

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15352

研究課題名（和文）5-6-5縮環型共役骨格の特徴を活かした 電子グリッドシステムの創成

研究課題名（英文）Development of Grid-like Extended pi-Electron Systems Based on 5-6-5 Fused Aromatic Rings.

研究代表者

陣内 青萌（Jinnai, Seihou）

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：40861042

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではベンゾジチオフェンやジベンゾクリセンなどの、共役平面に対して縦横に共役拡張が可能な縮環型共役骨格を切り口として、電子供与性ユニットや電子受容性ユニットが共役相互作用を介して縦横に連結した機能性共役化合物を構築し、グリッド状の電子系構造体に起因する特徴的な光・電子機能を有する有機半導体分子の創製を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

空間的に発達した共役系を有する拡張電子系分子は、導電性材料や半導体材料、光電変換材料、電界発光材料など、様々な有機機能性材料として研究されている。本研究では電子供与性ユニットと電子受容性ユニットを縦横に連結することで発現する特徴的な分子機能に焦点をあて、機能性分子ユニット同士を適切に『接続』することによって相乗的な分子機能が発現しうることを見出し、有機光触媒や単一成分型の光電変換材料等として機能する新たな光・電子機能材料の設計指針の一端を明らかとした。

研究成果の概要（英文）：Functional π -conjugated compounds were constructed in which electron-donating and electron-withdrawing units are linked vertically and horizontally via π -conjugation interactions, and the organic semiconductor molecules with unique optoelectronic and electronic functions were created originating from their grid-like π -electronic structures.

研究分野：有機機能材料

キーワード：有機半導体 有機太陽電池 有機光触媒 拡張 電子系分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

空間的に発達した共役系を有する拡張 π 電子系分子は、導電性材料や半導体材料、光電変換材料、電界発光材料など、様々な有機機能性材料として研究されている。代表的な拡張 π 電子系分子を大別すると、 π 共役が一次的に広がった鎖状分子と、 π 共役が二次元的に広がったリボン・シート状分子に分けられる。鎖状分子の代表例はベンゼンやチオフェンなどの芳香族化合物を主鎖にもつ共役オリゴマーや共役ポリマーであり、化学修飾の容易さを活かして多彩かつ実用的な物質群が創出されてきた。一方、グラフェンやグラフェンナノリボン等に代表される二次元の π 共役化合物は縦横に発達した π 電子ネットワークに起因する特異な光・電子物性が期待されている比較的新しい物質群であるが、二次元の π 電子系の構築に適した母体骨格や化学合成法が十分に開拓されておらず、化学的に多様性のある系となっていなかった (図1左)。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 π 共役平面に対して縦横に共役拡張が可能な縮環型 π 共役骨格を切り口として、電子供与性ユニットや電子受容性ユニットが π 共役相互作用を介して縦横に連結した機能性 π 共役化合物を構築し、多彩な機能性 π 電子系分子の集積化を基盤とした新機軸の高機能有機半導体材料を創製することである (図1右)。

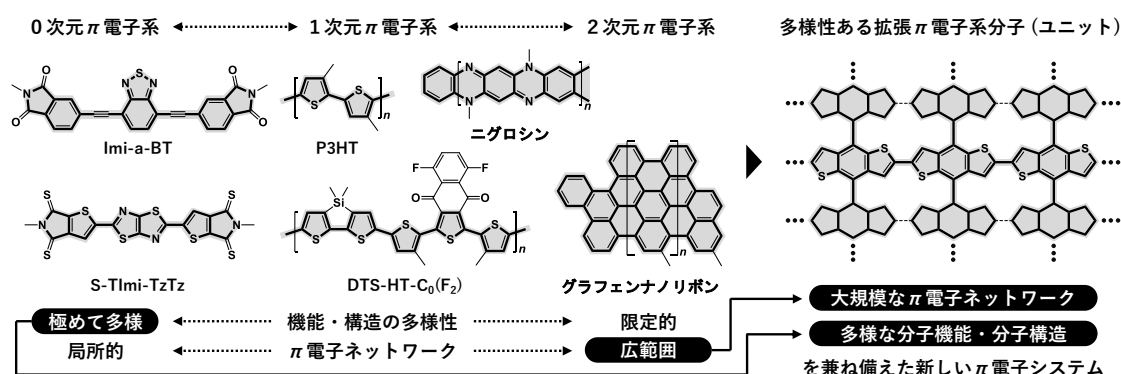
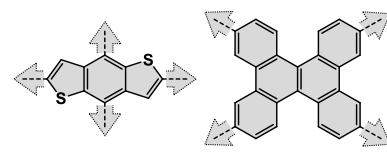


