

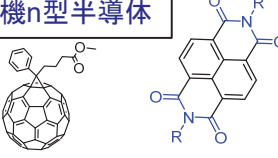
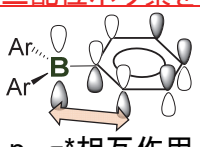
研究成果報告書

研 究 題 目	三配位ホウ素を含む環状 π 電子系を用いた新しい n 型有機半導体材料の創出		実 施 年 度
			2018-2019 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学大学院 工学研究科 応用化学専攻	
	氏 名	安達 洋平	印

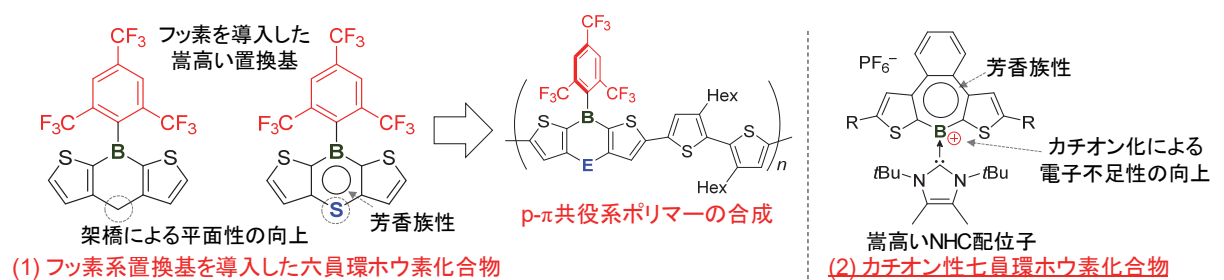
1. 研究の目的・背景

有機半導体材料は、有機薄膜太陽電池や有機 EL などの次世代電子デバイスを構成する重要な材料である。半導体材料にはホール輸送性の p 型と電子輸送性の n 型半導体が存在するが、有機半導体においては p 型の半導体が数多く報告されている一方で、n 型半導体は構造のバリエーションが少なく、優れた性能を示す新たな骨格構造が求められている。

一方で、三配位ホウ素は空の p 軌道を有することから、 π 共役系に組み入れると軌道間相互作用が効果的にはたらき、LUMO 準位が低下することで電子不足な性質を示すようになる。そのため、**三配位ホウ素を含む π 共役系は n 型半導体材料の新しいビルディングブロックとして有望な骨格であると考えられる**。しかし三配位ホウ素化合物は一般に化学的な安定性が低く、また単純な骨格では n 型半導体として駆動するほどの低い LUMO 準位が得られない。そのため、これまでに三配位ホウ素を含む π 共役系を n 型半導体材料として利用した例は限定的であり、その実現には**化学的安定性を向上させるとともに、電子不足性を強める分子設計が必要である**と言える。

有機n型半導体  フラーレン系材料 イミド系材料	p型材料と比べて... ・低い電子移動度 ・低い大気安定性 ・構造が限定的 優れたn型特性を示す新しい構造が必要！	三配位ホウ素を含むπ共役系  低いLUMO準位 ⇒ 新しいn型半導体材料に？ 課題: 化学的安定性の強化 電子不足性
---	--	--

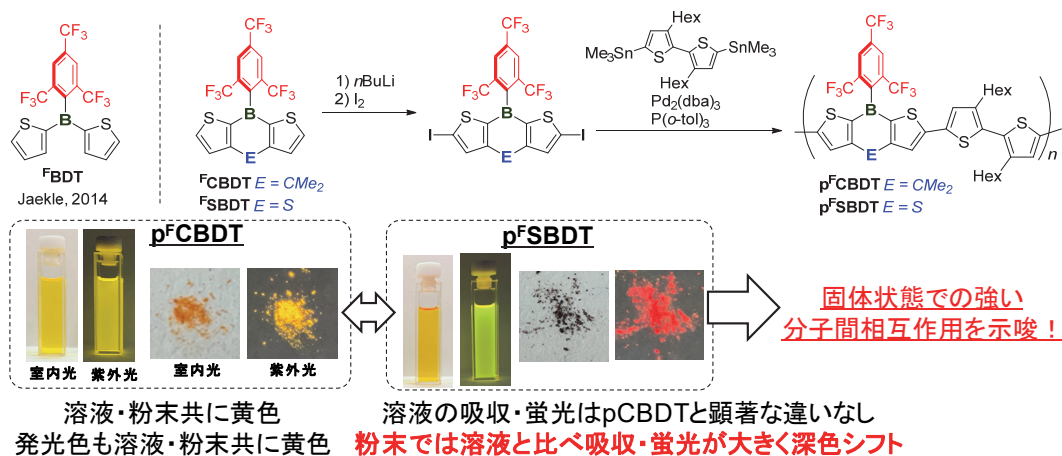
本研究ではホウ素上への嵩高い置換基の導入や、ホウ素を含む環構造に芳香族性を付与することで、三配位ホウ素部位の安定化を狙った。また電子求引性のフッ素原子の導入や、ホウ素部位をカチオン化することで、分子の電子不足性を高めることを狙った。これらの分子設計を組み合わせることで、**高い化学的安定性と強い電子不足性を示す、新しい含ホウ素環状 π 電子系ビルディングユニットを合成し、それらのポリマー化と物性評価を行った**。



