

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288093

研究課題名(和文) 共役系の高次構造制御と機能発現

研究課題名(英文) Control of Highly Dimensional Structure of pi-Conjugated Compounds and Functionalization

研究代表者

若宮 淳志 (Wakamiya, Atsushi)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：60362224

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、共役骨格の高次構造制御という観点から、独自の共役骨格を設計、合成し、これらを鍵骨格に用いた一連の機能性電子系材料を開発した。準平面型構造とアズレンを組み合わせた二次元シート型材料はペロブスカイト太陽電池のp型半導体として機能し、従来の材料に比べても光電変換効率を著しく向上できることを示した。また、T字型骨格は有機薄膜太陽電池の活性層材料として応用可能であることも見出した。さらに、準平面構造を拡張することで、様々な発光色の制御が可能な円偏光発光性材料にも展開できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We developed a series of functional pi-electronic materials using our original pi-skeleton from viewpoints of control of highly dimensional orientation of compound in the solid state. For example, HND-Azulene bearing quasi-planar skeleton and azulene core was demonstrated to exhibit high performance as p-type semiconductor in perovskite solar cells. the cells using HND-Azulene improves the power conversion efficiency by 1.2 times compared to that with standard materials. We also designed and synthesized T-shaped skeleton, which was found to be useful as an electron-accepting unit in D-A materials in organic photovoltaics. Moreover, the expanded quasi-planar skeleton can be used as a key skeleton for CPL materials, which allow the emission color tuning over the whole visible region.

研究分野：材料化学

キーワード：共役 有機半導体材料 高次元 太陽電池 円偏光発光 近赤外吸収 ペロブスカイト

## 1. 研究開始当初の背景

近年、有機トランジスタ、有機 EL、有機太陽電池に代表される有機エレクトロニクス分野が注目を集めている。本分野の基盤となるのは有機材料であり分子である。これまで、アセン系分子やラダー型分子などの強固で平面性の高い縮環型  $\pi$  共役系 (J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.) や、ポリチオフェンなどの  $\pi$  共役ポリマー (Y. Yang, et al. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 153.) を中心としたアプローチにより、様々な機能性  $\pi$  電子系分子の開発競争が国内外で繰り広げられてきた。しかし、実際に用いられる分子系を見ると、優れた性能を発揮する分子は依然限られているのが現状であり、概念的に新しい分子系の構築が強く望まれている。

有機材料が無機材料と決定的に異なる点は、有機材料では有限の大きさをもつ「分子」を用いる点にある。そのため、有機エレクトロニクス材料として求められるサブミクロンオーダーでの固体物性の発現には、分子内の電子構造の制御に加えて、分子間の配向の制御、すなわち固体状態での「 $\pi$  共役の高次構造制御」が決定的に重要となる。

## 2. 研究の目的

これまでに用いられてきた機能性  $\pi$  電子材料を「分子の形」という観点から見ると、フラレンなどの一部を除いて、そのほとんどが芳香環を一次元方向に縮環あるいは連結した、短冊状やひも状の分子に限られていることに気付く。グラファイトやフラレンの密な  $\pi$  スタック構造から容易に想像できるように、分子の  $\pi$  共役を二次元 (シート状) や三次元 (クラスター状) に拡張させた高次元  $\pi$  共役系化合物群を創製することで、分子間での  $\pi$  軌道の相互作用を著しく向上させることができるはずである。これにより、高い電荷移動特性や効率的な電荷分離特性など、本分野の飛躍的な発展に直結する突出した性能を発揮する有機電子材料の開発が実現できるものと考えた。

## 3. 研究の方法

本研究では、これらの背景に基づいて、 $\pi$  電子系の電子構造の制御に加えて、分子がもつ形による固体状態での分子配向制御という視点から、一連の  $\pi$  電子系化合物群を設計し、これらの合成に取り組んだ。一連の得られた標的化合物について、その基礎特性を評価するとともに、実際に有機エレクトロニクスデバイスへと応用し、これらの分子の特徴がデバイス特製に及ぼす効果について詳細に検証した。

## 4. 研究成果

まず、取り組んだのが、準平面型構造を鍵骨格にもつ化合物群である。これは、従来の  $\pi$  共役骨格が、強固で平面性の高いものが一般的であったが、平面から少しねじれた骨格を

