

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K05971

研究課題名(和文)有機薄膜太陽電池の高効率化を指向した新規有機二置換フラレン誘導体の開発

研究課題名(英文)Development of bis-substituted fullerene derivatives for high efficiency organic photovoltaics

研究代表者

伊藤 貴敏 (Ito, Takatoshi)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究部長

研究者番号：60416295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池用のアクセプター材料として利用されているフラレン誘導体開発において、フラレン分子中の1つの6員環上に2つのメタノ架橋が配置された56 共役系分子を合成した。フラレン分子に対する付加原料として、同一分子内にトシルヒドラゾンと硫黄イリドが置換する付加前駆体を利用することにより高収率・高選択的に二置換メタノフラレン誘導体を合成することができた。得られた二置換メタノフラレン誘導体は、一置換メタノフラレン誘導体の標準であるPCBM (Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester)と比較して還元電位、および、Vocが向上することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機薄膜太陽電池のアクセプター材料の一つとして利用されているフラレン誘導体において、新たな二置換誘導体を提供できた。また、一般にフラレン分子の二置換誘導体化は、異性体を生じるため選択性が低い。2段階法を用いることにより高い選択性で誘導体化できることを見出した。今回開発された方法により様々なフラレン誘導体の合成に適用されるものと期待でき、また、有機薄膜太陽電池の開発が促進されると、エネルギー問題の解決に寄与できるものといえる。

研究成果の概要(英文)：In the development of fullerene derivatives, which are used as acceptor materials for organic solar cells, we synthesized a 56 π -conjugated molecule in which two methano-bridges are arranged on the one six-membered ring in the fullerene molecule. Bis-substituted methanofullerene derivatives were synthesized with high yield and selectivity by using an addition precursors which have a tosylhydrazone and a sulfonium salt in the same molecule. The bis-substituted methanofullerene derivatives obtained have improved reduction potential and Voc compared to PCBM (Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester) as a standard mono-substituted methanofullerene derivative.

研究分野：有機化学

キーワード：フラレン 選択的合成 ヒドラゾン 硫黄イリド 有機薄膜太陽電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池の実用化に向けた普及を促進するため、光をエネルギーへ変換する光電変換効率（発電効率）の向上が急務となっている。発電を担う光活性層に含まれるアクセプター材料（有機置換フラレン）は、Wudlらが開発した58共役系のPCBM (Phenyl-C₆₁-Butyric-Acid-Methyl-Ester)が最も信頼できる材料として利用されている（図1）。

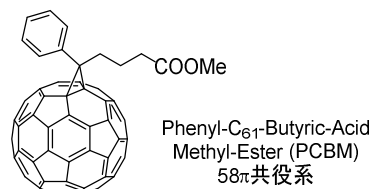


図1 アクセプター材料であるメタノフラレン(PCBM)の分子構造

我々はフラレン誘導体の新規開発、合成法改良などに携わってきた中で、新しい付加前駆体（新規硫黄イリド）を用いたメタノフラレン合成法の開発に成功した。高い反応性を有する硫黄イリドの利用は、従来法（ヒドラゾン法）の超高温（180℃）条件が回避でき、室温・短時間でのPCBM合成を可能とした（T.Ito, et al. Synlett, 2013,24,1988, 特開 2014-034519）。更に本反応を応用することで新たなフラレン誘導体への展開を進めている。

アクセプター材料の高機能化に必要なとされている要件の一つとして、電圧値の向上を志向した分子設計が挙げられている。電圧値は、ドナー材料のHOMOとアクセプター材料のLUMOの差に影響を受けるため、LUMOレベルを向上させる分子設計が求められている。その試みの一つとして、フラレンへメタノ架橋（三員環による架橋）を二つ導入し、共役系を縮小（56共役系分子）させる試みが注目されている。Hummelenらは、58共役系のPCBMに対して、更にもう一分子を付加させたbis-PCBM（56共役系）が、より高い電圧値発生を報告している。しかし、メタノ架橋を二つ有するフラレン誘導体は、付加反応に際して数多くの位置異性体を生じる。このため、分子充填・配列の妨げによる電気抵抗が増大で、電流値向上を阻害すると考えられている。56共役系を有しながらも、導入される二つのメタノ架橋位置が精密に制御された構造を有するフラレン誘導体の創成が求められる。

