

ビチオフェンジオンを基調とした π 共役系ポリマーにおける 構造異性体が電荷輸送特性に及ぼす影響

Impact of Isomeric Structure on Charge Transport Properties in Bithiophenedione- Based π -Conjugated Polymers

広大院工¹, 京大 iCeMS², 名大院理³ ○三木江 翼¹、深澤 愛子²、山口 茂弘³、尾坂 格¹

Hiroshima Univ.¹, iCeMS Kyoto Univ.², Nagoya Univ.³

○Tsubasa Miki, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi, Itaru Osaka

E-mail: iosaka@hiroshima-u.ac.jp

【緒言】 電子求引性基を有するチエノキノイドは、深い分子軌道エネルギー準位を有することから、電子輸送性有機材料のビルディングブロックとして有用である。当グループでは、電子求引性基としてケトンを有するチエノキノイドを基調とした π 共役系ポリマーに関する研究を展開しており、これまでにチエノチオフェンジオンやビチオフェンジオン、ベンゾジチオフェンジオンを有するポリマーを開発した¹⁻³⁾。これらのポリマーは、いずれも近赤外領域の吸収帯を持ち、アンビポーラーかつ比較的高いキャリア移動度を与える。一方、ビチオフェンジオンには、当グループが報告したチオフェンが2位で結合した2,2'-bithiophenylidene-5,5'-dione (BTD)と、深澤らが報告した3位で結合した3,3'-bithiophenylidene-2,2'-dione (S-Pechmann (SP))⁴⁾の2種類の構造異性体が存在する。興味深いことに、SP 誘導体は BTD 誘導体に比べて約 100 nm 長波長領域に吸収帯をもつことから、これらの異性体は電子構造が大きく異なることが分かっている。そこで本研究では、SP と BTD を有する π 共役系ポリマー (PSP4T, PBTD4T: Figure 1)を合成し、構造異性体がポリマーの物性や構造に与える影響を調査した。

【結果と考察】 合成した PSP4T と PBTD4T の薄膜の UV-Vis 吸収スペクトルを測定したところ、PSP4T では吸収端は 1178 nm と、PBTD4T の 950 nm に比べて約 230 nm 長波長側に位置した (Figure 2)。すなわち、ポリマーにおいても SP と BTD で電子構造が大きく異なることが分かった。DFT 計算により両ポリマーの結合交替を評価したところ、PSP4T は PBTD4T に比べて結合交替が小さくなっており、実験的なバンドギャップの狭小化とよく一致した。さらに、2D-GIXD 測定によりポリマー薄膜の結晶性を評価したところ、PSP4T は PBTD4T よりも高い結晶性を有することが明らかになった。これらのポリマーを用いて有機トランジスタを作製したところ、結晶性の違いを反映して、PSP4T では PBTD4T よりも高い移動度が得られた。

1) *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 2307–2312. 2) *Adv. Electron. Mater.* **2015**, 1500039. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7725–7732. 4) *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7117–7119.

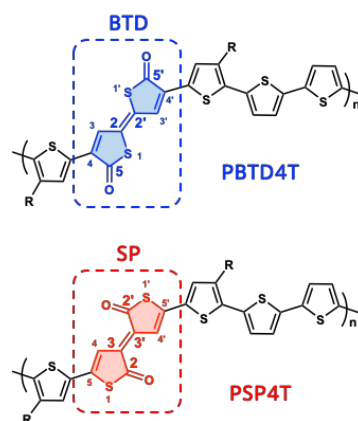


Figure 1. Chemical structures of PBTD4T and PSP4T.

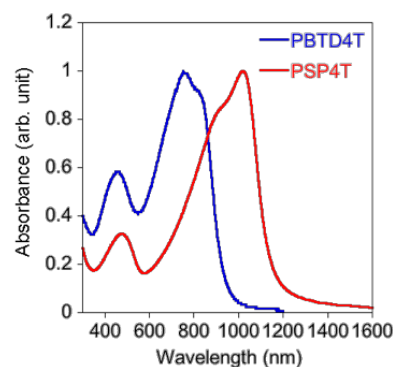


Figure 2. UV-Vis absorption spectra of PBTD4T and PSP4T.