

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350016

研究課題名（和文） ホスホールを基軸とする新奇  $\pi$  共役分子の構築と機能探索
 研究課題名（英文） Construction and Search for the Function of Novel  
Phosphole-Based  $\pi$ -Conjugated Molecules

研究代表者

俣野 善博 (MATANO YOSHIHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40231592

研究成果の概要(和文):ホスホールを含む新しい  $\pi$  共役分子を効率よく合成する方法を確立し、さまざまなスペクトル解析や X 線結晶構造解析を利用して得られた誘導体の構造-物性相関を明らかにした。さらに、電子を運ぶ能力や可視光を吸収する能力が高い誘導体を有機太陽電池の材料として活用した。得られた結果は、新たに構築されたホスホール誘導体が有機材料として高い潜在力を保有することを示している。

研究成果の概要(英文):New efficient methods for the synthesis of phosphole-containing  $\pi$ -conjugated molecules were established, and their structure-property relationships were unveiled by various spectroscopy and X-ray crystallography. In addition, some derivatives with high electron-transporting and/or visible-light absorbing abilities were utilized for organic photovoltaics. All the results represent high potential of the newly constructed phosphole derivatives as functional organic materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,800,000円	2,640,000円	11,440,000円
2011年度	3,300,000円	990,000円	4,290,000円
2012年度	3,300,000円	990,000円	4,290,000円
総計	15,400,000円	4,620,000円	20,020,000円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：ホスホール、チタナサイクル、クロスカップリング、多量体、キャリア移動度、有機太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 不飽和複素五員環（ヘテロール）は、その物性が要となるヘテロ原子の特性に強く依存するという点で魅力的な化合物群である。中でも、チオフェンやピロールに関しては基礎・応用両面から研究が幅広く展開されており、特に  $\pi$  共役置換基を持つ縮環体や多量体は、導電性材料や増感剤として様々な場で利用されている。

(2) 本研究の主役となるホスホールは、ピロールの窒素をリンで置換したヘテロール

であるが、その物性はピロールの物性とは大きく異なる。すなわち、ホスホールは環状ジエン骨格に共役可能な置換基を導入することで容易に  $\pi$  系を拡張することができる。さらに、ホスホールのフロンティア軌道をリン上の化学修飾により制御することもできる。また、ホスホール多量体は長波長側の可視光を吸収する能力が高く、分極しやすいことが理論計算により予測されている。

(3) ホスホールの物性面での特徴は、可視・近赤外光捕集材料、非線形光学材料、電子輸

送材料等を構築するうえで魅力的なものであり、 $\pi$ 系に組み込まれたホスホール誘導体の化学に近年多くの関心が寄せられている。しかしながら、 $\pi$ 共役ホスホール誘導体の機能探索はピロールやチオフェン類縁体と比べて大きく立ち後れていた。したがって、 $\pi$ 共役置換基をホスホール骨格に導入する汎用性の高い合成法を確立し、その構造および基礎物性を根底から理解した上で機能性材料としての応用を図ることは、極めて重要かつ魅力的な基盤研究課題といえる。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、ホスホールを基軸とする新奇 $\pi$ 共役分子を構築し、その構造-物性相関を明らかにした上で、ホスホール及び $\pi$ 共役部位それぞれの特性が相乗的に発揮されるような機能性材料の設計指針を提案することである。

(2) 具体的には、縮環ホスホール、2,5-ジアリールホスホール、 $\alpha,\alpha'$ -直接連結ホスホール多量体、ホスホールを含むハイブリッド多量体を主な研究対象とする。物性としては、吸収・発光特性とキャリア輸送特性に着目し、 $\pi$ 共役系に組み込まれたホスホールが醸し出す特徴を基礎化学的な立場から明らかにする。その上で、有機薄膜太陽電池を題材として、新たに構築した化合物群の材料としての性能を評価する。

