

整理番号	2021-J-059	報告者氏名	安達 洋平
------	------------	-------	-------

研究課題名 ツイスト型共役系高分子の創出と有機薄膜太陽電池への応用

<代表研究者> 機関名：広島大学大学院  
先進理工系科学研究科 職名：助教 氏名：安達 洋平

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：  
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近年、有機ELや有機薄膜太陽電池(OPV)、有機電界効果トランジスタ(OFET)に代表されるような有機エレクトロニクスが盛んに研究されている。有機半導体中でも、電子をキャリアとするn型半導体材料は構造的な多様性に乏しく、新たな骨格の創出が求められている。例えば典型的なn型半導体であるフラレン誘導体は優れた半導体特性を示すが、可視光の光吸収が非常に弱い。またペリレンジイミド系に代表されるフラレン以外のn型半導体は、光吸収能は優れているものの、高平面性・高極性な骨格が多く、有機溶媒への溶解性が問題となることが多い。溶解性の改善のために長鎖のアルキル基を導入すると固体状態での $\pi$ 電子密度が低下するため、半導体特性が低下する。本研究ではこれらの問題を解決するために、二重結合のねじれを利用した、全く新しい分子設計に基づくn型半導体材料の創出を目指した。

具体的には、2つの三環性骨格を二重結合で連結したビス(トリサイクリック)アロマティックエン(BAE)骨格に3配位ホウ素とチオフェン環を導入した化合物を合成し、その誘導体化・ポリマー化を行うことで、ねじれた $\pi$ 共役系をベースとする新しい半導体材料の合成を試みた。残念ながら、ベースとなるBAE骨格の臭素化などがうまく進行しないことが明らかとなったため、現在までに当初目標としていた共役系ポリマーは得られておらず、半導体特性の評価には至っていない。

一方で選択的な官能基化を目的として、ベースとなるBAE骨格を非対称化した、新奇なBAE化合物を得ることに成功した。またそれらの化合物が、ルイス塩基性溶媒中でのみ非常に効率的な光環化反応を示すことや、外部刺激に応答して色が変わるサーモクロミズム・メカノクロミズム特性などの、興味深い物性を示すことも明らかになることができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

招待講演

- Japan-US Workshop on Organic/Inorganic Hybrid Materials  
Synthesis of New Boron-Introduced Conjugated Systems and Their Optical Properties  
○Yohei Adachi

口頭発表

- 2022 年日本化学会中国四国支部大会広島大会  
含ホウ素三環性骨格を連結したアルケンの合成と特性評価  
○山田航平、安達洋平、大下浄治
- 第 41 回無機高分子研究討論会  
ホウ素を含む混み合った共役系アルケンの合成と特性評価  
○山田航平、安達洋平、大下浄治

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

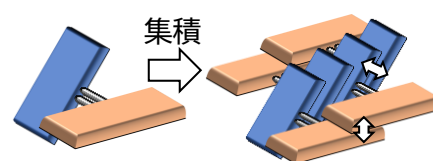
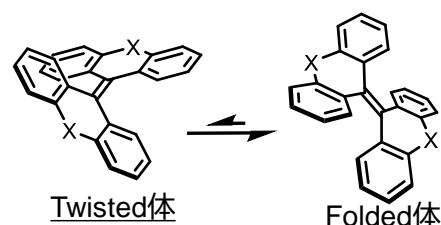
### 【背景】

有機エレクトロニクスに用いられる有機半導体材料には、浅い HOMO 準位を持つ p 型半導体と、深い LUMO 準位を持つ n 型半導体が存在する。一般的にベンゼン環やチオフェン環をベースとした材料は浅い HOMO 準位を持つため、p 型半導体として駆動する一方で、深い LUMO 準位を持つ材料は比較的骨格の多様性に乏しく、新たな骨格の創出が求められている。

一方で三配位ホウ素は空の p 軌道を有することから、 $\pi$  共役系に導入することでホウ素の p 軌道と  $\pi$  系の  $\pi^*$  軌道が相互作用し ( $p$ - $\pi^*$  相互作用)、化合物の LUMO 準位を選択的に低下させることができる。そのため三配位ホウ素を導入した  $\pi$  共役系は潜在的に n 型半導体材料として利用できる可能性を秘めている。

