3P030

フェニルスルホネート置換ナフタレンジイミド誘導体の分子集合体構造制御と機能開拓

[1]東北大院工，[2]東北大多元研

○川崎渉[1]，武田貴志[1,2]，星野哲久[1,2]，芥川智行[1,2]

Control in Molecular Assemblies and Development of Functionalities of Phenylsulfonate-Substituted Naphthalenediimide Derivative

○Ayumi Kawasaki[1], Takashi Takeda [1,2], Norihisa Hoshino[1,2], Tomoyuki Akutagawa[1,2]

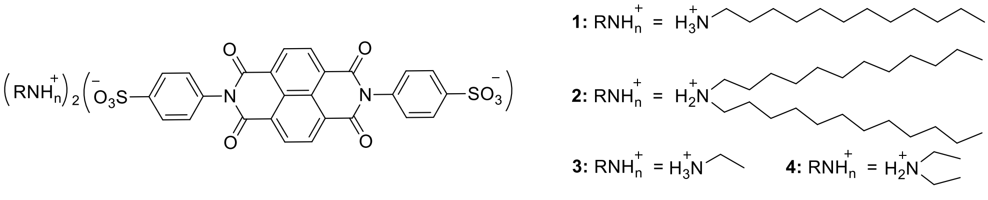
[1] *Graduated School of Engineering, Tohoku University, Japan*

[2] *IMRAM, Tohoku University, Japan*

【**Abstract**】 Excellent n-type semiconducting property has been reported in naphthalenediimide (NDI) π-framework. Since the performance of organic semiconductors is mainly dominated by the packing structure of each π-molecule, precise control in the molecular assembly structures should be one of the important points of view to increase the device performance. Various types of molecular assembly structures can be designed by introducing the ion-pairing structural units into NDI π-framework, which enable to form a variety of molecular assembly structures. Herein, we prepared phenylsulfonate-substituted NDI-based cation-anion salts of **1**, **2**, **3**, and **4**, combining by two molar of alkylammonium cations, and evaluated its physical properties. The cyclic voltammetry and structural analysis suggested that the counter cations did not affect the electron-accepting ability of phenylsulfonate-substituted NDI π-framework and the molecular structure of counter cations affected the molecular assembly structures of NDI π-framework.

【序】有機半導体は、プリンテッドエレクトロニクスなどのフレキシブルデバイスへの応用の観点から注目を集めている。中でも、高い電子受容性を有するナフタレンジイミド(NDI)骨格は、n 型半導体として広く用いられている。有機半導体の性能は、分子のパッキング様式に強く依存することが知られており、NDI 骨格への官能基の導入による物性制御および分子集合体制御に関する研究が活発に行われている。本研究では、多様な分子集合体構造をより簡便に創製するために、NDI 骨格へのイオン対の導入を試みた。アルキルアンモニウムとフェニルスルホネート置換 NDI アニオンから成るカチオン：アニオン＝2 : 1 の組成を有する塩 **1** および塩 **2** を作製し、その分子集合体構造と物性に関する評価を行ったので報告する。

【実験】既報に従い、NDI スルフォネートの Na 塩を合成し [1]、対応するアルキルアンモニウムブロミドを水または DMF 中で混合し、カチオン交換により塩 **1**－**4** を作製した。得られた 2 : 1 塩の熱安定性と相転移挙動を調べるために、TG 測定および DSC 測定を行った。電気化学特性は、DMF 中における CV 測定から評価し、PXRD 測定および単結晶 X 線構造解析から分子集合体構造の検討を行った。



