

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655044

研究課題名（和文） 近赤外利用有機太陽電池色素の開発研究

研究課題名（英文） Study on exploitation of near-infrared dyes for organic photovoltaic cells.

研究代表者

宇野 英満 (UNO, HIDEMITSU)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20168735

研究成果の概要（和文）：

近赤外光を吸収する高共役有機化合物は、有機太陽電池の高性能化には欠くことの出来ない材料である。本申請の研究では、近赤外に吸収を持つ新規骨格色素を合成し、その電子状態を解明し、前駆体塗布変換法を用いて、有機太陽電池としての特性の検討を目指した。

ポルフィリンなどの平面二次元的に広がった π 電子系をベンゼン環で融合させた場合、融合された長軸上の横遷移とポルフィリン単体に由来する短軸上の縦遷移が必ず存在する。このため、この融合法では長波長側の吸収を近赤外領域に持っていくことができても、可視領域に強い吸収が残る。一方、ボロンジピロメテン (BODIPY) の π 電子系は、ほぼ一次元に広がっており、500nm 付近に 1 つだけ強い吸収帯を持つ。この π 電子系を長軸方向で融合して bisBODIPY としたところ、横遷移に由来する近赤外領域だけに吸収をもつ色素の合成に成功した。さらに、電子吸引性基を導入することで耐酸化性の向上も達成し、大気下で安定な近赤外色素の開発に成功した。現在、協力企業において、近赤外特異フィルター、有機太陽電池などとしての利用を検討中である。

研究成果の概要（英文）

Highly conjugated organic compounds absorbing near-infrared light are essential materials for improvement of organic photovoltaic cells. In this study, we synthesize dyes with a novel skeleton bearing near-infrared absorption and investigate their electronic properties as well as potentials for organic photovoltaic-cell materials by the solution-processed fabrication of their precursors.

When the two-dimensional π systems such as porphyrins are fused with a benzene unit, there must be two major transitions: a longitudinal transition directed along the fused rings and short transitions due to the individual porphyrin rings. Therefore, strong absorption remains in a visible region, even if the absorption with the longest wavelength reaches to the near-infrared region. On the other hand, the π system of boron-dipyrromethene (BODIPY) spreads one-dimensionally and has one strong absorption band at ca. 500 nm. We succeeded in the synthesis of bisBODIPY dyes having absorption only in the near-infrared region due to the longitudinal transition by fusion of the BODIPY chromophores in the longitudinal fashion. In addition, we succeeded in the preparation of stable near-infrared dyes under air by introduction of electron-withdrawing groups. Now, the application studies for near-infrared specific filters, organic photovoltaic cells, etc. are underway in the cooperative companies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：有機太陽電池、ペリ環状分解反応、ボロンジピロメテン、近赤外色素、ビスボロンジピロメテン

1. 研究開始当初の背景

有機電子材料には、広く動きやすく反応しにくい電子系を有していることが普遍的に要求される。近赤外領域の光を利用できる色素となるとさらに広い π 電子系が必要となる。この性質を持つ有機化合物群は、 π 面同士の相互作用が強く層状にスタックしたり、バンドルを形成したりする。このため有機合成的には扱いにくく、誘導体や類縁体の合成はおろか、精製すらも非常に難しい化合物群でもある。Anthonyらは、ペンタセン誘導体の溶解性と結晶性を制御し、塗布法で作成したOFETにおいて高い移動度 ($0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を報告した¹⁾。この方法は、置換基の位置と大きさが重要である²⁾。申請者は、TBCODP (図1) が、加熱によりペリ環状分解反応のひとつである逆 Diels-Alder 反応を起こして不溶のテトラベンゾポルフィリン (TBP) に変化することを見だし、高純度 TBP の合成に成功した³⁾。この方法は、高共役化合物の持つ本来の物性を損なうことなく、有機合成上の問題を解決したものである⁴⁾。この前駆体 TBCODP は、塗布したのちに熱変換させて OFET⁵⁾ や有機太陽電池⁶⁾ (OPV) を作成できる。

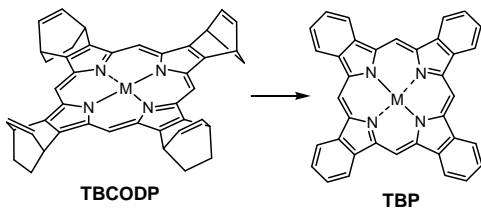


図 1

脱離する部分に他の小分子を用いることで、光により反応を進行させることもできる。我々の開発したジカルボニル架橋を有するペンタセン前駆体⁷⁾の光による分解反応 (図2) は特筆すべき成果である。この前駆体は塗布変換法を用いることで OFET とすることもできた⁸⁾。また、Neckersらは、我々の方法をヘキサセン⁹⁾ やより長いポリアセンの合成¹⁰⁾ へ応用した。

