

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620032

研究課題名(和文)有機薄膜太陽電池用アクセプターの開発を目的とする拡張ビフルオレニリデン類の合成

研究課題名(英文) Synthesis of Extended Bifluorenylidenes as Acceptors for Thin-Layer Organic Photovoltaics

研究代表者

戸部 義人 (Tobe, Yoshito)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60127264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の研究において課題となっている新規アクセプターの開発を目的として、インデノフルレン中間体の二量化反応を利用し、良好なアクセプター性を示すと期待されるビフルオレニリデン部分構造を含む新奇な構造を有する多環状芳香族化合物を合成し、それらの有機薄膜太陽電池用アクセプターとしての機能を調査した。その結果、目的の多環状芳香族が一般に用いられているフルーレン誘導体よりも優れた光エネルギー変換効率を示すことがわかったが、骨格に導入できる置換基に制限があることがわかった。理論計算に基づきその理由を考察するとともに、類似の構造をもつ多環状芳香族を合成した。

研究成果の概要(英文)：To develop new acceptors for thin-film organic solar cells of bulk-hetero-junction type, we synthesized new polycyclic aromatic hydrocarbons bearing a biindenylidene substructure, which was expected to function as a key component of good acceptors, by dimerization of indenofluorene intermediates generated in situ, and investigated their performance as acceptor components of bulk-hetero-junction photovoltaics. As a result, the target compound was revealed to exhibit better photoenergy conversion efficiency than the commonly used fullerene derivative. However, the synthesis of its derivatives turned out to be limited because of narrow scope of the key reaction with respect to the substituents. The reason for the limited scope was elucidated by theoretical calculations. Moreover, a polycyclic aromatic hydrocarbon having a structure similar to that of the target compound was synthesized.

研究分野：有機化学

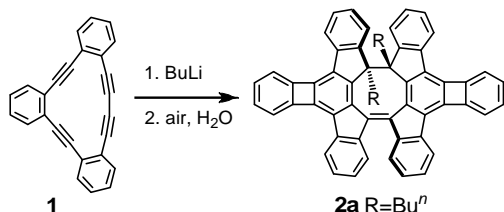
キーワード：有機薄膜太陽電池 アクセプター ビフルオレニリデン インデノフルオレン

1. 研究開始当初の背景

近年、自然エネルギーの利用促進の観点から有機太陽電池(OPV)のエネルギー変換効率の向上が強く望まれている。なかでも、バルクヘテロ接合型(BHJ)有機薄膜太陽電池は、軽量かつフレキシブルであることや安価な設備で製造できるなどの利点を活かし、変電・送電設備を必要とする大規模発電よりも身近な生活の中で用いる小規模発電への用途が期待されている。BHJ-OPVの研究においては、最近、共役ポリマーの特に LUMO レベルの微調整に基づく電子ドナー成分に関する目覚ましい進歩がなされ、エネルギー変換効率が 10%に迫るデバイスもいくつか開発されている。一方、電子アクセプター成分には [C₆₀]PCBM や [C₇₀]PCBM のようなフラレン誘導体しか用いられておらず、エネルギー変換効率を飛躍的に向上させるためには新種のアクセプターの開発が望まれていた。

2. 研究の目的

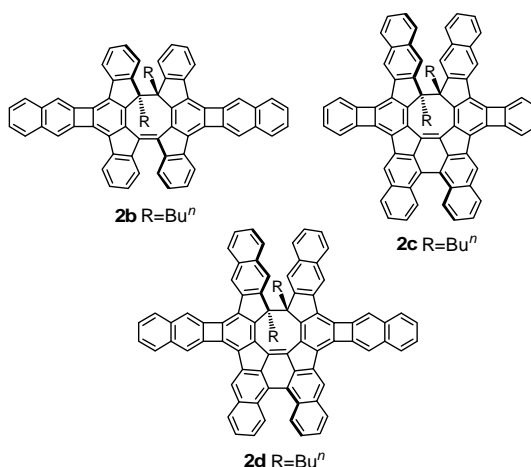
2010年に Wudl と Heeger らは、単純な 9,9'-ピフルオロニリデン誘導体が、[C₆₀]PCBM には劣るものの BHJ-OPV のアクセプターとして機能することを報告した。しかし、それ以降は高変換効率のアクセプターは全く報告はなされていなかった。一方、我々は、環状アセチレン類の渡環環化反応に基づく新奇芳香族化合物の合成に関する研究の一環として、デヒドロ[14]アヌレン1とブチルリチウムとの反応により、環状二量体 **2a** が主生成物として得られることを見出していた。**2a** の生成機構は不明であったが、我々は **2a** が 9,9'-ピフルオロニリデン部分構造を有する点に着目した。そこで、本研究ではピフルオロニリデン構造を有する二量体 **2a** を基盤として、種々のピフルオロニリデン誘導体および関連する 8 員環芳香族化合物を合