2. 研究の目的

我々は、置換基による分子充填・配列の障害を最小限とするために、二つのメタノ架橋がフラレン分子中の近傍二重結合に配置される新規56π共役系分子を設計した（図2）。隣接二重結合に対する選択的付加反応の例は少なく、また、フレロイド構造からメタノ架橋への異性化を伴うヒドラゾンを用いた従来法（ヒドラゾン法）では合成が困難な場合が生じると考えられる。我々が開発した硫黄イリド法は、フレロイド構造を経由せずに直接メタノ架橋を生成する。本研究では、二つのメタノ架橋がフラレン分子中の近傍二重結合に配置される新規56共役系分子を効率的に合成する手法の開発を目的とした。

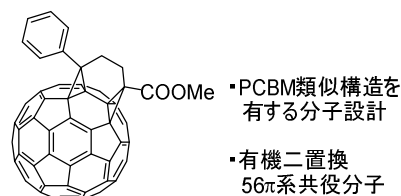


図2 新規56共役系分子

3. 研究の方法

本研究では、フラレン分子中の連続する二つの二重結合に対して選択的にメタノ架橋を導入する必要がある。メタノ架橋の導入反応を近傍の二つの二重結合に対して制御するためには、二つの反応性基を有する付加前駆体が必要と考えられる。上記56系共役分子を合成するためには、PCBMの付加前駆体のエステルα位に二つ目の反応性基を導入する必要がある。メタノ架橋を導入する二つの反応性基としては、以下の従来のトシルヒドラゾン（ヒドラゾン法）のみを用いる反応、または、我々が開発した硫黄イリド法を利用する方法、およびそれらを組み合わせる方法が考えられる（図3）。

- 同一分子内にトシルヒドラゾンを2つ置換する付加前駆体（A）
- 同一分子内に硫黄イリドを2つ置換する付加前駆体（B）
- 同一分子内にトシルヒドラゾンと硫黄イリドが置換する付加前駆体（C）

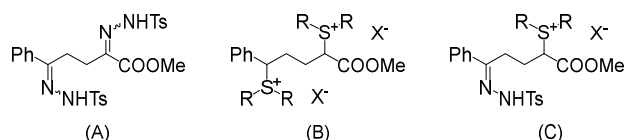


図3 二つの反応性基を有する付加前駆体

化合物Aに類したものとして、同一分子内に二つのトシルヒドラゾンを有する付加前駆体からビスメタノフラレンが合成された報告例（J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 23, 7502）が

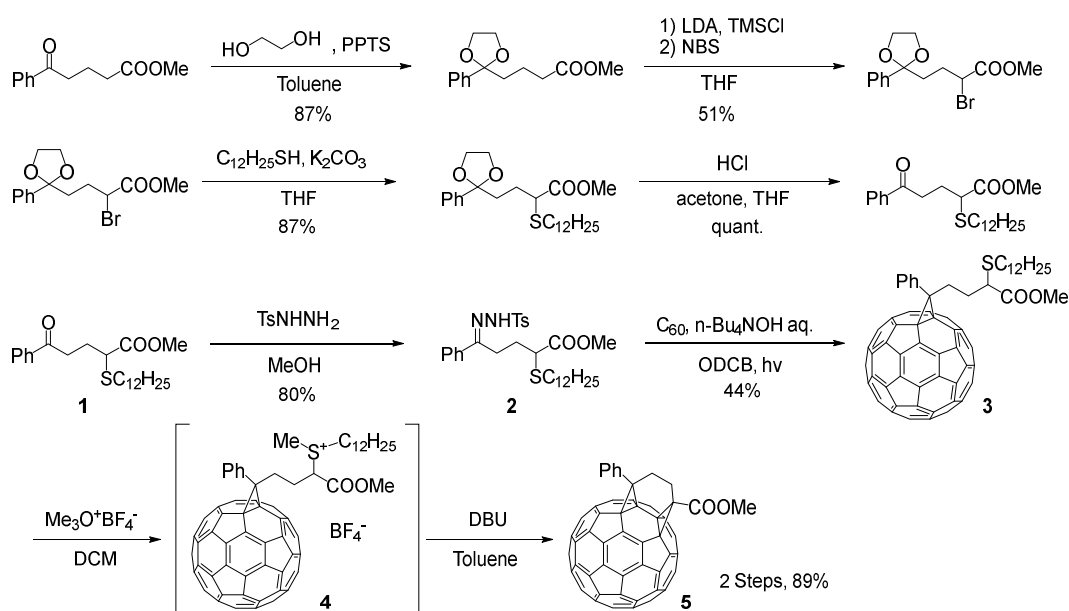
る。しかしながら付加反応で生じる主生成物はビスフレロイドであり、ビスメタノフラレンは低収率である。加えてビスフレロイドからの異性化ではフラレン骨格の開裂反応が起こることが報告されている。このことからビスヒドラゾン前駆体から、ビスメタノフラレンを効率良く得ることは難しいと推測される。化合物 B のビススルホニウム塩に関しては、類似の化合物を用いて予備的合成検討を試みたが、ビススルホニウム塩としての単離・精製が困難であることがわかった。このため本研究においては、化合物 C のようなヒドラゾンとスルホニウム塩の両方を有する化合物を付加前駆体の候補物質として合成を検討した。