用いることで、分子同士がはまり込むような形で密なパッキング構造を形成するというアイデアに基づいたものである。そのモデル骨格として、トリフェニルアミンを二箇所だけ酸素で架橋した骨格を設計、開発した (図 1)。

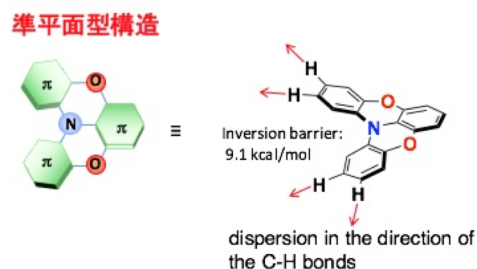


図 1. 酸素架橋トリフェニルアミン骨格。

標的化合物として、本骨格の二量体を合成し、その基礎特性を評価した。X 線結晶構造解析の結果、これらが結晶状態で、骨格が真上に重なったパッキング構造をとることを確認した (図 2)。得られた結晶構造を用いた ADF 計算の結果、この  $\pi$  スタッキング方向により大きな電荷輸送特性をもつことが支持された。実際に、これらの結晶に対して、マイクロ波を用いた TRMC 測定を行い、電荷輸送特性に高い異方性をもつことを実験的に確認した。さらに、本化合物の真空蒸着により作製した薄膜では、アモルファス性をもつ一方で、部分的にこれらのパッキング構造を保持しており、基板に対して垂直方向に 3 倍も高い電荷輸送特性を示すことが明らかになった (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5800.)。これらの電荷輸送特性は、基板に垂直方向に高い移動度を必要とする有機 EL や太陽電池などのデバイス構造に有用な物性である。

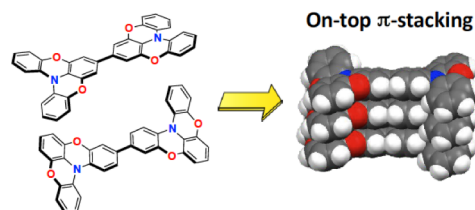


図 2. 準平面構造二量体のパッキング構造。

そこで、これらの化合物を正孔輸送性材料として用いた有機 EL デバイスを作製したところ、 $\alpha$ -NPD など従来の材料に比べて、本材料を正孔注入層として用いることで、デバイス特性が 1.2 倍に向上することを明らかにした (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 726. Selected Paper)。

さらに、本骨格を用いて、より二次元的に  $\pi$  共役を拡張した化合物を新たに考えた。すなわち、アズレンを核骨格に用いて、これに 4 つの酸素架橋トリフェニルアミン骨格を導入した HND-Azulene を設計、合成した。本標的化合物は、Azulene の選択的テトラホウ素化反応 (*Synlett* **2015**, *26*, 1578.) により、容易に合

成することが可能であった。実際に得られた HND-Azulene をペロブスカイト太陽電池の HTL に用いたところ、従来の材料 Spiro-OMeTAD を用いた場合に比べても、得られる開放電圧が向上し、16%を超える光電変換効率が得られた (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656. 京都新聞などで紹介、図 3)。一連の比較化合物と、基礎特性およびペロブスカイト太陽電池特性を比較することにより、ペロブスカイト太陽電池の高効率化に必要な有機半導体材料の基礎特性を明らかにし、分子設計指針を明確に示すことに成功した。