図1 従来の拡張 π 電子系化合物例と本研究で目的とする拡張 π 電子系分子の概念図

3. 研究の方法

本研究では π 共役平面の縦横方向 (上下・左右方向) に逐次的、または同時に電子供与性ユニットや電子受容性ユニットを導入することが可能なベンゾジチオフェンやジベンゾクリセン骨格を基盤として、光・電子機能性 π 電子分子をグリッド状に連結した半導体分子を設計・合成した (図2)。さらに、グリッド状の π 電子構造体の分子レベルの特性 (物性) と有機デバイス機能の分析を通じて、多彩な機能性 π 電子系分子の集積化を基盤とした高機能有機半導体材料の開発を展開した。



ベンゾジチオフェン ジベンゾクリセン
図2 縦横方向に共役拡張が可能な π 共役骨格

4. 研究成果

(1) 光誘起電荷分離システムを指向したドナー・アクセプター連結分子の開発

電子供与性分子 (ドナー) と電子受容性分子 (アクセプター) の接合は効果的な光誘起電荷分離界面となることから、分子スケールでは光合成や色素増感太陽電池色素として、固体バルクスケールでは有機太陽電池の光電変換層に利用されている。そこで、ドナーとアクセプターが分子スケールで連結した π 電子系分子の光機能を明らかにするため、ベンゾジチオフェンをドナーユニット、ベンゾチアジアゾール誘導体をアクセプターユニットとする一連のドナー・アクセプター連結型分子を構築した。図3に示した連結体は電荷が空間的に分離した光励起状態を形成することが示唆された。そこで、酸化還元指示薬としてシアニン系色素 (HITCI) を用い、その消失反応を利用してドナー・アクセプター連結型分子とアクセプター単体分子の光触媒活性を調査した。その結果、触媒としてドナー・アクセプター連結型分子を利用した場合は HITCI の消失が進行するのに対して、アクセプター単体分子を使用した場

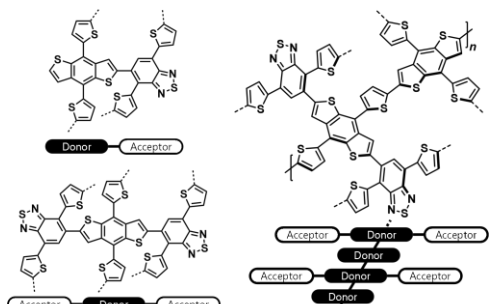


図3 ドナー・アクセプター連結型光誘起電荷分離システムの構築

合は HITCI の消失は殆ど進行しないことが明らかとなった。本結果より、ドナーとアクセプターを連結することで光触媒活性が発現、または向上することが示唆された。

(2) ジベンゾクリセンを中心ユニットとする3次元構造の拡張 π 電子系分子

ジベンゾクリセン (DBC) は鞍型の三次元分子構造を有する縮合多環式 π 共役骨格である。特に、DBC に対して 2,7,10,15 位に π 電子系を拡張した化合物は分子の縦横方向 (あるいは、対角方向) に広がった特徴的なフロンティア軌道を形成する。本研究では DBC の 2,7,10,15 位にアクセプターユニットを導入した電子受容性分子と、比較化合物としてテトラフェニルエチレン (TPE) に同様のアクセプターユニットを導入した電子受容性分子を設計・合成し、その基礎物性とデバイス機能を明らかにした (図4)。