効率的なビスメタノフラレン誘導体の合成法を確立するために、新規付加前駆体を利用してフラレン C₆₀ との反応を詳細に検討する。

4. 研究成果

(1) 付加前駆体の合成、および、新規 56 共役系分子の合成

化合物 C の合成には、PCBM の原料でもある 4-ベンゾイル酪酸メチルを出発物質とし、エステル位に硫黄官能基を導入する方法を想定した。カルボニル基をケタール保護し、エステル位プロトンを臭素化、ドデカンチオールを用いてスルフィド **1** へと変換した。ケタールの脱保護の後にヒドラゾンへと変換し、新規付加前駆体 **2** を得た (Scheme 1)。



スキーム 1 ビスマタノフラレン 5 の合成

2 はヒドラゾン法条件下にて C₆₀ と反応させ、一つ目のメタノ架橋を導入した化合物 **3** へと変換した。次いで硫黄イリド法による二つ目のメタノ架橋導入を行うため、ジクロロメタン溶媒中 Meerwein 試薬を用いてスルホニウム塩 **4** とした。これを単離することなくトルエンで希釈した後に塩基で処理したところ速やかに反応が進行し、単一の生成物 **5** を 89% の高収率で得ることに成功した。

化合物 **5** の ¹H および ¹³C NMR スペクトルから、異性体を含まない単一化合物であることを確認した。また、¹³C NMR の 4 つのシグナル(右図下段)から、2 組のメタノ架橋が存在することが示唆されており、目的とした分子構造を有するビスメタノフラレンが合成できたものと考えた。ビスメタノフラレン **5** の酸化還元電位を PCBM と比較したところ、PCBM の -1.150V に対して -1.194V であった。

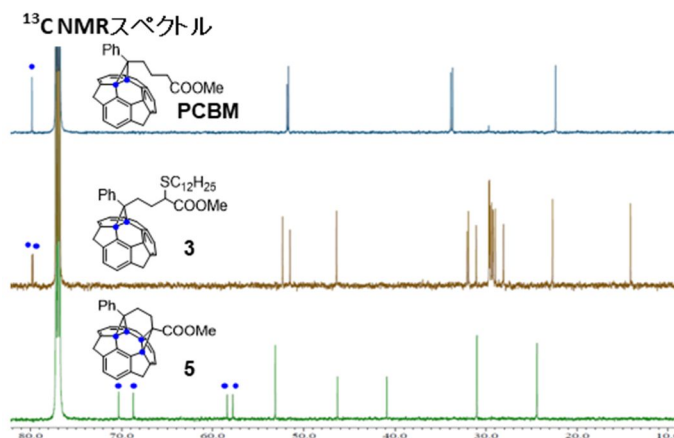
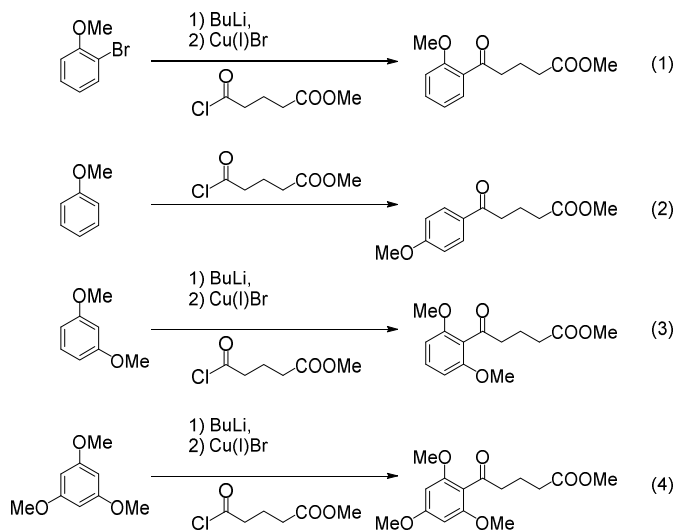


