1-3** を得た。再結晶法から **1-3** の単結晶を作成し、単結晶 X 線構造解析を行った。**1-3** の $\pi$ 電子骨格は平面構造をとり、分子がユニフォームに積層した構造を形成することから、DAII 骨格自身が強く自己集積する機能を持つことが示唆された。

合成した **1-3** の酸化還元特性と光学特性を Table 1 に示す。いずれの化合物も不可逆的な 1 段階の還元波を示した。2 つの構造異性体 **1** と **2** を比較すると LUMO 値はほぼ同等であるが **1** の HOMO 値は **2** に比べて 0.14V 深いことがわかった。また **3** はアクセプター性のチアゾール環の導入によって HOMO 値及び LUMO 値はともに低下することが示された。紫外可視吸収スペクトルにおいて構造異性体 **1** と **2** で顕著な違いが見られ、**1** の最大吸収波長の吸光度は **2** に比べて著しく減少することがわかった。密度汎関数法を用いた計算から、**1** と **2** の電子構造が吸収スペクトルに及ぼす影響を明らかにした。

Table 1. 酸化還元<sup>a</sup>及び光学特性<sup>b</sup>

| Compound | $E_{\text{red}}^{1/2}$<br>(V) | $E_{\text{red, onset}}$<br>(V) | $E_{\text{LUMO}}$<br>(eV) | $E_{\text{HOMO}}$<br>(eV) | $\lambda_{\text{abs, max}}^{\text{sol}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{abs, max}}^{\text{film}}$<br>(nm) | $E_{\text{g, op}}$<br>(eV) |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|--|---|----------------------------|
| <b>1</b> | N.A                           | -0.84                          | -3.64                     | -5.53                     | 540  | 579   | 1.89                       |
| <b>2</b> | -1.12                         | -0.91                          | -3.57                     | -5.39                     | 553  | 637   | 1.82                       |
| <b>3</b> | -0.95                         | -0.77                          | -3.71                     | -5.60                     | 533  | 612   | 1.89                       |

<sup>a</sup>Versus Ag/AgNO<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, grassy carbon working electrode, scan rate 100 mVs<sup>-1</sup>, where Fc/Fc<sup>+</sup> redox couple is 0.25 V. <sup>b</sup>Measured in 10<sup>-5</sup> CHCl<sub>3</sub> solution,  $E_{\text{g, opt}}$  was estimated from the absorption band edge.

**1-3** のキャリア輸送特性を調べるために、テトラテトラコンタン (TTC) を SAM 膜とした基盤上に **1-3** を蒸着法によって成膜し、金電極をもちいたトップコンタクト型の素子を作成した。測定は真空下で行い **1** と **2** は n 型が支配的なアンバイポーラ特性を示し、ホール移動度と電子移動度はともに  $\sim 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  であり、**1** は **2** より優れたキャリア移動度を示した。一方で **3** は電子移動度  $\sim 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  の n 型特性を示した。これらのキャリア輸送特性の違いを明らかにするために、薄膜構造とモルフォロジーを GIWAXS 測定と AFM 測定によって調べた。単結晶構造解析の結果と合わせて、キャリア輸送特性と分子構造の相関を階層的に明らかにした。これらの結果から DAII 骨格が低分子及び高分子半導体の有用な構成ユニットになる可能性が示された。

## References

- [1] R. Stalder, J. Mei, K. R. Graham, L. A. Estrada, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 664-678.
- [2] T. Odajima, M. Ashizawa, Y. Konosu, H. Matsumoto, T. Mori, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 10455-10467.
- [3] T. Hasegawa, M. Ashizawa, H. Matsumoto, *RSC Advances*, 2015, **5**, 61035-61043.