また、一般的に有機半導体材料では効果的なホッピング伝導を実現するために、広い  $\pi$  平面を持つ分子設計が必要であり、固体状態で強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用を持つために溶解性が低い。この問題を解決するために、嵩高い長鎖のアルキル基が導入されるが、一方でアルキル基の導入は固体状態での  $\pi$  電子の密度を低下させるため、本質的に半導体としては不利な分子設計であると言える。そこで申請者は、 $\pi$  共役系をねじれた状態で配置することで、溶解性を損なうことなく、高い半導体特性を示す材料が得られるのではないかと期待した。この目的を達成するため、2つの三環性骨格を二重結合で連結した、ビス（トリサイクリック）アロマティックエン（BAE）と呼ばれる骨格に着目した。BAE は三環性骨格同士の立体反発のため、三環性骨格が折れ曲がっ

▶ Bistricyclic aromatic ene (BAE)



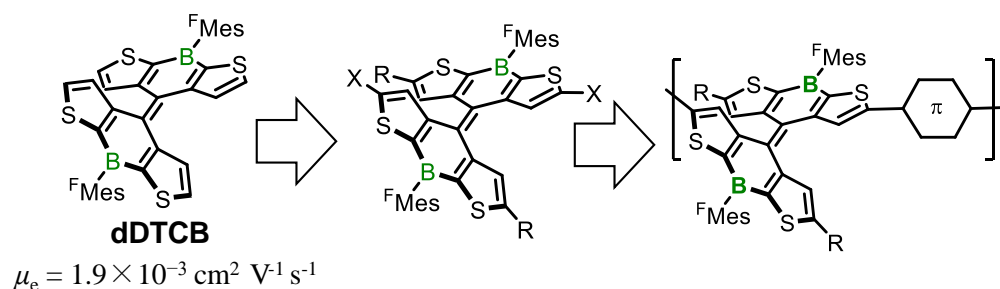
- ✓スリップしたスタック
- ✓高い溶解性
- ⇒可溶性置換が不要

た folded 体や、中央の二重結合がねじれた twisted 体などの配座異性体が存在する。これらの配座異性体はエネルギー差が近い場合には相互変換が可能であり、熱や機械的刺激に応答して色調が変化するクロミック材料として機能することも報告されている。本研究では固体状態で分子同士がスリップした状態での  $\pi$  スタックを実現するため、固体状態で twisted 体をとる分子設計が好ましいと考えられる。

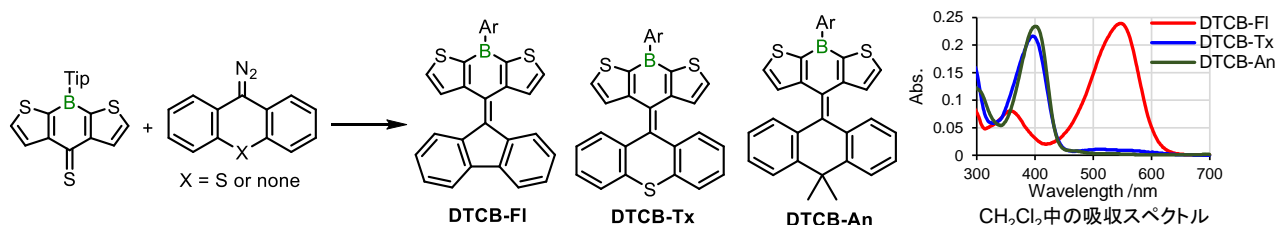
申請者は以前、ホウ素とチオフェン環を導入した BAE である **dDTCB** を合成し、この骨格が溶液中・固体状態で twisted 体をとることを報告している。また **dDTCB** は  $-4.0$  eV と非常に深い LUMO 準位を有するため、n 型半導体特性を示した。この半導体特性の向上を目的として、**dDTCB** をベースとする  $\pi$  共役系ポリマーの合成を試みた。

### 【結果と考察】

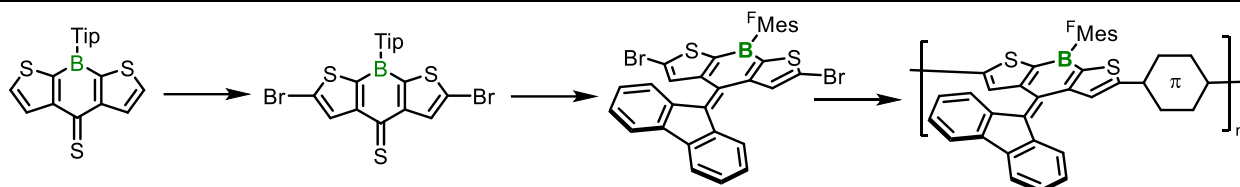
まず  $\pi$  共役系を拡張するための足掛かりとして、**dDTCB** の官能基化を試みた。NBS を用いた臭素化反応では、室温では全く反応が進行せず、酸を添加して加熱したところ、ホウ素部位が脱離した分解物が生成した。またブチルリチウムによる脱プロトン化についても様々な温度条件や溶媒を検討したものの、いずれの条件でも反応が全く進行せず、**dDTCB** は非常に反応性が低い分子であることが明らかになった。そのため残念ながら、現在までに目的とする  $\pi$  共役系ポリマーは得られていない。