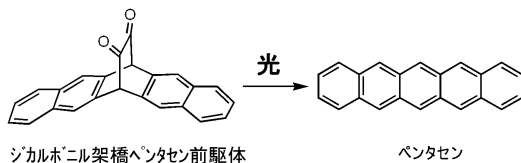


図 2

以来、ペリ環状分解反応により、 π 電子系

を融合させ、新しい高共役化合物を作り出してきた。これまでの成果を発展させるために、近赤外に吸収を有する有機太陽電池用材料の開発に着手した。

2. 研究の目的

近赤外光を吸収する高共役化合物は、有機太陽電池の高性能化には欠くことの出来ない材料である。本申請の研究では、これまでの成果をさらに発展させ、近赤外に吸収を持つ新規骨格色素を合成し、その電子状態を解明する。さらに、前駆体塗布変換法を用いて、有機太陽電池としての特性を検討する。

3. 研究の方法

ポルフィリンなどの平面二次元に広がった π 電子系をビスクロ[2.2.2]オクタジエン (BCOD) などの sp^3 炭素で連結した場合、超共役の効果によりわずかに吸収が分裂するが、本質的には元の吸収の足し合わせの UV スペクトルが得られる (図3上)。これらの π 電子系をベンゼン環で融合させた場合、融合された長軸上の横遷移とポルフィリン単体に由来する単軸上の縦遷移が必ず存在する (図3下)。このため、この融合法では長波長側の吸収を近赤外領域に持っていくことができても、可視領域に元の色素単位に由来する強い吸収が残る¹¹⁾。

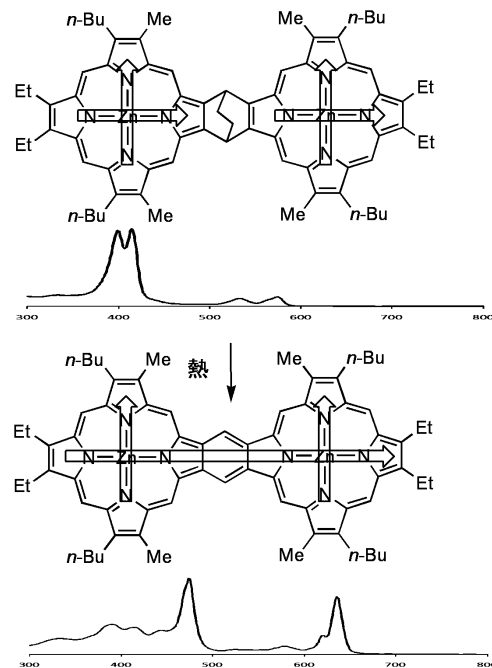


図 3

ボロンジメテン色素 (BODIPY) の π 電子系は、ほぼ一次元に広がっている。分子骨格の制限から、近赤外領域に吸収と蛍光を示す BODIPY は少ない¹²⁾。BODIPY はモル吸光係

数の大きい吸収極大の他には目立った吸収を示さず、この最大吸収波長を近赤外領域にまで伸ばせば、近赤外領域に分光特性を持つ無色の色素が創出できると考えられる (図4)。このような近赤外光を利用できる BODIPY を太陽電池などに応用できると、従来の色素と併せて用いることで、太陽光のほとんどすべての領域の光を有効活用することが期待できる。また、生体内で蛍光プローブとして用いるためには、ヘム及び水の吸収領域とかさならない 700 ~ 1000 nm の波長領域に吸収と蛍光を示すことが望まれている。申請者は、この π 電子系を長軸方向で二量化すれば、横遷移だけに由来する長波長側の吸収が現れると予測した。BCOD 連結ビス BODIPY **1** を合成し、逆 Diels-Alder 反応でベンゼン連結ビス BODIPY **2** とすることで近赤外に吸収を有する色素の合成を行うこととした (図5)。

