

# 徹底的に電子不足化した有機 $\pi$ 共役分子の創出に成功 ～高機能 n 型有機半導体材料の創製を目指して～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の 田島 慶太 博士後期課程学生、福井 識人 助教、忍久保 洋 教授らの研究グループは、奈良先端科学技術大学院大学の 松尾 恭平 助教、山田 容子 教授、京都大学の 関 修平 教授らとの共同で、イミド基とイミン型窒素<sup>注1)</sup> 原子の同時挿入という分子設計指針に基づき、高性能な n 型有機半導体<sup>注2)</sup> として機能する新規電子不足  $\pi$  共役分子<sup>注3)</sup> の創出に成功しました。

ベンゼンやナフタレンに代表される  $\pi$  共役分子は液晶や有機発光ダイオードなどの先端技術の基盤要素です。これらの分子は  $\pi$  電子を豊富に持つため、電子供与能に優れ、p 型半導体としての応用が期待されています。一方、電子不足な  $\pi$  共役分子の創出は比較的遅れているため、大気安定かつ高性能な n 型半導体材料の創出に制限をかけています。したがって、電子不足  $\pi$  共役分子の設計指針の拡張が求められます。

今回、アンタントレン<sup>注4)</sup> という電子豊富な  $\pi$  共役分子に対して、イミド基とイミン型窒素を同時に導入した  $\pi$  共役分子を新たに設計・合成しました。この新物質は優れた電子不足性を示し、電子注入により大気安定なラジカルアニオン<sup>注5)</sup> を与えました。さらに、大気下で動作する高性能な n 型半導体として機能しました。本成果は、「イミド基とイミン型窒素の同時導入」が電子不足  $\pi$  共役分子の設計に効果的であることを実証するものです。この指針を他の  $\pi$  共役分子に適用すれば、多彩な物質群の創出に繋がると期待されます。

本研究成果は、2021 年 5 月 17 日付けドイツ化学会誌『アンゲヴァンテ・ケミー・インターナショナル・エディション』オンライン版に掲載されました。

本研究は、文部科学省科学研究費助成事業（学術変革領域研究（A））「高密度共役の科学:電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ」（2020～2024 年度）、「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」（2020～2024 年度）および日本学術振興会科学研究費助成事業（若手研究）「ヘテロ元素の挿入を分子設計の鍵とした新規湾曲  $\pi$  共役分子の創出」（2020～2021 年度）の支援のもとで行われたものです。

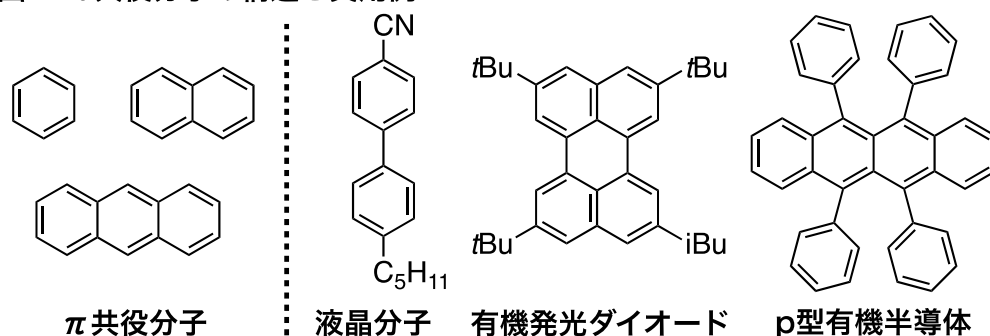
### 【ポイント】

- ・「イミド基とイミン型窒素原子の同時導入」という設計により、電子不足性が非常に高い  $\pi$  共役分子を新たに創出した。
- ・得られた物質に電子を注入した状態が高い大気安定性を示すことを明らかにした。
- ・得られた物質を用いて、大気下で動作する高性能な n 型有機半導体を創出した。

### 【研究背景と内容】

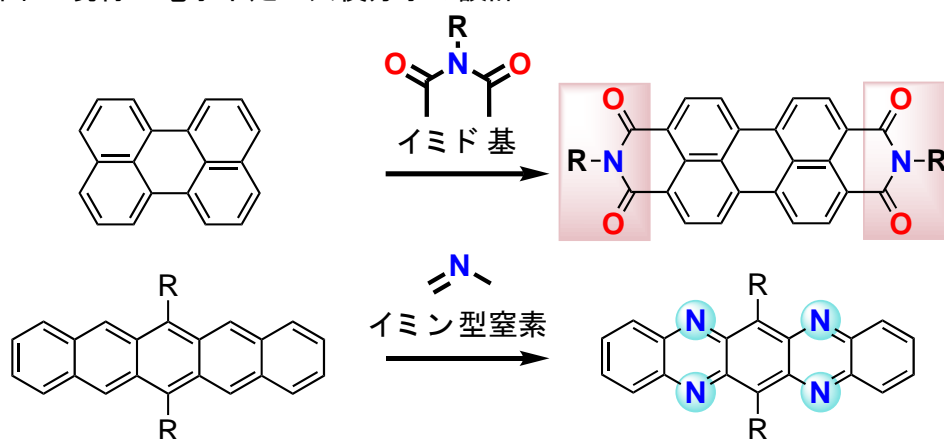
ベンゼンやナフタレンのような  $\pi$  共役分子は、液晶や有機発光ダイオードなどの先端技術の基盤要素として、広く社会で利用されています（図 1）。これらの分子は非局在化した  $\pi$  電子を豊富に有するため、電子の授受、特に電子の供与に優れています。その性質を利用して、今日まで p 型有機半導体材料の創出が盛んに行われています。一方、 $\pi$  共役分子は本質的に電子豊富であるため、電子不足  $\pi$  共役分子の創出は比較的難しく、n 型半導体材料の開発は p 型よりも遅れていました。