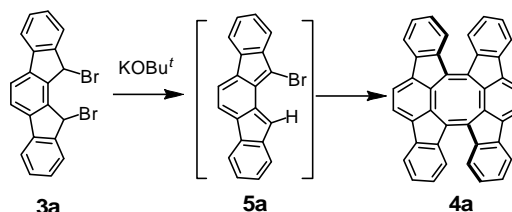
成し、その BHJ-OPV のアクセプター成分としての機能を調査することを目的とした。さらにエネルギー変換効率の測定結果に基づき、種々の誘導体を合成しその性能を評価することにより、フラレン系を凌駕するアクセプターを開発するための基盤を築くことを目的とした。

3. 研究の方法

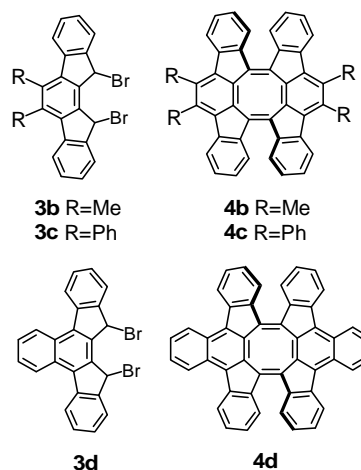
- (1) まず二量体 **2a** の BHJ-OPV としての性能評価を然るべき共同研究の下に行う。評価の結果が良好であった場合は、**2a** の芳香環を拡張した類縁体 **2b-d** についても評価を行う。
- (2) 9,9'-ピフルオロニリデン部分構造をもつ **2a** と類似の新たな化合物として、我々が



予備的に発見しているジプロモジヒドロインデノフルオレン誘導体 **3a** の塩基存在下での二量化反応により生成する 8 員環化合物 **4a** に着目した。この反応は、**3a** から生成したプロモインデノフルオレン **5a** が [4+4] 二量化したのち、過剰の塩基により脱臭化水素化されることで生成すると考えられる。



本研究では、置換基をもつ誘導を前駆体 **4b-d** を **3b-d** から同様の反応を用いて合成できるかどうかを確認する。合成できた場合には、BHJ-OPV への応用が可能かどうかを調べるため、**4a-d** が大気下での照射条件において耐久性をもつかどうかを調査する。以上の実験において問題が生じた場合には、8 員環を含む新たな多環状芳香族炭化水素の可能性について検討する。



4. 研究成果

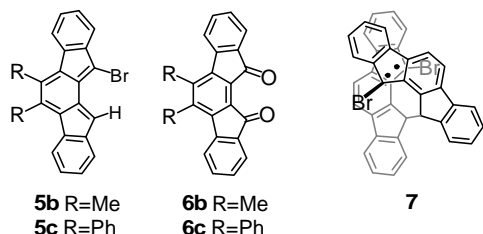
- (1) まず二量体 **2a** の BHJ-OPV としての性能評価を企業との共同研究の形で行った。ドナーとして最も一般的なポリマーである P3HT(ポリ(3-ヘキシルチオフェン))を用い、主に以下のような構成のデバイスを作成し、

電流電圧特性の評価を行った。

ITO 電極/PEDOT-PSS 層/P3HT 層(約 50nm)/サンプル層/LiF 層(約 0.5nm)/Al 電極

デバイス作成条件の最適化の結果、P3HT と 2a を 2:1 の混合物を 1% の *o*-ジクロロベンゼンを含むクロロホルム溶液として基板上にスピコートし、150°C で 30 分アニールして作成したデバイスを用いた場合に、最高の 2.69% という変換効率が得られた。同様の条件下で最も一般に用いられているフラーレン誘導体である [C₆₀]PCBM を用いて作成したデバイスでは、変換効率は 1% 台であったので、2a が良好なアクセプターとして機能することが明らかとなった。しかし、変換効率の向上を目指し、P3HT 以外のドナー性ポリマーと 2a との混合薄膜を用いて光電変換効率の検討を行ったが、変換効率はむしろ低下し、上記の 2.7% を超える性能は観測されなかった。HOMO/LUMO エネルギーレベルの観点からは向上が期待されたので、それが観測されなかった原因は、主にポリマーとアクセプターの双溶解性に起因すると考えられる。すなわち、2a は構造がねじれているとはいえ、全体的には平板的な形をしているため、それ自体の溶解度が低くだけでなく、P3HT や他のドナー性ポリマーとの双溶解性も低いと考えられ、そのため効率的な電子移動が起こりにくいのではないかと推察される。2a の置換基をブチル基以外のより長鎖の枝分かれをもつアルキル基にした誘導体の検討が望まれる。以上の考察にもとづき、2a よりもさらに溶解度が低い類縁体 2b-d の検討は行わなかった。