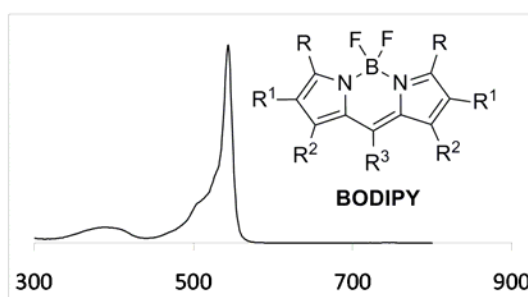


図4

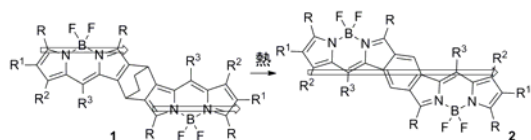
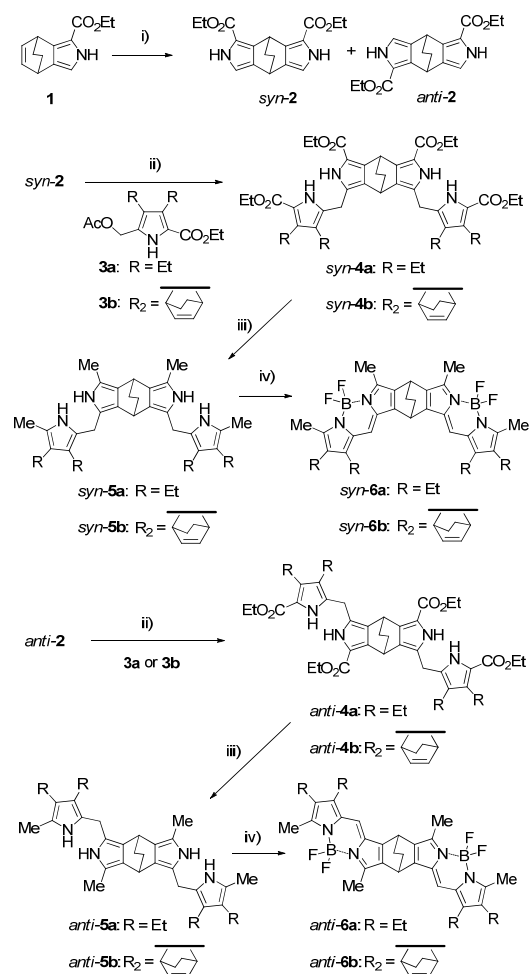


図5

4. 研究成果

カギとなるピロロイソインドール骨格を持つジピロール **2** は BCOD 縮合ピロロール **1** より既知の方法で合成した¹³⁾。syn 体および anti 体両方のジピロール **2** を用いてそれぞれ反応を行った。**2** とアセトキシメチルピロロール **3** を酢酸溶媒中、p-トルエンスルホン酸触媒で縮合させ、ビス(ジピロメタン) **4** とした。次いで、水素化リチウムアルミニウム / THF 還元条件下で、エステル基をメチル基まで還元した。その後、クロラニルで酸化し、ビスジピロメタンとした。このビスジピロメタンは不安定と考えられたため、単離せずに、反応系内に求核性の小さい Et(i-Pr)₂N, BF₃·OEt₂ を加えて反応させ、BCOD 骨格で連結された bisBODIPY とした (Scheme 1)。

得られた bisBODIPY を加熱することにより共役系を拡張・融合した bisBODIPY **7,8**、及び **9** とした (図6)。



Scheme 1

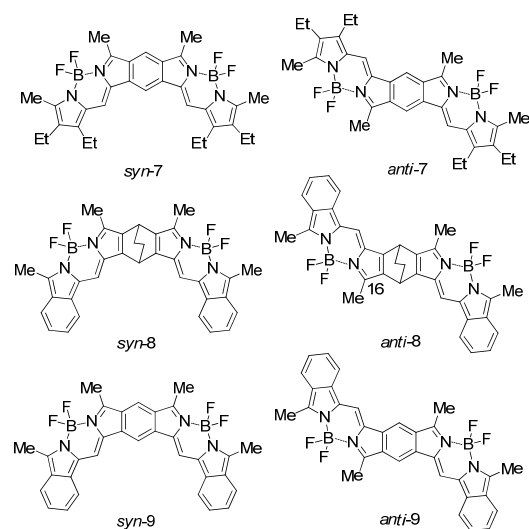


図6

syn-6a と *syn-7* (図 7, 上)、*anti-6a* と *anti-7*(図 7, 下)、*syn-6b*、*syn-8*、と *syn-9*(図 8, 上)、並びに *anti-6b*、*anti-8* と *anti-9*(図 8, 下) を図 7 及び 8 に示す。

