

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13945

研究課題名(和文)有機薄膜太陽電池の限界突破を指向した長距離励起子拡散長 共役系の創製

研究課題名(英文)Creation of pi-Conjugated System Possessing a Long Exciton Diffusion Length toward Efficient Organic Solar Cells

研究代表者

古川 俊輔 (FURUKAWA, Shunsuke)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：70625590

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を行う過程で、予想外な2つの発見をした。一つ目は、これまで合成が達成されてこなかった新たな有機鉛化学種を合成・単離したことである。この単離に成功した化学種はプルンビレノイドと呼ばれ、その構造と性質を初めて明らかにした。二つ目は、ベンゼンに代表される平面型 共役分子に、表・裏の表裏二面性を付加した新たな分子を創製したことである。この分子の性質を明らかにすると共に、金属の表面処理に応用すること、金属の性質を変化させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：During this research, we found two unexpected results. First, we have succeeded in synthesizing new organolead compounds known as plumbylenoid. We revealed the structures and properties of the obtained the species. Second, we have created a new pi-conjugated molecules having front/back two-faced character. We elucidated its electronic character, and demonstrated the surface treatment of metal surfaces by using the obtained compound.

研究分野：有機物性化学，有機エレクトロニクス，典型元素化学

キーワード：有機薄膜太陽電池 高周期14族化合物 テトリレノイド 面外異方性分子

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、従来の無機太陽電池と比べ柔軟・軽量で簡便に大面積素子を作れることから注目され、これまでにない幅広い用途展開への期待が高まっている。有機薄膜太陽電池の光電変換効率は近年の目覚ましい研究・開発により急速に向上してきた(最高効率約 11%)が、既に飽和傾向にあり、無機太陽電池の効率 (>15%)には及ばないのが実情である。この有機薄膜太陽電池の限界効率は、活性層に使用している有機物そのものの特性に起因する。無機系活性層では、太陽光照射によって生じる励起子の軌道半径が大きいため、フリーキャリアとして容易に電荷を取り出すことができる。一方、有機材料の励起子軌道半径は極めて小さく、生成したキャリアは即座に再結合を引き起こす。この励起子の拡散距離は物質の比誘電率(ϵ_r)に大きく依存し、電荷対のクーロン束縛を如何に軽減するかが極めて重要となる。有機薄膜太陽電池のこれまでの解決手法は、ドナー・アクセプター間での光電子移動を利用してキャリアを二分子間界面に生み出すものであったが、電子移動に要するエネルギーは結果として熱損失(E_{loss})に直結してしまう。即ち、有機薄膜太陽電池の更なる高効率化には、従来アプローチに頼らない抜本的に新しい材料開発が必須であり、合成化学者が取り組むべき挑戦的課題が内在している。

2. 研究の目的

本研究の当初の目的は、従来までの有機薄膜太陽電池の限界突破を指向した、長距離励起子拡散長を持つ π 共役系の創製をするものであった。有機薄膜太陽電池の光電変換効率は、近年の盛んな研究開発により著しく向上したが、既に飽和傾向にある。この現状を打破するためには、有機半導体の根源的課題である“短い励起子拡散長”にアプローチし、従来までの大きなエネルギー損失を伴うキャリア生成機構から脱却することが必要不可欠である。そこで本研究では、長い励起子拡散長を持つ有機半導体の実現に向け、1) 大きな比誘電率と 2) 多次元的な電荷輸送パスを両立した π 共役化合物の設計・合成・評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 高周期 14 族典型元素を含むヘテラスマネンの合成：高周期 14 族元素を含むヘテラスマネン骨格は、ヘキサアルコキシトリフェニレンを出発物質とし、これを一挙に 6 点リチオ化した中間体に典型元素試薬を作用させることで合成する。
 (2) ヘテラスマネンイオン結晶の構築：本研究の第二関門は、ヘテラスマネン骨格をハロゲン架橋したイオン結晶とすることである。イオン結晶作成に使用する塩のカチオンには、アンモニウムイオンの他、ピリジニウム、ホスホニウムといった種々のイオンが適用

可能であり、結晶化に適した種々の塩との反応を検討する。また、共役骨格が拡張されたヘテラスマネン骨格でのイオン結晶作成に先立ち、最小単位の骨格を有する参照化合物でイオン結晶の作成条件を模索する。

4. 研究成果

本研究を遂行する過程で、予想外の 2 つの発見をした。1 つ目は、最も重い 14 族テトリレノイド(プルンビレノイド)の合成単離に初めて成功したことである。2 つ目は、ヘテラスマネン骨格構築法を検討する過程で、表裏の 2 面性をもつ共役分子の創製を達成したことである。

最も重いテトリレノイド

炭素類縁体であるカルベンに代表されるテトリレン($R_2E:$)は、高周期になるにつれて最外殻の s 軌道と p 軌道が混成軌道を形成しにくくなるため、ローンペアと非占有 p 軌道を有するのが特徴である¹。特に非占有 p 軌道はルイス酸性を有し、種々のルイス塩基と錯形成することが知られている。テトリレンにアニオンが付加した化学種テトリレノイド($[R_2E-X]^-$)は、テトリレン等価体としての興味からケイ素、ゲルマニウム、スズ類縁体の合成が報告されているものの、もっとも高周期の鉛類縁体の合成は達成されていなかった²。