図1.  $\pi$  共役分子の構造と実用例



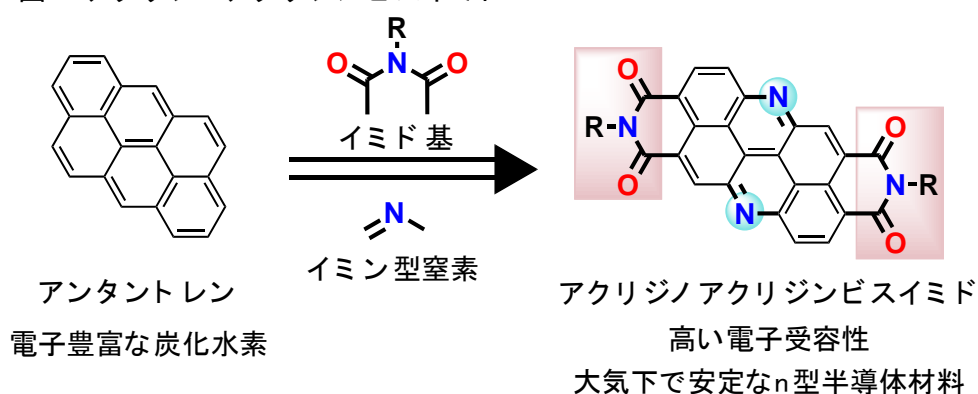
電子不足な  $\pi$  共役分子の設計指針として代表的な 2 つの戦略を図 2 に示します。1 つはイミド基のような電子求引基<sup>注6)</sup>を分子の周辺に導入することです。もう 1 つは電気陰性なイミン型窒素原子を分子の内部に導入することです。しかし、これらの戦略によって得られる分子は電子不足性が不十分であり、特に電子を注入した状態が空気に対して不安定でした。このことは、大気安定かつ高性能な n 型半導体材料の創出に制限をかけており、電子不足  $\pi$  共役分子の設計指針の拡張が求められています。

図2. 現行の電子不足π共役分子の設計



今回、研究グループは、上述の2つの設計を同時に満たす分子としてアクリジノアクリジンビスイミドを新たに設計・合成しました。得られた分子は高い電子不足性を有し、還元剤を用いた一電子注入によって、大気下で安定なラジカルアニオンを与えました。さらに今回合成した分子の高い電子不足性を利用し、大気下でも動作する高性能なn型半導体層を有する有機電界効果トランジスタを作成することに成功しました。

図3. アクリジノアクリジンビスイミド



### 【成果の意義】

これまで、有機半導体材料は次世代型スマートマテリアル社会の実現を目指す上で、重要な基盤技術として期待されてきました。しかし、π電子からなる有機π共役分子は本質的に電子豊富であり、優れたn型半導体として機能する電子不足分子の創製は遅れていました。現行の分子設計指針のみでは設計の幅に限りがあり、より効果的な指針の確立が求められていました。

今回の成果は、「イミド基とイミン型窒素原子の同時導入」という視点が新規電子不足π共役分子の設計に有効であることを示しています。しかし、現状ではこの指針を満たす分子の例には限りがあり、高性能なn型有機半導体を与える例はごくわずかでした。今回の成果

を皮切りに、「イミド基とイミン型窒素原子の同時導入」という視点が広く認知されれば、多彩な物質群の創出に繋がると期待されます。

#### 【用語説明】

- 注1) イミン型窒素：原子軌道のうち、1つの2s軌道と2つの2p軌道が混成した窒素原子。炭素原子よりも大きな電気陰性度を持つため、電子不足性が高い。
- 注2) 有機半導体：半導体特性を示す有機物のこと。正孔を輸送するものをp型、電子を輸送するものをn型という。
- 注3)  $\pi$ 共役分子：多数の二重結合でつながった有機化合物。酸化および還元されやすい性質を持つ。有機発光ダイオードや有機半導体において重要な有機材料。
- 注4) アンタントレン：ベンゼン環が6つ連なった化合物。電子豊富であり、有機薄膜太陽電池材料の構成要素として研究されている。
- 注5) ラジカルアニオン：電氣的に中性の有機化合物に対して、1個の電子が注入された状態。空気中の酸素によって酸化されやすいため、一般に不安定である。
- 注6) 電子求引基：炭素原子よりも電気陰性度の大きな原子の集合体。

#### 【論文情報】

雑誌名：Angewandte Chemie International Edition

論文タイトル：Acridino[2,1,9,8-*klmna*]acridine Bisimides: An Electron-Deficient  $\pi$ -System for Robust Radical Anions and n-Type Organic Semiconductors.

(アクリジノ[2,1,9,8-*klmna*]アクリジンスイミド：耐久性の高いラジカルアニオンおよびn型有機半導体を与える電子不足 $\pi$ 共役系)

著者：K. Tajima (名大院生), K. Matsuo, H. Yamada, S. Seki, N. Fukui (名大助教) and H. Shinokubo (名大教授)

DOI：10.1002/anie.202102708

URL：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202102708>