

かさ高いルイス酸と複合化したベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の分子内電荷移動特性の評価

(兵庫県立大院理¹・九大院工²) ○池田 貴志¹・田原 圭志朗¹・小野 利和²・小澤 芳樹¹・阿部 正明¹

The intramolecular charge transfer properties of a benzothienobenzothiophene derivative complexed with a bulky Lewis acid (¹Graduate School of Science, University of Hyogo, ²Graduate School of Engineering, Kyushu University)○Takashi Ikeda¹, Keishiro Tahara¹, Toshikazu Ono², Yoshiki Ozawa¹, Masaaki Abe¹

Recently, organic semiconductors have attracted great attention as organic materials because they have high flexibility and processability. We report the synthesis of a new benzothienobenzothiophene (BTBT) derivative by covalently introducing a pyridyl group. The BTBT derivative was bound with tris(pentafluorophenyl)borane as Lewis acid through the B-N bond formation. The obtained complex showed a red shift in the intramolecular charge transfer emission from BTBT to pyridyl moieties compared to the emission of the pyridyl derivatives. The photoluminescence quantum yields increased from 7.7 to 50% upon complexation. The complex crystallized in two forms containing π -stack columns and dimers, giving different emission properties.

Keyword : [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene, Intramolecular charge transfer, Luminescence, Crystalline polymorphs, Organic semiconductor

π 共役分子は優れた光機能特性や導電特性を有しており、有機エレクトロニクスを始めとする機能性材料の領域で注目を集めている。特に p 型有機半導体であるベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)は高い正孔移動度と大気安定性を有していることから、機能性材料の優れた骨格として知られている。導電性に注目し、BTBT 誘導体を配位子とした配位高分子¹や金属錯体の自己組織化単分子膜²が報告されている。本研究では、光学特性に注目し、有機半導体の導電性と発光特性を兼ね備えた機能性分子材料の開発を目的とした。

BTBT に電子アクセプターであるピリジン部位を共有結合で導入し、BTBT-py を合成した。BTBT-py は、BTBT 部位からピリジン部位への分子内電荷移動(ICT)遷移による吸収と発光を示した。かさ高いルイス酸であるトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPFB)と複合化を行い、BTBT-py-TPFB を合成した(図 1a)。複合化に伴う LUMO の低下により、トルエン溶液中で発光波長が 392 nm から 451 nm にレッドシフトし、蛍光量子収率が 7.7%から 50%に増大した。固体状態では、2 種類の結晶多形が得られ、BTBT 骨格が π スタックしたカラム構造とダイマー構造を含んでいた(図 1b)。カラム構造を含む結晶は、基底状態での会合に起因して、ダイマー($\lambda_{em} = 476$ nm)に比べ発光がレッドシフトした($\lambda_{em} = 516$ nm)。カラム構造は TPFB 部位に覆われ、他のカラムから孤立しており、積層方向への電気伝導と ICT 特性を組合わせた機能発現が期待される。

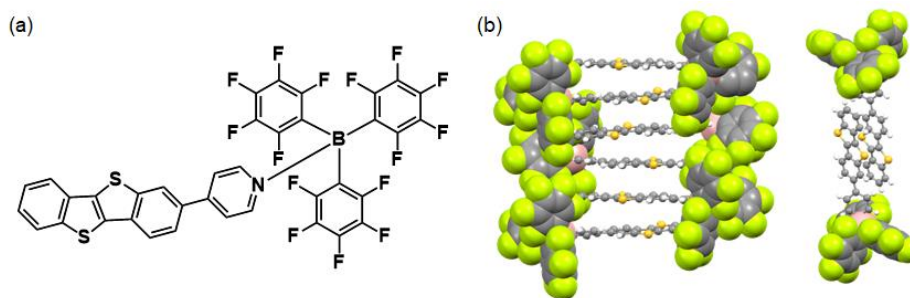


図 1. (a) BTBT-py-TPFB の化学構造. (b)結晶構造に含まれる π スタックカラム及びダイマー.

1) S. Koyama, H. Iguchi *et al.*, *Chem. Lett.*, 2019, **48**, 756–759.

2) K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, M. Abe *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 17945–17957.