本研究では、イオン性結晶の初期検討として、 π 共役 5 員環の最小骨格化合物としてプルンバシクロペンタジエニリデン **1** を選定し、これにハロゲン化物イオンを作用させる検討を行った。得られた化合物の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、プルンビレノイド骨格にハロゲン化物イオンが垂直に配位したプルンビレノイドであることが明らかとなった(図. 1)。他の高周期テトリレノイドと今

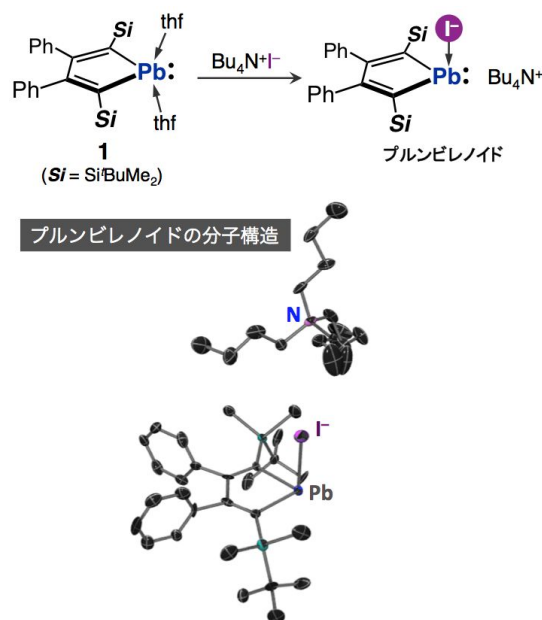


図 1. プルンビレノイドの初めての合成とその分子構造

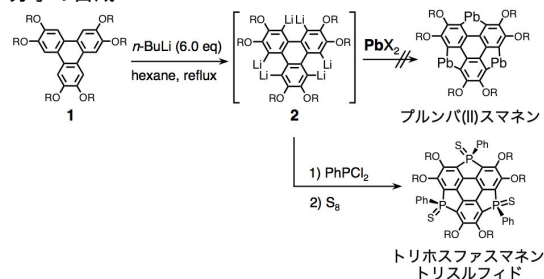
回復されたプルンビレノイドの構造を比較すると、Pb-X 結合長は通常の単結合よりも長く、C-Pb-X の結合角がより垂直に近いことから、他のテトリレノイドよりも二価性が高いことが明らかとなった。

表裏二面性をもつ 共役分子

従来の 共役系化合物は、平面の周縁部が比較的容易に修飾可能であるため、平面に平行な双極子モーメントをもつことが一般的である。一方で、平面に直交する双極子モーメントを発現させるためには、平面上部の化学修飾が必要となるが、その合成法は限られている。そのため、高い面外異方性をもつ分子、もしくは表面と裏面で異なる電子状態をもつ分子の合成は困難とされてきた³。

本研究では、二価性の鉛原子を 骨格に 3 つ有する分子、トリプルンバ(II)スマネンの合成検討をする過程で、新たな表裏二面性分子が合成できることを見出した。ヘキサアルコキシトリフェニレン 2 にブチルリチウムを作用させることで、鍵中間体となるヘキサリチオ体 3 を調整した。ここに二価鉛試薬を作用させたところ、複雑な混合物となり、当初の目的化合物であるプルンバ(II)スマネンは得られなかった (Scheme 1)。一方、この鍵中間体 3 にリン試薬、および硫黄を作用させることで、対応するトリホスファスマネントリスルフィドを合成することに成功した。この化合物は、共役平面骨格に垂直な方向に 3 つの硫黄原子を有する構造であることが明らかになり、骨格の面外に高い異方性をもつことが予想された。本分子について理論化学的考察を行ったところ、硫黄原子に由来した電子豊富な面と、炭素置換基が張り出した比較的電子不足な面が共存する表裏二面性を有することが明らかとなった (図 2)。また、本分子の双極子モーメントを計算したところ、共役平面の垂直方向に 12 D という大きな値を示せ、本分子の高い面外異方性が明らかとなった。この面外異方性分子を Au(111) 基板上に塗付したところ、硫黄原子と金原子間に選択的な相互作用が働き、強く吸着されることが明らかになった。本分子で表面修飾された金基板の仕事関数は、未処理の金基板と比較して小さな値となった。このような金属の仕事関数変化は、有機薄膜太陽電池を始めとする有機エレクトロニクス素子