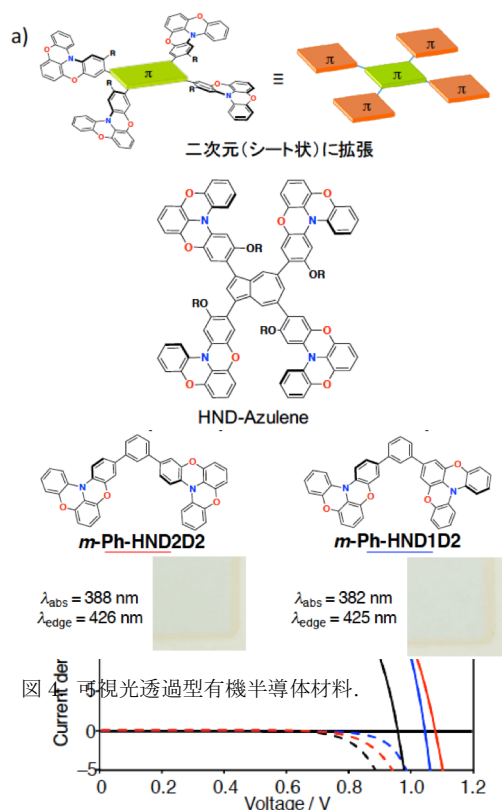


図 3. HND-Azulene を用いたペロブスカイト太陽電池特性。

さらに、準平面構造をもつ酸素架橋トリフェニルアミン骨格が密なパッキング特性と高い電荷輸送特性をもつことに着目し、本骨格を用いた透明性正孔輸送性材料の開発にも取り組んだ。可視光領域に吸収をもたない可視光透過型でありながら、高い電荷輸送特性をもつ材料は、有機 EL や太陽電池の他、可視光センサーデバイスなど様々な有機エレクトロニクスデバイスで需要がある。しかし、その一方で、このような材料の開発は、 $\pi$  共役系の拡張による光吸収の長波長化をいかに抑制しながら電荷輸送特性をどのように発現させることができるかという点で挑戦的な課題である。これに対して、準平面骨格をベンゼン環のメタ位で連結した二量体を設計し、合成したところ、可視光領域の高い光透過性とアモルファス膜安定性をもちながら、上述の直接二量化した化合物と同程度の高い正孔輸送特性を示すことを見出した (*Chem. Lett.* **2017**, *46*,

817. Editor's Choice、図 4)。本分子系では、連結した骨格上に HOMO が縮退しており、これによりカチオン種への再配列エネルギーが小さいことが、比較的高い正孔輸送特性を保持する要因の一つであると考えられる。

この準平面型骨格は、ヘリカル構造へと分子設計を工夫することで、新たな発光性材料へと展開することも可能である。上述の酸素架橋トリフェニルアミン骨格は、ベンゼン環どうしの反転障壁は 9 kcal/mol 程度で、溶液や蒸着条件では、自由に反転しているものと考えられる。一方、DFT 計算の結果、このベンゼン環を一つナフタレン環に置き換えることで、その反転障壁を 29 kcal/mol に増加させることが可能であることがわかった。これに着目し、一連の酸素架橋型ジフェニルアミノナフタレン誘導体を、ヘリカル構造をもつ化合物として設計、合成した (図 5)。得られた化合物は、キラルカラムにより、光学分割可能であり、CD スペクトルにより、明確なコットン効果を示すことを確認した。さらに、これらの化合物は、円偏光発光特性 (CPL) を示し、その発光色はナフタレン環部分に導入する置換基の電子効果と溶媒効果により青色から赤色まで可視光領域全域で制御可能であることを示した (*J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5242、図 5)。

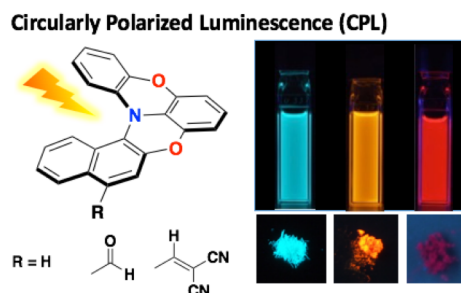


図 5. 円偏光発光性 (CPL) 材料。

一般に、有機半導体材料での高い電荷輸送特性の発現は、固体状態での密なパッキング構造の形成が重要となるが、同時に材料の溶解性が著しく低下し、このことが塗布型の有機半導体開発のボトルネック課題となっている。これに対して、本研究では、分子内での S...N 相互作用などの弱い結合と回転障壁を考慮した独自の塗布型有機半導体材料の設計開発に取り組んだ。そのための鍵骨格をして、ベンゾチアジアゾールにチアゾール骨格を縮環させた構造を設計した。そのモデル化合物として合成した誘導体は、X 線結晶構造解析の結果、高い平面性をもつことを確認した。一方で、本化合物は、 $\text{CHCl}_3$  などの一般的な溶媒に >100 mg/mL 以上も溶解するなど高い溶解性もあわせもつことを確認した (*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1386.)。さらに、本骨格の両方の末端に電子供与性のトリフェニルアミン骨格を導入した D-A-D 型の化合物は、近赤外領域に発光を示す NIR 色素としても機能することを見