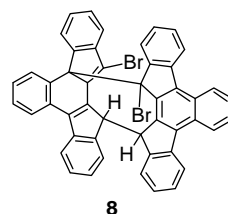
(2) 次のターゲットとして 3a の二量化で得られる 8 員環化合物 4a に着目し、まずその誘導体の合成が可能かどうかについて検討した。そのため、メチル基のついたジプロモジヒドロインデノフルオレン 3b とフェニル誘導体 3c を調製した。これらを 4a の合成と同様の条件下で反応させたところ、予想外にも目的の二量体 4b、4c は全く得られず、非常に複雑な生成物の混合物を与えた。反応を厳密に不活性ガス下で行っても、少量のジケトン 6b、6c が得られるのみであった。ジケトンの生成はプロモインデノフルオレン 5b、5c が反応系中で生成していることを示唆しているので、目的物が得られない原因は 5b、5c からの二量化が抑制されているためであると考えられる。



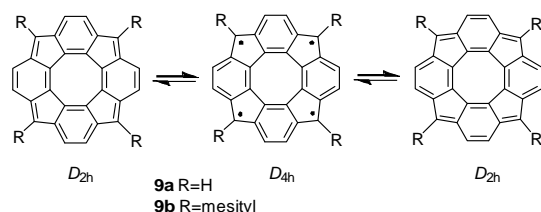
実際、5a の二量化について遷移状態の探索を行ったところ、一つの C-C 結合ができたジラジカル中間体から二つ目の結合を作る過程

の遷移状態は、二つのインデノフルオレンユニットがねじれた 7 のような構造であることがわかった。したがって、もし 7 に置換基が導入されたならば、かなりの立体障害が生じることが予想され、これが 4b、4c が得られなかった理由であると考察した。

次にジプロモ体 3d の反応を検討した。その結果、二量体が生成したがその構造は目的の 4d ではなく臭素が二つ残ったままで非対称な構造をもつ 8 であることが X 線構造解析の結果から判明した。この場合には、二つ目の結合形成が起こったが、ベンゼン環が縮合したためにジラジカル中間体におけるスピン密度が分散し、4a の場合とは異なり、より立体障害の少ない位置で結合ができたと考えられる。



以上のようにプロモインデノフルオレンの二量化には予想外に大きな制約があることが明らかになった。そこで類似構造をもつ 8 員環化合物としてテトラシクロペンタテトラフェニレン誘導体 9b の合成に取り組んだ。9b の母核化合物 9a はかなり小さな HOMO-LUMO ギャップをもち、電子受容性に富むと考えられるのでアクセプターとして機能する可能性がある。しかもジラジカル性を有するため、一重項開裂機構により高効率で励起三重項状態を生じる可能性もある。しかし一方では、立体的に保護されていないと、ジラジカル性のため大気中では持続性にかけると予想される。実際、9a の合成の試みに関する報告があるが、おそらく大気中で容易に酸化されるためこれまで合成が達成されていなかった。そこで、メシチル基により速度論的に安定化された 9b をターゲットとし、Friedel-Crafts 反応による分子内環化と DDQ 酸化を鍵段階とすることでその合成に成功した。9b は閉殻性の D_{2h} 構造と開殻性の D_{4h} 構造をとる可能性があるが、X 線構造解析の結果からは、前者の構造であることがわかった。開殻性の D_{4h} 構造では炭化水素では前例のないテトララジカル性を示す可能性があり、さまざまな溶媒から得られた結晶について構造解析を行った結果、一つの結晶で D_{4h} 構造が含まれている可能性を予備的に見出した。



以上のように、8員環を含むいくつかの多環状芳香族化合物の合成と有機薄膜太陽電池のアクセプターとしての機能に関する萌芽的研究を行った。その結果、**2a**がP3HTをドナーとする有機太陽電池デバイスにおいて比較的優れたエネルギー変換効率を示すことがわかった。しかしドナーとの双溶解性の観点からは問題点があることもわかった。

ジプロモジヒドロインデノフルオレン **3a** の塩基存在下での反応により生成する8員環化合物 **4a** の誘導体を合成する目的で、メチルおよびフェニル誘導體 **3b**、**3c** の同様の条件下での反応を行ったが、予想に反して目的の **4b**、**4c** は生成せず、わずかに酸化生成物であるジケトン **6b**、**6c** が得られたのみであった。またベンゾ縮環類縁体 **3d** からは、異なる位置でC-C結合形成が起こった二量体 **8** が生成し、**4d** は得られなかった。このように、この反応は置換基や基質の構造に極めて敏感であり、適用範囲が限られていることが明らかになった。