図 4 合成したメタノフラレン類の ¹³C NMR(メタノ架橋部拡大)

(2) フェニル基上へのメトキシ基などの置換基導入による高 LUMO 誘導体の合成

PCBM のフェニル基上に電子供与性置換基であるメトキシ基等の電子供与性基を導入すると、フラレンの LUMO 準位が上がるのが Kooistra らにより報告されている。そこで今回合成したビスメタノフラレン誘導体についてもフェニル基上にメトキシ基を導入することで更なる LUMO 準位の上昇と変換効率の向上が期待できるものと考えた。メトキシ基の導入位置や導入数による物性に違いについても検討するべく、2-メトキシフェニル体、4-メトキシフェニル体、2,6-ジメトキシフェニル体、2,4,6-トリメトキシフェニル体の合成を試みた。

出発原料となる 4-ベンゾイル酪酸誘導体は式 1-4 に示す手法で合成した。すなわち、*o*-プロモアニソールから調製した有機銅試薬を用いて 2-メトキシフェニル体を(式 1)、アニソールと Methyl-5-chloro-5-oxopentanoate の Friedel-Crafts 反応により 4-メトキシフェニル体を合成した(式 2)。さらに 1,3-Dimethoxybenzene から調製した有機銅試薬を用いて 2,6-ジメトキシフェニル体を(式 3)、1,3,5-Trimethoxybenzene と Methyl-5-chloro-5-oxopentanoate の Friedel-Crafts 反応により 4-メトキシフェニル体を合成した(式 4)。



合成したこれらのベンゾイル酪酸メチル誘導体を用い、スキーム 1 と同様にビスメタノフラレンの合成を試み、2-メトキシフェニル体 **6**、4-メトキシフェニル体 **7** を合成することに成功した(図 5)。一方、2,6-ジメトキシフェニル体、2,4,6-トリメトキシフェニル体では、カルボニル基のケタール化の際に芳香環が脱離する反応が優先してしまい、カルボニル基の保護を行うことができなかった。様々な条件でのケタール化を試みたが成功せず、この合成ルートでの付加前駆体の合成は断念することとした。

付加前駆体の新たな合成経路として、methyl(methyl thio)acetate をリチオ化しクロロプロピオフェノンと反応させることでスルフィド **1** を合成する経路を検討した。この第 2 世代の合成経路ではクロロプロピオフェノン類の収率に改善の余地があるものの、原料とする芳香族化合物から、わずか 3 ないしは 4 工程で付加前駆体へと変換できることが分かった。様々な誘導体を迅速に合成するうえで非常に有用な合成経路を見出したと考えている。この新規合成経路を用いて、フェニル基上に電子供与性置換基を導入したビスメタノフラレン **8-13** を合成した。4-メトキシフェニル体や 4-エトキシフェニル体の溶解性は PCBM よりも低いことから、溶解性の向上を目的として **10-13** の合成を行った。有機薄膜太陽電池のデバイスの性能にはフラレン誘導体の LUMO の値だけでなく、溶解性・成膜性なども影響することから、これらの誘導体のデバイス性能評価についても興味もたれるところである。