2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

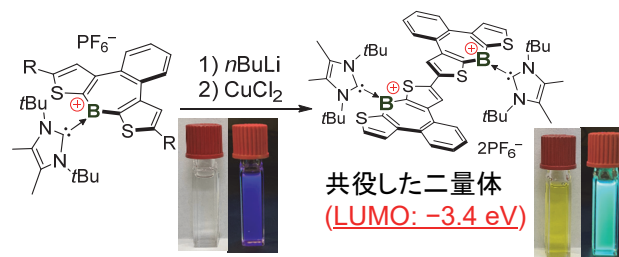
(1) ^FMes 基を導入した六員環ホウ素化合物

本研究では、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル(^FMes)基を有するジチエニルボラン(^FBDT)をベース骨格に、チオフエン間の共平面性の向上と電子状態のチューニングを目的として、2つのチオフエン環のβ位を炭素や硫黄で架橋した、新しい含ホウ素ビルディングユニット(^FCBDT, ^FSBDT)を合成した。期待通りこれらの化合物は安定で、空气中で数か月保存しても分解は見られなかった。さらに低温条件下では強塩基に対しても安定であり、ブチルリチウムを用いたリチオ化反応を経てジヨード体を合成することができた。得られたジヨード体を原料に新奇な p-π 共役系ポリマー **p^FCBDT** 及び **p^FSBDT** を合成した。興味深いことに、**p^FCBDT** では固体と溶液でほぼ同じ吸収・発光特性が見られたのに対し、**p^FSBDT** は固体状態で吸収・蛍光が顕著にレッドシフトしていることが明らかになった。嵩高い ^FMes 基が存在するにも関わらず、架橋元素のわずかな違いによって強い分子間相互作用が発現することは興味深く、また半導体材料への応用が期待できる。



(2) カチオン性七員環ホウ素化合物の合成

三配位ホウ素化合物の電子不足性の根本的な強化を目的として、ホウ素部位のカチオン化を行った。得られた化合物は芳香族性と嵩高い NHC 配位子によって強く安定化されており、一般的なカチオン性ホウ素化合物では見られないような、十分な大気安定性を示すだけでなく、リチオ化を経たカップリング反応により二量体を得ることができた。この二量体はフラレーン誘導体に匹敵する低い LUMO 準位を有しており、今後適切な分子設計を行うことで、このカチオン性環状骨格をベースとした新しい n 型半導体材料を得ることができると期待できる。



合成に関しては申請時の計画は概ね達成された。得られた化合物の n 型半導体特性の調査には未だ至っていないが、本研究で得られた含ホウ素ビルディングユニットやポリマーは低い LUMO 準位や興味深い光物理化学的特性を有しており、n 型半導体材料のみならず、他の光電子材料としての応用も十分に期待できると考えられる。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

消耗品費：152 万円(試薬類：88 万円、ガラス器具類：18 万円

その他アルゴンガスやゴム手袋など 46 万円)

旅費：6 万円

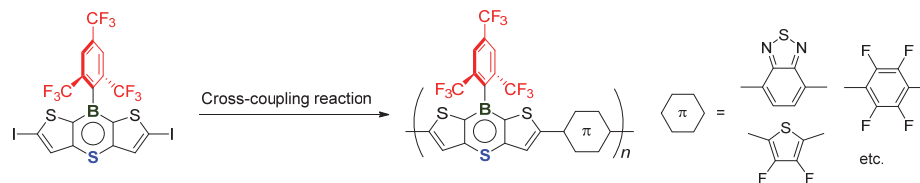
英文校閲費：2 万円

合計 160 万円

使用した経費は概ね申請時の計画通りであった。計画時と比べその他の消耗品費がやや増えた理由としては、化合物の精製に用いる GPC システムが故障したため、予算の一部をスペアパーツの購入費に充てたためである。また、予算の一部は英文校閲費として使用した。成果の一部を発表した論文は英国化学会(RSC)の *Chemical Communications* に掲載され、雑誌のバックカバーにも採用された。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では新しい三配位ホウ素を含む π 共役系ビルディングユニットの合成に成功し、それらが高い化学的安定性や低い LUMO 準位、強い分子間相互作用など、半導体材料として望ましい物性を有することを明らかにした。特に硫黄原子を導入した **p^FSBDT** では、嵩高い置換基を有するにも関わらず強い分子間相互作用が確認されたことから、半導体特性の発現が期待できる。今後は、すでに合成したポリマーの半導体物性の評価を行うとともに、ホウ素ビルディングユニットと電子欠損性ユニットとのコポリマー化を行うことで、三配位ホウ素ユニットをベースとした、様々な電子不足性 p - π 共役系ポリマーを合成する予定である。ポリマーにおいて n 型の半導体特性が得られた場合には、有機薄膜太陽電池や有機トランジスタの半導体材料としての利用が期待できる。



- ・ 新しい電子欠損性 p - π 共役系ポリマーの合成
- ・ 半導体特性の評価

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

<原著論文>

- 1) “Extended conjugated borenium dimers via late stage functionalization of air-stable borepinium ions”; Yohei Adachi, Fuka Arai, Frieder Jäkle, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 5119-5122.
(Selected as a back cover picture)
- 2) “Synthesis of Carbon-Bridged Dithienylboranes and Their Derivatization via Lithiation”; Yohei Adachi, Takanori Nomura, Joji Ohshita, in preparation

<学会発表>

- 1) “ボレピン環を主鎖に有する $p-\pi$ 共役ポリマーの合成と物性”
新井風芽、大下浄治、安達洋平 第 68 回高分子討論会, 福井, 2019/9/25-27, 1B08
- 2) “Synthesis and Properties of Benzo[*d*]dithieno[*b,f*]borepins and Their Polymers”
Yohei Adachi, Takanori Nomura, Fuka Arai, Joji Ohshita
The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018), 広島, 2018/12/4-7, 6P-T3-021c
(IPC2018 Poster Award: NPG Asia Materials Award)
- 3) “Stable conjugated borenium cation system with borepin structure”
Yohei Adachi, Joji Ohshita, Frieder Jäkle, 日本化学会 第 100 春季年会, 2020/3, 1C3-36