【**結果・考察**】TG 測定から、塩 **1** および **2** ともに 250 ℃以上の温度域で分解が始まり、高い熱安定性が確認された。次に、CV 測定(Fig. 1)から、塩 **1** と **2** は、ともに-0.43 および-0.90 V 付近に二段階の可逆な還元波を示し、その値は Na 塩と一致した事から､カチオン交換による電子受容性への影響は見られなかった。また、分子集合体構造を調べるために、DSC(Fig. 2)および PXRD (Fig. 3)を測定した。DSC では、1 本のアルキルアンモニウム鎖を導入した塩 **1** は 80 ℃付近に固相—固相転移を示し、高い結晶性に由来するシャープなピークが観測された。一方、2 本のアルキル鎖を導入した塩 **2** では、面内秩序構造の低下に由来するブロードな回折パターンが得られた。塩 **1** と **2** の単結晶を得ることができなかったため、アルキル鎖の短い塩 **3** および **4** を作製し、単結晶 X 線構造解析を行った。塩 **3** では、*c* 軸方向にアルキルアンモニウムと NDI 骨格が交互に配列した層状構造が観測され、NDI 骨格は面内で *a* 軸方向に 1 次元πスタック構造を形成していた。塩 **3** の単結晶 X 線構造解析から計算された PXRD パターンと塩 **1** の PXRD パターンの比較から、塩 **1** は塩 **3** と同様な層状構造をとり、アルキルアンモニウムの鎖長の増加により、塩 **1** の層間距離 d_{001} = 15 Å が塩 **3** では 22 Å に増加していた。一方、塩 **4** の単結晶 X 線構造解析から、塩 **2** では *c* 軸方向にカチオン—アニオン静電相互作用によるアルキルアンモニウムと NDI 骨格の交互積層構造を形成し、NDI 骨格はヘリングボーンの様な面内配列を取っていた。塩 **2** では、静電相互作用による層状構造は維持されるが、アルキル鎖数の増加により、面内秩序が低下したと考えられる。以上、アルキルアンモニウムの分子構造の設計は、NDI 骨格の分子集合体様式の制御に有効であることが示された。

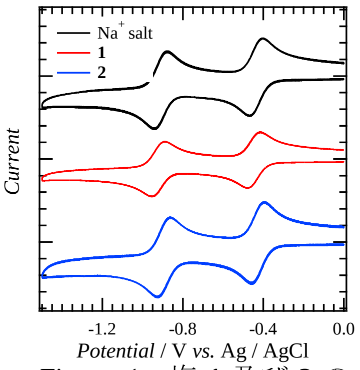


Figure 1 塩 **1** 及び **2** の CV 曲線(vs Ag/AgCl in DMF)

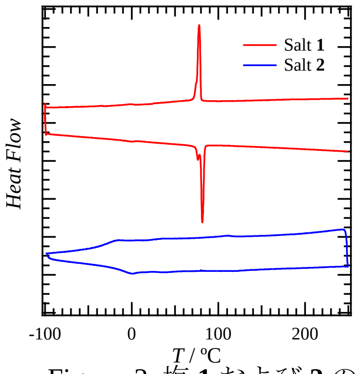


Figure 2 塩 **1** および **2** の DSC 曲線

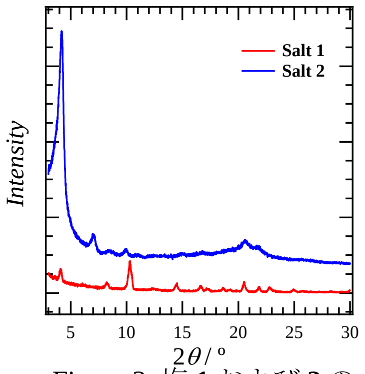


Figure 3 塩 **1** および **2** の PXRD パターン

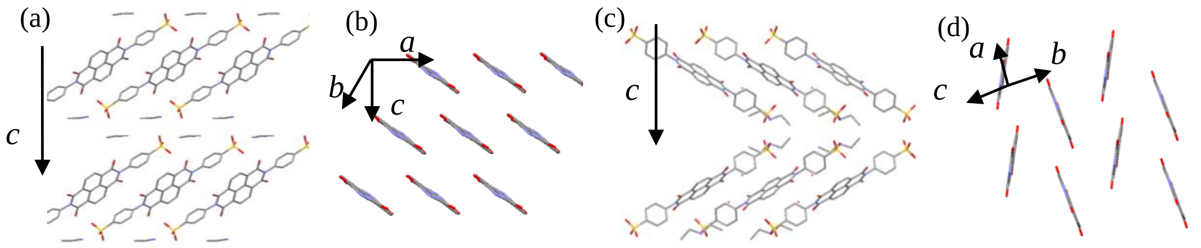


Figure 4 結晶構造 (a) 塩 **3** のカチオン－アニオン層状構造。(b) 塩 **3** の NDI 骨格の面内配列様式。(c) 塩 **4** のカチオン－アニオン層状構造。(d) 塩 **4** の NDI 骨格の面内配列様式。

【**参考文献**】
[1] J. F. Penneau, B. J. Stallman, P. H. Kasai, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 791