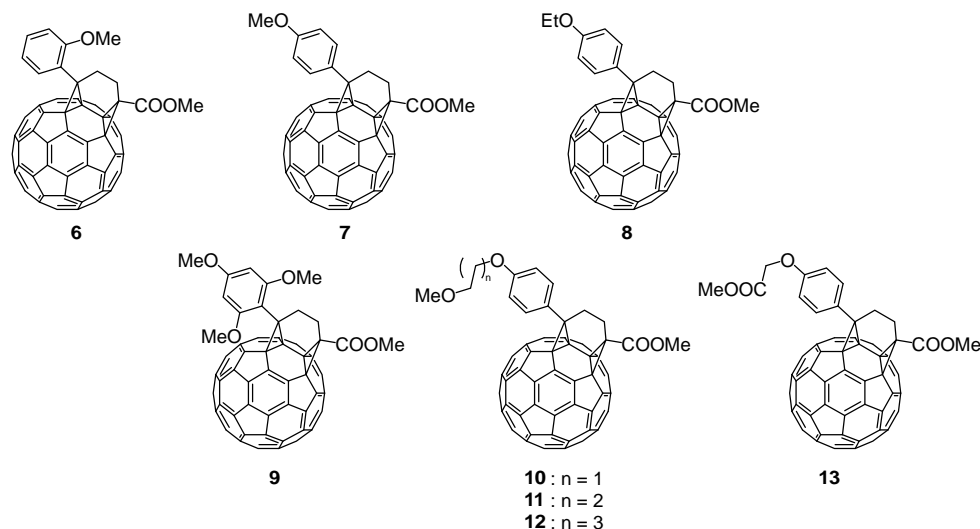


図 5 合成したビスメタノフラレン

(3) ビスマタノフラーレンを利用した官能基変換

フェニル基およびメチルエステル基を含む二置換フラーレン誘導体は、一置換フラーレン誘導体と比較して還元電位が上がる事が確認できた。しかしながら、結果は 0.044V 程度であり当初の予測より低いものであった。この原因の一つとしてエステル基が PCBM と比較してフラーレン近傍に固定されていることが影響していると考え、エステル基の除去を試みた。4-(2-メトキシエトキシ)フェニル基を有する二置換フラーレン誘導体について、エステル基を加水分解した後にカルボキシル基の除去を試みたが、脱炭酸反応が進行しなかったため、過剰量のジイソブチルアルミニウムヒドライドで還元を試みた。反応後の粗生成物を ^1H NMR 測定することで、メタノ架橋に 4-(2-メトキシエトキシ)フェニル基とヒドロキシメチル基を有する二置換フラーレン誘導体 **15** への変換を確認できた (図 6)。

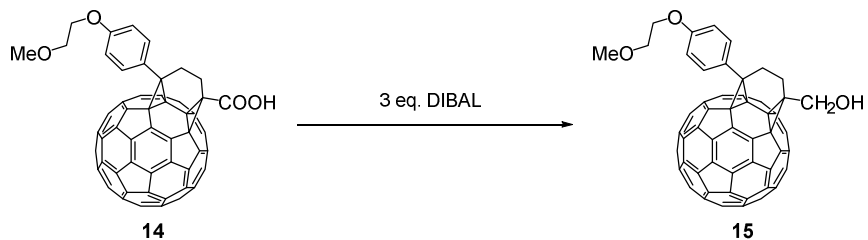


図 6 ビスマタノフラーレンを利用した官能基変換

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 岩井利之、伊藤貴敏	4. 巻 92
2. 論文標題 有機薄膜太陽電池用標準アクセプター材料～フラレン誘導体（PCBM）の最新合成法～	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 155-161
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 伊藤貴敏、隅野修平、松元深、岩井利之
2. 発表標題 フラレン有機二付加体を利用した官能基変換による誘導化
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤貴敏、岩井利之、松元深、隅野修平、大野敏信
2. 発表標題 フラレンへの選択的有機二官能基化反応を利用した各種誘導体合成
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 隅野修平、岩井利之、松元深、森脇和之、伊藤貴敏、大野敏信
2. 発表標題 アクセプター材料を指向した新奇56 電子共役系フラレン誘導体合成
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤貴敏、隅野修平、岩井利之、松元深、森脇和之、大野敏信
2. 発表標題 高度に位置制御されたビスメタノフラレン誘導体の合成
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤貴敏、岩井利之、松元深、隅野修平、森脇和之、大野敏信
2. 発表標題 フラレンへの位置選択的付加反応によるビスメタノフラレン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiyuki Iwai, Takatoshi Ito, Shuhei Sumino, Fukashi Matsumoto, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno
2. 発表標題 Two Methods for Continuous Flow Syntheses of Methanofullerene Derivative PCBM : Hydrazone in Aqueous Two-phase System and in situ Generated Sulfur Ylide System
3. 学会等名 第14回国際有機化学京都会議 (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高木貴恵、岩澤哲郎、岩井利之、伊藤貴敏、隅野修平、松元深、森脇和之、水野卓巳、大野敏信
2. 発表標題 新規なビスメタノフラレン誘導体の合成検討
3. 学会等名 第37回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 隅野修平、岩井利之、松元深、森脇和之、伊藤貴敏、大野敏信
2. 発表標題 単一構造異性体を目指したビスメタノフラレン誘導体合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takatoshi Ito, Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno
2. 発表標題 Regioselective synthesis of methanofullerene derivatives for bulk-heterojunction solar cells
3. 学会等名 13th IUPAC International Conference on Novel Materials and their synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岩井 利之 (Iwai Toshiyuki) (20416291)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員 (84431)	
研究分担者	松元 深 (Matsumoto Fukashi) (50416301)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員 (84431)	
研究分担者	隅野 修平 (Sumino Shuhei) (60783272)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究員 (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------