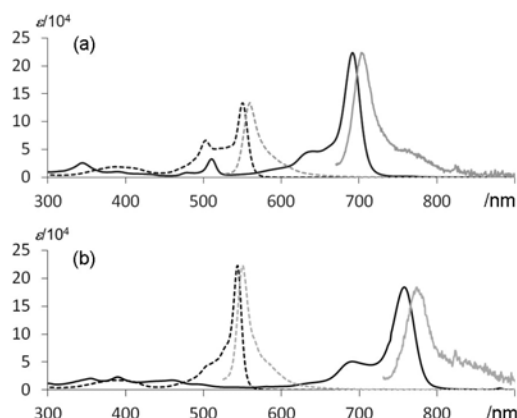


図 7, 6:点線 7:実線

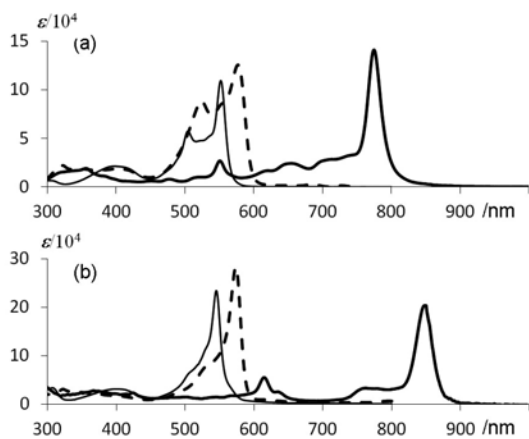


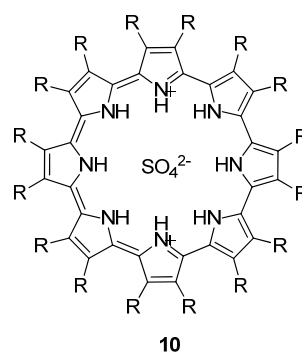
図 8, 6:実線 8:破線 9:太線

共役の融合した bisBODIPY **7** 及び **9** についてはいずれも 700nm 以上に吸収極大波長を有しており、有望な近赤外色素であることが判明した。現在、種々の置換基を導入することにより、吸収波長の長波長化と耐候性の向上を検討している。

bisBODIPY 色素のほかにも近赤外に吸収を有する色素の合成を検討した。cyclo[8] pyrrole 類は、近赤外に強い級数を有することが知られている¹⁴⁾。我々は、この cyclo[8] pyrrole 類 **10** に様々な芳香族環を縮環させることで吸収波長の長波長化を目指した。

オクタベンゾ誘導体では 1078nm、オクタアセナフト誘導体では 1483nm に強大な吸収帯があることが判明した。

現在、これらの色素を用いて近赤外フィルターや近赤外利用有機太陽電池の材料としての用途を検討中である。



引用文献

- 1) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, and S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.
- 2) J. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.
- 3) S. Ito, T. Murashima, H. Uno, and N. Ono, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 1661-1662.
- 4) 宇野英満、小野昇、有機合成化学協会誌、2002, 60, 581-592.
- 5) P. B. Shea, J. Kanichi, and N. Ono, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 014503/1-7.
- 6) Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16048-16050.
- 7) H. Uno, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, H. Yamada, T. Okujima, T. Ogawa, and N. Ono, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1981-1983; H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, and N. Ono, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 6212-6220.
- 8) A. Masumoto, Y. Yamashita, S. Go, T. Kikuchi, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, and H. Uno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, 051505/1-5.
- 9) R. Mondal R, R. M. Adhikari, B. K. Shah, D. C. Neckers *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2505-2508.
- 10) R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612-9613; C. Toenshoff and H. F. Bettinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125-4128.
- 11) H. Uno, K. Nakamoto, K. Kuroki, A. Fujimoto, and N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5773-5784.
- 12) A. Loudet and K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932.
- 13) H. Uno, S. Ito, M. Wada, H. Watanabe, M. Nagai, A. Hayashi, T. Murashima, and N. Ono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 4347-4355.
- 14) D. Seidel, V. Lynch, and J. L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422-1425.

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 34 件、うちその他査読付き論文 31 件)

- 1) π -Fused bis-BODIPY as a candidate for NIR dyes, M. Nakamura, H. Tahara, K. Takahashi, T. Nagata, H. Uoyama, D. Kuzuhara, S. Mori, T. Okujima, H. Yamada, and H. Uno, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 6840-6849.
- 2) Cyclo[8]isoindoles: Ring-Expanded and Annulated Porphyrinoids, T. Okujima, G. Jin, N. Matsumoto, J. Mack, S. Mori, K. Ohara, D. Kuzuhara, C. Ando, N. Ono, H. Yamada, H. Uno, and N. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5699-5703.
- 3) Synthesis of π -Expanded O-Chelated Boron-Dipyrrromethene As an NIR Dye, Y. Tomimori, T. Okujima, T. Yano, S. Mori, N. Ono, H. Yamada, and H. Uno, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 3187-3193.