出した (*Chem. Lett.* **2016**, *45*, 892. (Editor's Choice, Cover Picture)。また、本骨格と電子供与性骨格とを連結した D-A ポリマーは、有機薄膜太陽電池の光吸収性半導体材料としても機能し、これを用いたデバイスにおいて、6%を超える光電変換特性を示すことがわかった。

我々は、これまでに  $\pi$  電子系骨格の電子受容性を向上させる構造修飾法として、分子内で窒素からホウ素へと配位結合を形成する手法を提案している。本研究では、ベンゾチアジアゾールにチエニルボリル基を導入した化合物を合成したところ、本化合物が、分子内 B-N 配位結合の可逆的な形成に基づいて、様々なクロミック現象を示すことを見出した (*Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3784、図 6)。また、B-N 配位結合をもつホウ素修飾チエニルチアゾールを電子受容性骨格に用いた一連の D- $\pi$ -A 型色素を開発し、これらが色素増感型太陽電池の光吸収性材料として機能することを示した。

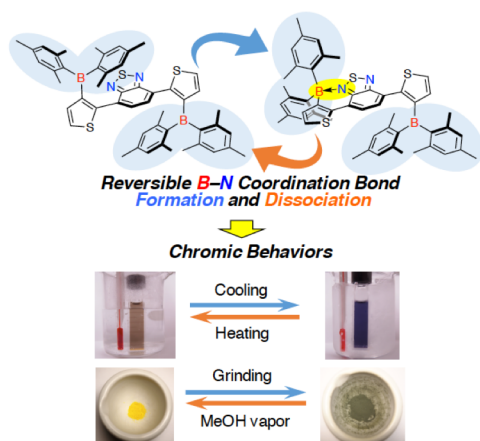


図 6. 分子内 B-N 配位結合の可逆的な形成に基づくクロミック分子。

## 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 12 件)

1) A. Wakamiya, H. Nishimura, T. Fukushima, F. Suzuki, A. Saeki, S. Seki, I. Osaka, T. Sasamori, M. Murata, Y. Murata, H. Kaji, On-Top  $\pi$ -Stacking of Quasiplanar Molecules in Hole-Transporting Materials: Inducing Anisotropic Carrier Mobility in Amorphous Films, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5800-5804. 査読有, DOI: 10.1002/anie.201400068.

2) M. Satou, K. Uchinaga, A. Wakamiya, Y. Murata, Thiazole-Fused Benzothiaziazole as a Key Skeleton for T-Shaped Electron Accepting Building Blocks, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1386-1388. 査読有, <https://doi.org/10.1246/cl.140487>.

3) H. Nishimura, M. N. Eliseeva, A. Wakamiya, L. T. Scott, 1,3,5,7-Tetra(Bpin)azulene by Exhaustive Direct Borylation of Azulene and 5,7-Di(Bpin)azulene by Selective Subsequent Deborylation, *Synlett* **2015**, *26*, 1578-1580. 査読有, (DOI: 10.1055/s-0034-1380686).

4) H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, Hole-Transporting Materials with a Two-Dimensionally Expanded  $\pi$ -System around an Azulene Core for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656-15659. 査読有, (DOI: 10.1021/jacs.5b11008).

5) H. Nishimura, T. Fukushima, A. Wakamiya, Y. Murata, H. Kaji, The Influence of Quasiplanar Structures of Partially Oxygen-Bridged Triphenylamine Dimers on the Properties of their Bulk Films, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 726-732. 査読有, DOI: 10.1246/bcsj.20160031.

6) M. Satou, T. Nakamura, Y. Aramaki, S. Okazaki, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, Near-Infrared Emissive Donor-Acceptor-Type Molecules Containing Thiazole-Fused Benzothiadiazole as an Electron-Acceptor Moiety, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 892-894. 査読有, doi:10.1246/cl.160519.

7) H. Shimogawa, M. Endo, T. Taniguchi, Y. Nakaike, M. Kawaraya, H. Segawa, Y. Murata, A. Wakamiya, D- $\pi$ -A Dyes with an Intramolecular B-N Coordination Bond as a Key Scaffold for Electronic Structural Tuning and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 441-450. 査読有, doi:10.1246/bcsj.20160421.

