キノイド型ナフトジピロリドン骨格を有する可溶性有機半導体オ リゴマーの合成と物性

(東北大理 1 ・東北大院理 2 ・理研 CEMS 3 ・東北大 AIMR 4) 〇栗田 駿之介 1 ・川畑 公輔 2,3 ・瀧宮 和男 2,3,4

Synthesis and properties of soluble organic semiconductor oligomers having quinoidal naphthodipyrrolidone (¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, ³RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), ⁴Advanced Institute for Material Research (AIMR), Tohoku University) Oshunnosuke Kurita, ¹Kohsuke Kawabata, ^{2,3}Kazuo Takimiya^{2,3,4}

π-Conjugated oligomers based on quinoidal electron-acceptor (A) flanked with electron-donor (D) are common designs for organic optoelectronic materials showing near-infrared (NIR) absorption. We recently reported that a D-A-D oligomer based on a quinoidal naphthodifurandione skeleton flanked with oligothiophenes (O4T) exhibited good NIR absorption and carrier transport properties, but its low solubility was an issue in solution processes. ^[1] In this study, we designed an isoelectronic D-A-D oligomer (N4T) based on a quinoidal naphthodipyrrolidone (NDPD) having soluble substituents at the N-positions. Thanks to the hexyl group on the NDPD core, N4T has 25 times higher solubility than O4T. N4T shows a similar NIR absorption to that of O4T but with slightly higher HOMO and LUMO level due to the electrion donating of nitrogen atoms, which resulted in p-type carrier transport properties. These results indicates that the NDPD skeleton is a suitable unit for soluble hole-transporting organic semiconductors.

Keywords: Organic semiconductor; Near-infrared absorption; Quinoid; Electronic structure キノイド骨格を持つ高電子受容性 (A) ユニットを基盤とし、電子供与性 (D) ユニットを連結させた π 共役オリゴマーは、近赤外吸収能を持つ有機光電子材料の分子設計に広く用いられている。最近我々は、キノイド型ナフトジフランジオン骨格とオリゴチオフェンからなる D-A-D 型オリゴマーO4T が、良好な近赤外吸収能とキャリア輸送特性を示すことを報告したが、低い溶解性が溶液プロセスにおいて問題となった。「一本研究では N 位に可溶性置換基の導入が容易な等電子構造体であるキノイド型ナフトジピロリドン骨格に着目し、本骨格を基盤とした D-A-D 型オリゴマーN4T を合成した。N 位に導入したヘキシル基により N4T は O4T の 25 倍の溶解性を持ちながら O4T に類似した近赤外吸収能を示した。また、窒素原子からの電子供与によってO4T よりも高い HOMO-LUMO 準位を持ち、p 性のキャリア輸送特性を示した。以上から本骨格が可溶性有機半導体の有望なユニットであることがわかった。

Previous work (O4T)
$$\mathbf{X} = \mathbf{0} \quad \mathbf{X} = \mathbf{0}$$
This work (N4T)
$$\mathbf{X} = \mathbf{N} - \mathbf{hexyl} \quad \mathbf{R} = \mathbf{H}$$

Figure 1. 本研究における含キノイド D-A-D 型オリゴマー

[1] K. Kawabata, K.Takimiya, Chem. Mater. 2023, 35, 7628-7642.