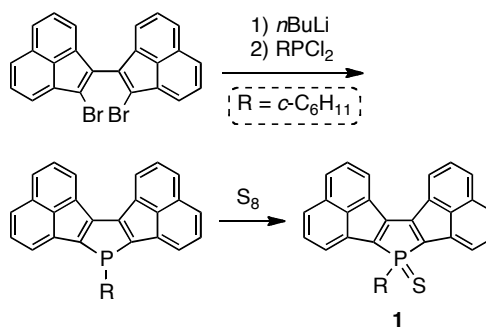
## 3. 研究の方法

(1) 以下の五つの課題(i)~(v)を設定した。(i)芳香環が縮環した新しいベンゾホスホール誘導体の合成と構造-物性相関の解明。(ii)クロスカップリング反応を利用した2,5-ジアリールホスホールのライブラリー化と置換基効果の解明。(iii) $\alpha,\alpha'$ -連結ホスホール多量体の合成とその物性の解明。(iv)ホスホールを含む共役ハイブリッド多量体の合成とその物性の解明。(v) (i)~(iv)で合成した $\pi$ 共役ホスホール誘導体を構成要素として含む有機薄膜太陽電池の作製と機能評価。

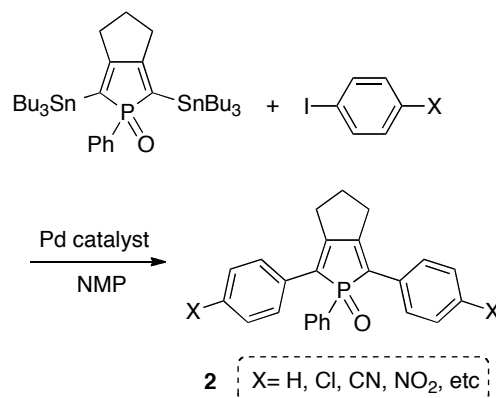
(2) 標的化合物となるベンゾホスホール、2,5-ジアリールホスホール、 $\alpha,\alpha'$ -直接連結型ホスホール多量体、ホスホールを含むハイブリッド多量体の合成には、『チタナサイクルを経由するホスホール骨格構築法』と『クロスカップリング反応』を利用した。次いで、得られた化合物の構造、吸収・発光特性、電気化学特性、熱的安定性、ガラス転移温度を系統的に調べ、 $\pi$ 共役系を構成する各ユニットの役割(構造-物性相関)を解明した。さらに材料への展開が可能な候補化合物については、キャリア移動度の測定を行った上で、有機薄膜太陽電池のバッファ層あるいは光活性層兼キャリア輸送層としての性能を評価した。

## 4. 研究成果

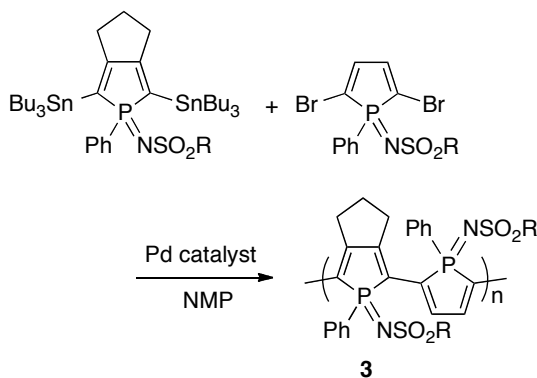
(1) 新しい縮環ホスホールの合成と構造-物性相関の解明: 2,2'-ビアセナフチレンのジリチオ体とジクロロフェニルホスフィンの反応により、ジアセナフト[b,d]ホスホール誘導体を合成し、リン上の化学修飾によりP=S体(1)へ変換した。また、得られた誘導体1の構造、吸収・発光特性、電気化学特性を詳細に調べ、一電子還元により生じるラジカルアニオンの電子スピンの $\pi$ 系全体に渡って非局在化することを見いだした。さらに、一電子還元過程の再配列エネルギーが小さな誘導体を用いてTime-Of-Flight法により電子輸送能を評価した結果、ホスホール誘導体の電子移動度として世界最高値が得られたことから、縮環ホスホール誘導体が電荷輸送材料として高い潜在力を持つことが明らかとなった。



