

論文内容の要旨

博士論文題目：Synthesis and evaluation of charge transport property of ethynylene-bridged π -conjugated system (エチニレンで架橋された π 共役系化合物の合成と電荷輸送特性に関する研究)

氏名：Zhu, Juanjuan

Oligoarylethylenes have been attracted interest as promising organic semiconducting materials. The modification of π -conjugation lengths by controlling the repeating unit of arylethylenes allows the flexible demand in the application of electronic devices. In addition, the proper choice of silylethylenes could control the packing structure.

In **Chapter 1**, the specific examples of ethynylene-bridged π -conjugated systems and how molecular structures affect the properties and device performance are described.

In **Chapter 2**, the single crystal field-effect transistors (SCFETs) of 5,15-bis(triisopropylsilylethynyl)tetrabenzoporphyrin (TIPS-H₂BP) clearly exhibited better hole mobility (2.2 cm²/Vs) than its metal complexes (ca. 0.1 cm²/Vs). The long-range one-dimensional columnar structure of TIPS-H₂BP contributed to the efficient charge transport property, whereas the charge transport was suppressed in the case of the metal complexes because of their “triad-like” structures in the column.

In **Chapter 3**, ethynylene-bridged anthracene oligomers were synthesized. The trimer and tetramer displayed twisted arrangements, adopting face-to-face packing structures. SCFETs of the trimer showed the mobility of 0.14 cm²/Vs, which was higher than that of the tetramer (3.3×10^{-3} cm²/Vs). This is due to the larger amount of defects in tetramer crystals that are caused by the free rotation of ethynylene units, while the trimer achieves a good balance between the effective π -conjugation and defect-less crystal formation.

Chapter 4 describes the synthesis of ethynylene-bridged π -extended acene oligomers. Specifically, it was found that the conventional reaction with lithiated silylethynylene and BCODquinone followed by the reductive aromatization afforded oligomers of ethynylene-bridged pentacene precursors up to pentamer.

Chapter 5 describes the general conclusion of this dissertation and suggests future directions for molecular design toward efficient organic semiconducting materials.

(論文審査結果の要旨)

本論文は、シリルエチニレンを導入した剛直 π 共役系分子やエチニレン架橋 π 共役系多量体を合成し、それらのパッキング構造と電荷輸送特性との相関を解明する研究である。適切なシリルエチニレンの導入はパッキング構造制御において重要であるだけでなく、脱シリル化した中間体を連結することでエチニレン架橋 π 共役系多量体合成を可能とする。1章では、エチニレンが導入された π 共役系分子の合成戦略やデバイス応用に関して既報に基づき議論した。

2章では、5,15-位にトリイソプロピルシリルエチニレンを導入したテトラベンゾポルフィリン (TIPS-H₂BP) とその金属錯体の電荷輸送特性を、単結晶トランジスタ (SCFET) 作製により評価した。TIPS-H₂BP は BP ユニットが効果的に π - π スタックしたカラム構造に起因する効率的な電荷輸送特性 (2.16 cm²/Vs) を発現した。一方、金属錯体も同様のカラム構造を形成したが、単結晶中での「triad-like 構造」により電荷輸送が妨げられた結果、TIPS-H₂BP と比べて低い電荷輸送特性 (~0.1-0.2 cm²/Vs) を示すことを明らかにした。

3章では、エチニレンで架橋したアントラセン多量体 (1-4 量体) の合成に成功した。電荷輸送特性を SCFET 作製により評価した結果、3 量体 (0.14 cm²/Vs) は 4 量体 (3.3 × 10⁻² cm²/Vs) と比較して高い電荷輸送特性を示すことを見出した。これは単結晶の質に起因している。すなわち、多量体中でエチニレン架橋数が増えれば π 共役系は拡張されるが、エチニレンの回転に由来する構造のばらつきも上昇し、それらのバランスが重要であることを明らかにした。

4章では、エチニレン架橋ペンタセン多量体の合成を行った。1,4,8,11-テトラヒドロ-1,4:8,11-ジエタノペンタセン-6,13-ジオンとリチオ化されたシリルエチニレンを反応させた後、還元的芳香族化を行うことで、ワンポットでエチニレン架橋ペンタセン前駆体多量体 (1-5 量体) が形成することを見出した。

以上、本論文では、エチニレンを有する π 共役系分子の合成や、それらのパッキング構造と電荷輸送特性との相関解明に成功した。本博士論文で得られた知見は今後の有機半導体分子の設計に有用な指針を与えるものである。よって審査員一同は本論文が博士 (工学) の学位論文として価値あるものとして認めた。