[学会発表] (計 84 件、うちその他 71 件)

- 1) B,O-キレート型ジピロメテンホウ素錯体の合成、志田陽一、富盛祐也、奥島鉄雄、森重樹、中江隆博、宇野英満、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日～2013 年 3 月 25 日、草津。
- 2) ペリ環状分解反応による π 電子系の構築、宇野英満、第 6 回有機 π 電子系シンポジウム (招待講演)、2012 年 12 月 14 日～2012 年 12 月 15 日、松山。
- 3) 近赤外色素としての共役拡張 bisBODIPY の合成研究、北東政波、中村光則、中江隆博、森重樹、奥島鉄雄、宇野英満、2012 ハロゲン利用ミニシンポジウム、2012 年 11 月 30 日、岡山。
- 4) B,O-キレート型ジピロメテンホウ素錯体の合成、志田陽一、西岡紀理、富盛祐也、森重樹、中江隆博、宇野英満、奥島鉄雄、2012 ハロゲン利用ミニシンポジウム、2012 年 11 月 30 日、岡山。
- 5) BisBODIPY 近赤外色素の合成とその電子状態の解明、中村光則、高橋功太郎、森重樹、中江隆博、奥島鉄雄、宇野英満、

第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 19 日～2012 年 9 月 21 日、京都。

- 6) 多環式芳香族縮環シクロ[8]ピロールの合成と物性、安藤千恵、松本直樹、奥島鉄雄、森重樹、小原敬士、中江隆博、宇野英満、第 23 回基礎有機化学討論会、2012 年 9 月 19 日～2012 年 9 月 21 日、京都。
- 7) Synthesis of π -Expanded Cyclo[8]pyrroles, T. Okujima, T. Nakae, S. Mori, K. Ohara, H. Uno, N. Matsumoto, C. Ando, G. Jin, H. Yamada, Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2012 年 7 月 1 日～2012 年 7 月 7 日, Jeju, Korea.
- 8) Synthesis and Properties of β -Substituted Cyclo[8]pyrroles, T. Okujima, T. Nakae, S. Mori, K. Ohara, H. Uno, C. Ando, N. Matsumoto, Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2012 年 7 月 1 日～2012 年 7 月 7 日, Jeju, Korea.
- 9) 安定な bisBODIPY 近赤外色素の合成と物性、中村光則、高橋 功太郎、永田央、宇野英満、奥島鉄雄、森重樹、高次 π 空間の創発と機能開発第 7 回公開シンポジウム、2012 年 3 月 13 日～2012 年 3 月 14 日、松山。
- 10) Construction of New π -Conjugated Heterocyclic Systems Based on the Pericyclic Cycloreversion, H. Uno, T. Okujima, and S. Mori, 3rd International Conference on Heterocyclic Chemistry, 2011 年 12 月 11 日～2011 年 12 月 15 日, Jaipur, India.
- 11) ベンゼン架橋 BODIPY 二量体の分光特性と置換基効果、田原寛之、中江隆博、森重樹、奥島鉄雄、宇野英満、2011 ハロゲン利用ミニシンポジウム(第 4 回臭素化学懇話会年会)、2011 年 11 月 25 日、宇都宮。
- 12) ベンゼン連結 bisBODIPY の合成と物性、田原寛之、中村光則、森重樹、中江隆博、奥島鉄雄、宇野英満、高橋功太郎、2011 年日本化学会西日本大会、2011 年 11 月 12 日～2011 年 11 月 13 日、徳島。
- 13) Efficient synthesis of highly π -expanded heterocycles based on the pericyclic cycloreversion, H. Uno, 23rd International Congress of Heterocyclic Chemistry, 2011

年 8 月 1 日～2011 年 8 月 7 日, Glasgow,
UK.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 新規化合物

発明者: 大橋幸恵、杉山直樹、宇野英満、奥島鉄雄、松本直樹

権利者: 独立行政法人愛媛大学、JSR

種類: 特開

番号: 2013-53120

出願年月日: 平成 23 年 9 月 6 日

国内外の別: 国内

名称: ビスーボロンジメテン系色素及びその
前駆体

発明者: 宇野英満、中村光則、高橋功太郎

権利者: 独立行政法人愛媛大学、日本触媒

種類: 特願

番号: 2012-27806

出願年月日: 平成 24 年 2 月 10 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~orgchem1/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

宇野 英満 (UNO, HIDEMITSU)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 20168735

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者

奥島 鉄雄 (OKUJIMA, TETSUO)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 60359924

森 重樹 (MORI, SHIGEKI)

愛媛大学・総合科学研究支援センター・講師

研究者番号: 30572028

山田 容子 (YAMADA, HIROKO)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号: 20372724

小林 長夫 (KOBAYASHI, NAGAO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 60124575