(2) 2,5-ジアリールホスホールのライブラリー化と置換基効果の解明: 鎖状 $\pi$ 共役ホスホールの基礎物性を理解する目的で、 $\alpha$ 位にスタンニル基あるいはヨード基を持つホスホールのクロスカップリング反応を利用して、さまざまなアリール基を持つパイ共役ホスホール誘導体2の合成を行った。また、得られた誘導体の末端置換基が $\pi$ 系全体に及ぼす電子効果を系統的に評価し、中心のホスホールを電子受容体とするドナー=アクセプター型の電荷移動相互作用が、励起状態において顕著に発揮されることを見いだした。



(3) ホスホールを構成要素とするポリマーの合成と構造-物性相関の解明:  $\alpha$  位にスタンニル基あるいはヨード基を持つホスホール単量体同士のクロスカップリング反応を利用して、ホスホールのみで構成されるポリマー (ポリホスホール) **3** を合成・単離した。この際、Staudinger 反応を利用してリン上にアルキルスルホンアミド基 (可溶性置換基) を導入したことで、アルキル鎖が異なる誘導体を簡便な方法で合成できるようになった。また、高分子量のポリマーは、その吸収末端が 900nm にまで達する狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ事が明らかとなった。次いで、得られた誘導体のキャリア輸送特性を Time-Of-Flight 法により評価した結果、高分子のアモルファス膜としては比較的高いホール移動度および電子移動度が観測された。これらの結果は、イミノホスホルル基で架橋されたポリアセチレンネットワークが、電荷輸送材料の母核として有望であることを示している。

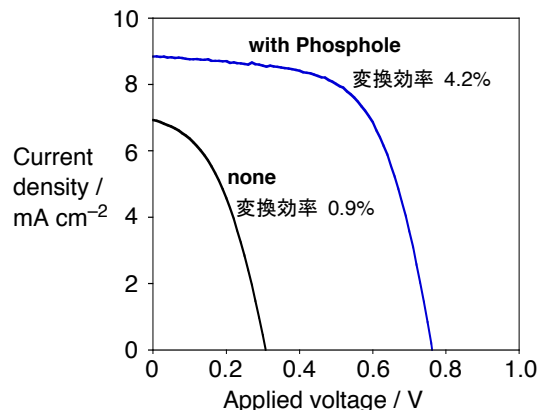


(4) ホスホールとチオフェンを構成要素とするハイブリッド型ポリマーの合成と構造-物性相関の解明: 有機薄膜太陽電池の光活性層としての利用を念頭に置き、クロスカップリング反応を利用して、ホスホールとチオフェンとの交互共役ポリマーを合成した。得られたポリマーの吸収・発光特性およびイオン化ポテンシャルを測定した結果、ホスホールとチオフェンとの組み合わせにより、高いドナー=アクセプター性が生じることや HOMO と LUMO が大きく低下することなどが明らかとなった。

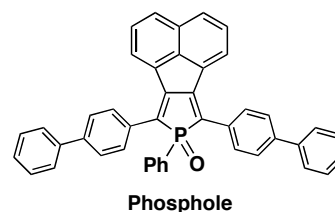
(5) ホスホール誘導体を含む有機薄膜太陽電池の作製と性能評価: 合成した各種ホスホール誘導体のうち、一部の縮環ホスホールを用いて有機薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。具体的には、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT; 電子供与体) とフラレン誘導体 (IC<sub>70</sub>BA; 電子受容体) で構成される有機薄膜太陽電池の陰極バッファ層として縮環ホスホール誘導体を挿入し、バッファ層が存在しないデバイスとの比

較を行った。その結果、ホスホールの挿入により光電変換効率が大幅に向上することが確認された。縮環ホスホールの高い電子受容性と電気化学的還元に対する安定性がデバイスの高性能化に結びついたと考えている。

有機薄膜太陽電池の電流-電圧曲線



ITO/PEDOT:PSS/P3HT:IC<sub>70</sub>BA/buffer layer/Al



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Yoshihiro Matano, Hiroshi Ohkubo, Yoshihito Honsho, Arihiro Saito, Shu Seki, Hiroshi Imahori, Synthesis and Charge-Carrier Transport Properties of Poly(phosphole *P*-alkanesulfonylimide)s, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 932-935. 査読有 DOI: 10.1021/ol4000982
- ② Yukiko Hayashi, Yoshihiro Matano, Kayo Suda, Yoshifumi Kimura, Yoshihide Nakao, Hiroshi Imahori, Synthesis and Structure-Property Relationships of 2,2'-Bis(benzo[*b*]phosphole) and 2,2'-Benzo[*b*]phosphole-Benzo[*b*]heterole Hybrid  $\pi$ -Systems, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15972-15983. 査読有 DOI: 10.1002/chem.201203047
- ③ Yoshihiro Matano, Yusuke Kon, Arihiro Saito, Yoshifumi Kimura, Toshihiro Murafuji, Hiroshi Imahori, Divergent Synthesis of 2,5-Diarylphospholes Based on Cross-Coupling Reactions: Substituent Effects on the Optical and Redox Properties of Benzene-