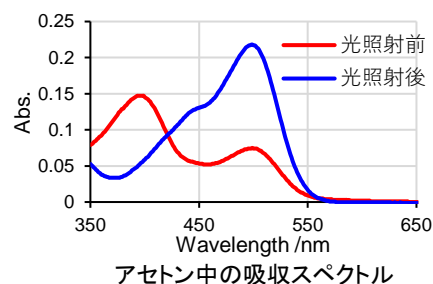
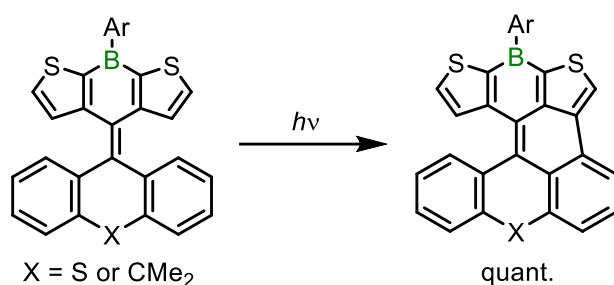
一方で一次元の共役系ポリマーを合成するためには、一分子内の2か所に選択的に置換基を導入する必要がある。しかし **dDTCB** は分子内に4つのチオフェン環を有するため、2か所を選択的に修飾することは困難であると考えられる。そこで BAE 骨格を非対称化することで、チオフェン環の反応点を減らす分子設計を行った。化合物の合成は Barton-Kellogg 反応を用い、フルオレンを導入した **DTCB-FI**、チオキサテンを導入した **DTCB-Tx**、ジヒドロアントラセンを導入した **DTCB-An** を得た。



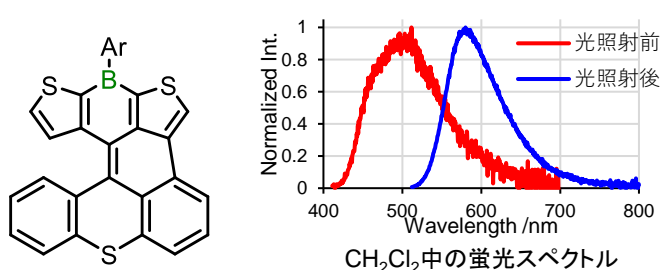
吸収スペクトルの測定を行ったところ、**DTCB-FI** は可視光領域に、**DTCB-Tx** 及び **DTCB-An** では紫外領域に主な吸収帯が存在することが明らかになった。一般的に BAE は twisted 体が可視領域に、folded 体が紫外領域に吸収を有することから、**DTCB-FI** は twisted 体、**DTCB-Tx** 及び **DTCB-An** は folded 体の方が熱力学的に安定な配座異性体であることが示唆される。今後は twisted 体が安定な **DTCB-FI** をベースに、官能基化及びポリマー化を検討する予定である (次頁上図)。



一方で、**DTCB-Tx**、**DTCB-An** は溶液中で興味深い反応性を示した。**DTCB-Tx** のアセトン溶液を室内光下で放置すると、徐々に黄色に着色する変化が観測された。この変化を  $^1\text{H NMR}$  によって重アセトン中で観察すると、片側のチオフェン環とベンゼン環が縮合し、光環化反応を起こしていることが明らかになった。この反応は THF やピリジンなどのルイス塩基性溶媒中で観測され、ほぼ 100% の収率で環化体が得られることがわかった。