最後にテトラシクロペンタテトラフェニレン誘導體 **9b** の合成を行った。**9b** は閉殻性の D_{2h} 構造と開殻性の D_{4h} 構造をとる可能性があるが、X線構造解析の結果からは、前者の構造であることがわかった。しかし予備的実験から、一種類の結晶において、開殻性のテトラジカルの電子状態をもつ D_{4h} 構造の可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Shunpei Nobusue, Hirokazu Miyoshi, Akihiro Shimizu, Ichiro Hisaki, Kotaro Fukuda, Masayoshi Nakano, Yoshito Tobe, Tetracyclopenta[def,jkl,pqr,vwx]tetraphenylene: A Potential Tetraradicaloid Hydrocarbon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 54, 2015, 2090-2094. DOI: 10.1002/anie.20140791
Shunpei Nobusue, Hirokazu Miyoshi, Akihiro Shimizu, Yoshito Tobe, Non-Alternant Non-Benzenoid Kekulenes: Birth of New Kekulene Family, *Chem. Soc. Rev.*, 査読有, 44, 2015, in press. DOI: 10.1039/c5cs00185d.
Yoshito Tobe, Non-Alternant Non-Benzenoid Aromatic Compounds: Past, Present, and Future, *Chem. Rec.*, 査読有, 15, 2015, 86-96. DOI: 10.1002/tcr201402077.
Akihiro Shimizu, Shunpei Nobusue, Hirokazu Miyoshi, Yoshito Tobe, Indenofluorene Congeners: Biradicaloids and Beyond. *Pure Appl. Chem.*, 査読有, 86, 2014, 517-528. DOI: 10.1515/pac-2014-5043.

〔学会発表〕(計 13 件)

大塚健太、日比大治郎、戸部義人、[2n](2,7)ナフタレノファン(n=2-4)の合成と構造、日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日
名部玲乃、三好宏和、信末俊平、戸部義人、9,10-ジヒドロ-as-インダセノ[3,2-b:6,7-b']ジチオフェン類の合成と物性、日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日
戸部義人, Creation of Exotic-Conjugated Organic Molecules and their Assemblies, 日本化学会第95春季年会、日本大学(船橋市)、2015年3月26-29日

三木雅仁、信末俊平、吉崎亜由美、三好宏和、清水章弘、戸部義人、求核的および求電子的な連続した渡環環化によるオクタデヒドロベンゾ[12]アヌレンからベンゾナフトペンタレンへの変換、第8回有機電子系シンポジウム、ホテル龍登園(佐賀市)、2014年11月21-22日

三好宏和、信末俊平、清水章弘、久木一郎、福田幸太郎、中野雅由、戸部義人、テトラシクロペンタ[def,jkl,pqr,vwx]テトラフェニレン誘導體の分子構造、第8回有機電子系シンポジウム、ホテル龍登園(佐賀市)、2014年11月21-22日
Masahito Miki, Shunpei Nobusue, Ayumi Yoshizaki, Hirokazu Miyoshi, Akihiro Shimizu, Yoshito Tobe, Transformation of Octadehydrodibenzo[12]annulene to Benzonaphthopentalenes by Successive Nucleophilic and Electropilic Transannular Cyclizations, The 9th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-9)、淡路夢舞台国際会議場(淡路市)、2014年11月14-15日
戸部義人、新奇的な構造をもつ共役パイ電子系炭化水素の創出に関する研究、第7回有機電子系シンポジウム、高崎ニューホテル(高崎市)、2013年12月13-14日

Shunpei Nobusue, Kazuya Fujita, Yoshito Tobe, Synthesis of Twisted Cyclooctatetraenes by Formal [4+4] Cyclodimerization of in-situ Generated Indenofluorenes, The 8th International Symposium on Integrated Synthesis, 東大寺文化会館(奈良市)、2013年11月29日-12月1日

藤田和弥、信末俊平、清水章弘、戸部義人、インデノ[2,1-a]フルオレンの二量化により生成するねじれたシクロオクタテトラエン類縁体、第24回基礎有機化学討論会、学習院大学(東京都)、2013年9月5-7日

ほか4件

〔図書〕(計 1 件)

Shunpei Nobusue, Yoshito Tobe,
Advances in Chemistry of
Dehydrobenzoannulenes, in
“ Polycyclic Arenes and Heteroarenes:
Synthesis, Properties, and
Applications, ” Ed. Q. Miyao, Wiley
VCH, in press.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.supra.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

戸部 義人 (TOBE, Yoshito)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：6 0 1 2 7 2 6 4