Phosphole-Benzene  $\pi$ -Systems, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 919-921. 査読有 DOI: 10.1246/cl.2011.975

- ④ Yoshihiro Matano, Arihiro Saito, Tatsuya Fukushima, Yasuaki Tokudome, Furitsu Suzuki, Daisuke Sakamaki, Hironori Kaji, Akihiro Ito, Kazuyoshi Tanaka, Hiroshi Imahori, Fusion of Phosphole and 1,1'-Bi-acenaphthene: Phosphorus(V)-Containing Extended  $\pi$ -Systems with High Electron Affinity and Electron Mobility, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8016-8020. 査読有 DOI: 10.1002/anie.201102782
- ⑤ Arihiro Saito, Yoshihiro Matano, Hiroshi Imahori, Synthesis of  $\alpha,\alpha'$ -Linked Oligophospholes and Polyphospholes by Using Pd-CuI-Promoted Stille-Type Coupling, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2675-2677. 査読有 DOI: 10.1021/ol100926q

[学会発表] (計 14 件)

- ① Yoshihiro Matano, Hiroshi Ohkubo, Arihiro Saito, Hiroshi Imahori, Polymerization of Phospholes by Using Stille Coupling: Optical, Electrochemical, and Semiconducting Properties of  $\alpha,\alpha'$ -Linked Polyphospholes, *19th International Conference on Phosphorus Chemistry*, Rotterdam, 2012 年 7 月 8-12 日 (Netherland).
- ② Yoshihiro Matano, Phosphole-Containing Macrocycles, Fused  $\pi$ -Systems, and Polymers, *European Workshop of Phosphorus Chemistry 2012*, Rennes, 2012 年 3 月 22-23 日 (France).
- ③ 俣野善博, 齋藤有弘, 今堀博, 高い電子受容性と電子輸送特性を持つ縮環ホスホール誘導体の構造と物性, 基礎有機化学討論会, つくば市, 2011 年 9 月 21-23 日.
- ④ Yoshihiro Matano, Arihiro Saito, Hiroshi Imahori, Synthesis and Optoelectrochemical Properties of Conjugated Oligophospholes and Polyphospholes, *International Conference on Heterocyclic Chemistry 2011*, Glasgow, 2010 年 8 月 1-5 日 (United Kingdom).
- ⑤ Yoshihiro Matano, Synthesis and Coordination Chemistry of Phosphole-Containing Hybrid Ligands, *Zhengzhou Chemistry Workshop 2010*, Zhengzhou, 2010 年 9 月 27 日 (China).

[図書] (計 1 件)

俣野善博、東京化学同人、「有機金属化学の最前線 (現代化学増刊 44)」, 2011 年、

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 2 件)

- ①  
名称 : 光電変換材料、光電変換素子、及び太陽電池モジュール  
発明者 : 俣野善博  
権利者 : 俣野善博、今堀博、大坪才華、秋山誠治  
種類 : 特許  
番号 : 特許 2012-126712 号  
取得年月日 : 2012 年 7 月 5 日  
国内外の別 : 国内
- ②  
名称 : 光電変換材料、光電変換素子、及び太陽電池モジュール  
発明者 : 俣野善博  
権利者 : 俣野善博、今堀博、大坪才華、秋山誠治  
種類 : 特許  
番号 : 特許第 2012-134465 号  
取得年月日 : 2012 年 7 月 12 日  
国内外の別 : 国内

[その他]

ホームページ等

[http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng\\_05/index.html](http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_05/index.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

俣野 善博 (MATANO YOSHIHIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 40231592

(2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号 :