Scheme 1. プルンバスマネンの合成検討と表裏二面性分子の合成



を構築する上で重要な現象であり、当該分野の発展に資する結果を得た。

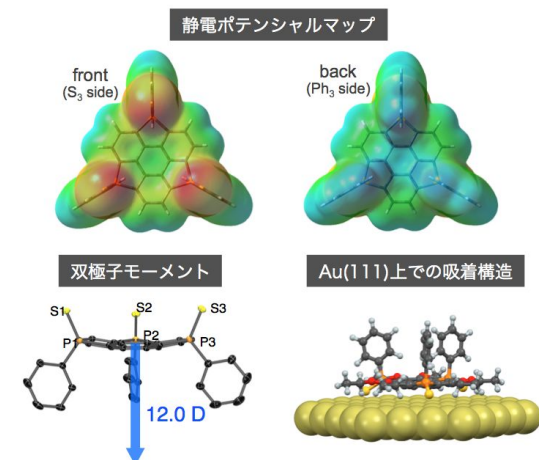


図 2. トリホスファスマネントリスルフィドの表裏二面性と Au(111)上での吸着構造

< 引用文献 >

- a) Weidenbruch, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373.; b) Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 251-277. c) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479-3511. Boche, G.; Lohrenz, W. C. *J. Chem. Rev.* **2001**, 101, 697. (a) Joung, M. J.; Ahn, J. H.; Kang, S. Y.; Baek, K. H.; Ahn, S. D.; Do, M. L.; Kim, G. H.; You, I. K.; Yoon, S. M.; Suh, K. S. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2003**, 24, 1862□1864. (b) Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C. D.; Breen, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8812□8813. (c) Arrais, A.; Diana, E.; Gervasio, G.; Gobetto, R.; Marabello, D.; Stanghellini, P. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1505□1513. (d) Schulte, J. L. Laschat, S.; Schulte-Ladbeck, R.; Arnim, V.; Schneider, A.; Finkelmann, J. *Organomett. Chem.* **1998**, 552, 171□176. (e) Yamamura, M.; Hongo, D. Nabeshima, T., *Chem. Sci.* **2015**, 6, 6373□6378.

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 5 件)

- 1) “Synthesis and Properties of Spiro-type Heterasumanenes containing Group 14 Elements as Bridging Atoms”, Furukawa, S.; Hayashi, K.; Yamagishi, K.; Saito, M. *Mater. Chem. Front.* DOI: 10.1039/c7qm00590c.
- 2) “Disodium Benzodipyrrole Sulfonate as Neutral Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells”, Shang, R.; Zhou, Z.; Nishioka, H.; Halim, H.; Furukawa, S.; Takei, I.; Ninomiya, N.; Nakamura, E. *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2018**, *140*, 5018–5022.
- 3) “Anisotropic Crystals Based on a Main-Group Coordination Polymer with Alignment of Rigid π Skeletons”, Saito, M.; Akiba, T.; Furukawa, S.; Minoura, M.; Hada, M.; Yoshikawa, H. *Y. Organometallics*, **2017**, *36*, 2487–2490.
 - 4) “Triphosphasumanene Trisulfide: High Out-of-Plane Anisotropy and Janus-Type π -Surfaces”, Furukawa, S.; Suda, Y.; Kobayashi, J.; Kawashima, T.; Tada, T.; Fujii, S.; Kiguchi, M.; Saito, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5787–5792.
 - 5) “Synthesis and Reactivity of a Ruthenocene-type Complex bearing an Aromatic π -Ligand with the Heaviest Group 14 Element”, Nakada, M.; Kuwabara, T.; Furukawa, S.; Hada, M.; Minoura, M.; Saito, M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3092–3097.

〔学会発表〕(計 4 件)

- 1) “スピロ架橋型ヘテラスマネン類の系統的合成とその性質”, 山岸健, 林敬祐, 古川俊輔, 斎藤雅一, 第 28 回基礎有機化学討論会(福岡, 九州大学伊都キャンパス), 2017 年 9 月
- 2) “ボウル型ヘテラスマネンを鍵骨格としたヘキサゴナルネットワークの創製”, 林敬祐, 古川俊輔, 酒巻大輔, 関修平, 斎藤雅一, 第 28 回基礎有機化学討論会(福岡, 九州大学伊都キャンパス), 2017 年 9 月
- 3) “Triphosphasumanenes: Janus-Type π -Conjugated Molecules and Their Out-of-Plane Anisotropy”, Shunsuke Furukawa, Yuki Suda, Masaichi Saito, International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018, Siem Reap, Cambodia, March 2018.
- 4) “Out-of-Plane Anisotropy of Triphosphasumanene Derivatives and Their Application to Organic/Metal Interfaces”, 古川俊輔, 須田祐貴, 小林潤司, 川島隆幸, 多田朋史, 藤井慎太郎, 木口学, 斎藤雅一, 日本化学会第 98 回春季年会(船橋, 日本大学船橋キャンパス), 2018 年 3 月

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/msaito-lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 俊輔 (FURUKAWA, Shunsuke)
埼玉大学・大学院 理工学研究科・助教
研究者番号：7 0 6 2 5 5 9 0

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者

佐伯 昭紀 (SAEKI, Akinori)
大阪大学・大学院 工学研究科・准教授
研究者番号：1 0 3 6 2 6 2 5

(4) 研究協力者
なし