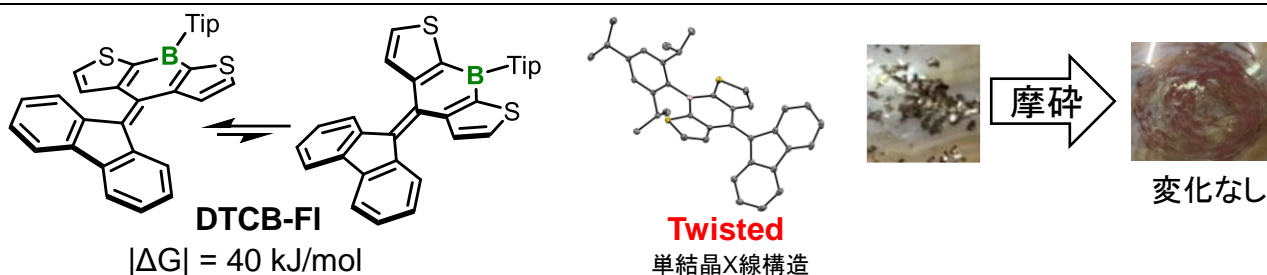


またこの光環化反応はトルエンやジクロロメタンなどの非配位性溶媒中では極めて遅いことから、ルイス塩基性の溶媒分子の三配位ホウ素中心への配位が分子の HOMO 準位を上昇させ、反応を促進していることが示唆される。光環化後の化合物は剛直な構造を有するため、環化前の化合物と比較して吸収・蛍光スペクトルが大きく長波長化した。

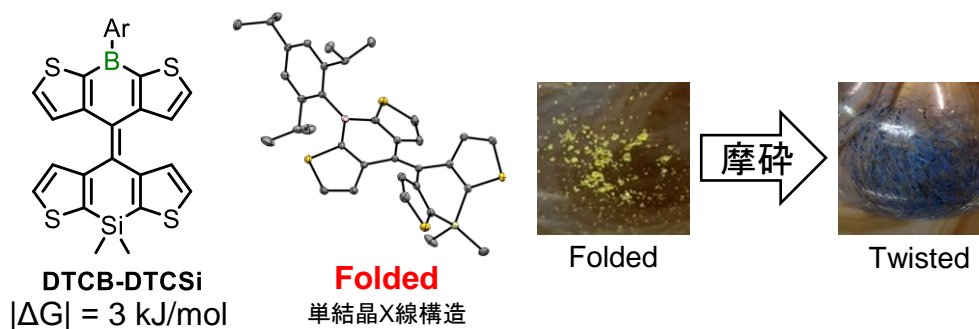


また発光量子収率は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中で 32% と比較的良好であった。光環化体は単結晶構造からわかるように、らせん構造を有するため、円偏光発光特性を示すことも期待される。

**dDTCB** は *twisted* 体の熱力学的な安定性が圧倒的に高いため、*folded* 体への異性化は起こらず、クロミック特性は示さない。非対称化が異性化に与える影響を調査するために、今回合成した新規 BAE についてクロミック特性を調査した。3つの化合物はいずれもサーモクロミズム・メカノクロミズム特性を示さず、片方の配座異性体の熱力学的安定性が非常に高いことが示唆された。DFT 計算によって *twisted* 体と *folded* 体の自由エネルギー差を比較すると、**DTCB-FI** は *twisted* 体の方が 40 kJ/mol 安定であり、**DTCB-Tx** では *folded* 体の方が 20 kJ/mol 安定であることが分かった。一般的に BAE にクロミック特性を付与するには、エネルギー差が数 kJ/mol 程度と十分に小さい必要がある。これらの合成した BAE では配座異性体間のエネルギー差が大きすぎるために、クロミック特性を示さなかったと推測される (次頁上図)。



次に、DFT 計算によって異性体間のエネルギー差が小さな分子を設計することで、**dDTCB** をベースとしたクロミック材料の創出を試みた。**dDTCB** は三環性骨格が剛直な骨格であり、三環性骨格が折れ曲がる **folded** 体が熱力学的に不安定である。そのため、三環性骨格に結合長の長いフレキシブルなユニットを導入することで、**folded** 体を安定化することができると考えられる。実際にホウ素をケイ素原子に置換した化合物の DFT 計算を行ったところ、**twisted** 体と **folded** 体の自由エネルギー差はわずか  $3 \text{ kJ/mol}$  であり、クロミック特性を示すことが期待された。実際に Barton-Kellogg 反応により合成を行ったところ、再結晶を行うことで淡黄色の結晶が得られた。これを摩砕すると濃緑色へと変化し、明瞭なメカノクロミズム特性を示すことが明らかになった。



### 【結論】

本研究ではホウ素とチオフェンからなる新規な非対称 **BAE** を合成した。合成した **BAE** は導入した骨格に応じて安定な配座異性体が異なり、三環性骨格が光学特性やクロミック特性に大きな影響を与えることを明らかにした。またルイス塩基性溶媒中でのみ光環化反応が観測されるなど、ホウ素の元素的特徴が明瞭に現れることも明らかになった。当初の目的であった半導体特性の評価には至っていないものの、今後 **DTCB-FI** をベースとした新しい材料を合成し、その評価を行う予定である。