8) H. Shimogawa, M. Endo, Y. Nakaike, Y. Murata, A. Wakamiya, D- $\pi$ -A Dyes with Diketopyrrolopyrrole and Boryl-substituted Thienylthiazole Units for Dye-sensitized Solar Cells with High JSC Values, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 715-718, 査読有, doi:10.1246/cl.170087.

9) H. Nishimura, Y. Hasegawa, A. Wakamiya, Y. Murata, development of Transparent Organic Hole-transporting Materials Using Partially Oxygen-bridged Triphenylamine Skeletons, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 817-820. (Editor's Choice) 査読有, doi:10.1246/cl.170164.

10) H. Nishimura, K. Tanaka, Y. Morisaki, Y. Chujo, A. Wakamiya, Y. Murata, Oxygen-bridged Diphenyl-naphthylamine as a Scaffold for Full-color Circularly Polarized Luminescent Materials, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5242-5249. 査読有, DOI: 10.1021/acs.joc.7b00511.

11) H. Shimogawa, O. Yoshikawa, Y. Aramaki, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, 4,7-Bis[3-(dimesitylboryl)thien-2-yl]benzothiadiazole: Solvato-, Thermo-, and Mechanochromism Based on the Reversible Formation of an Intramolecular B–N Bond, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3784–3791. 査読有, DOI 10.1002/chem.201606041.

12) A. Wakamiya, H. Nishimura, Y. Murata, Partially Oxygen-Bridged Triphenylamines with a Quasiplanar Structure as a Key Scaffold for Hole-Transporting Materials, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **2016**, *74*, 1128–1135. 査読有, doi.org/10.5059/yukigoseikyokaisi.74.1128

〔学会発表〕(計 83 件)

〔図書〕(計 4 件)

1) 若宮淳志、科学と工業、「解説-ペロブスカイト太陽電池における有機半導体材料開発」、ペロブスカイト太陽電池における有機半導体材料開発、2016 年、vol 90, No. 5, p150-158.

2) 若宮淳志、特集「ペロブスカイト太陽電池の研究開発と実用化最新動向」、ペロブスカイト太陽電池のための正孔輸送材料の開発、会報光触媒 第 49 号, p34-39.

3) 若宮淳志、特集ペロブスカイト太陽電池-その後の展開-、ペロブスカイト太陽電池のための有機半導体材料開発、太陽エネルギー“Journal of Japan Solar Energy Society”、2017, vol 43 (2), p35-41.

4) 若宮淳志、西村秀隆、村田靖次郎、分子の形を電子物性に活かす-平面構造を鍵骨格に用いた電荷輸送性材料の開発-、月刊化学、**2014**, 69(11), 12-17.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

1) 名称: 有機光電変換素子及びそれを用いた有機薄膜太陽電池  
発明者: 若宮淳志、伊丹健一郎、瀬川泰知、西村秀隆、藤川鷹王、丸山直輝、村田靖次郎  
権利者: 国立大学法人京都大学、国立大学法人名古屋大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2015-042988  
出願年月日: 平成 27 年 3 月 4 日  
国内外の別: 国内

2) 名称: ポリマー及びそれを用いた有機薄膜太陽電池  
発明者: 若宮淳志、堀 恵美、遠藤 克、村田靖次郎  
権利者: 国立大学法人京都大学  
種類: 特許

番号: 特願 2015-182910

出願年月日: 平成 27 年 9 月 16 日

国内外の別: 国内

3) 名称: 若宮淳志、西村秀隆、丸山直輝、アネシュ ゴバル、ジェイヒュン リ、アルワニイマナ ラフィー、村田靖次郎

発明者: 若宮淳志、堀 恵美、遠藤 克、村田靖次郎

権利者: 国立大学法人京都大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-013870

出願年月日: 平成 28 年 1 月 27 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若宮 淳志 (WAKAMIYA, Atsushi)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号: 60362224

(2) 研究協力者

佐伯明紀 (SAEKI, Akinori)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

村田靖次郎 (MURATA, Yasujiro)

京都大学・化学研究所・教授

梶 弘典 (KAJI, Hironori)

京都大学・化学研究所・教授