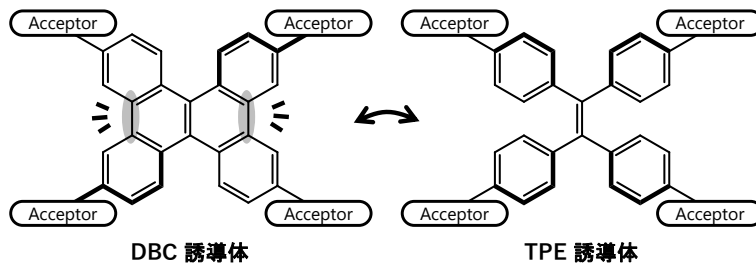


図4 DBC または TPE を分子中心に用いた拡張 π 電子系分子

DBC 誘導体と TPE 誘導

体の薄膜を作製し、電気的インピーダンス測定から薄膜の誘電率を見積もったところ、DBC 誘導体は TPE 誘導体と比較して高い比誘電率を示すことが明らかとなった。さらに、薄膜のイオン化ポテンシャル測定、電子親和力測定、および電子吸収スペクトル測定を実施し、これらの結果から薄膜の励起子束縛エネルギーを見積もったところ、DBC 誘導体は TPE 誘導体と比較して小さい励起子束縛エネルギーを有する事が示唆された。そこでこれらの化合物を活性層とする単一成膜型光電変換素子を作製し、その特性を評価したところ、TPE 誘導体を用いた素子では起電力が見られないのに対して、DBC 誘導体を用いた素子では起電力が観測された。以上の物性・機能の差は分子全体に拡張した DBC 誘導体のフロンティア軌道に起因すると考えられる。現在、励起子束縛エネルギーや薄膜の誘電率に着目した詳細な解析を推進中である。また、DBC 骨格やその誘導体を利用した大規模な π 電子系構造体の設計・構築を進めている。

本研究全体を通じて、電子ドナーユニットや電子アクセプターユニットを縦横に接続したグリッド状の拡張 π 電子系を特徴とする分子の構築と物性・機能評価を行った。以上の研究成果は機能性分子ユニット同士を適切に『接続』することによって相乗的な分子機能が発現しうることを示唆するものであり、新たな光・電子機能を有する π 電子系分子の設計指針の一端を明らかにすることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Keitaro Yamamoto, Sergio Moles Quintero, Seihou Jinnai, Eunjeong Jeong, Kyohei Matsuo, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, Juan Casado, Yutaka Ie | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Cross-conjugated isothianaphthene quinoids: a versatile strategy for controlling electronic structures | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 4424-4433 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC05794D | 査読の有無 有 |
| 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 - |
| 1. 著者名 Seihou Jinnai, Ayumi Oi, Takuji Seo, Taichi Moriyama, Ryunosuke Minami, Suguru Higashida, Yutaka Ie | 4. 巻 53 |
| 2. 論文標題 Electron-Accepting -Conjugated Compound Containing Cyano-Substituted Naphthobisthiadiazole as Nonfullerene Acceptor in Organic Solar Cells | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Synthesis | 6. 最初と最後の頁 3390-3396 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1528-1632 | 査読の有無 有 |
| 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 - |
| 1. 著者名 Seihou Jinnai, Yutaka Ie | 4. 巻 34 |
| 2. 論文標題 Synthesis, Properties, and Photovoltaic Characteristics of Arch- and S-shaped Naphthobisthiadiazole-based Acceptors | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology | 6. 最初と最後の頁 285-290 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.285 | 査読の有無 有 |
| 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 - |
| 1. 著者名 Chatterjee Shreyam, Seihou Jinnai, Yutaka Ie | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Nonfullerene acceptors for P3HT-based organic solar cells | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 18857-18886 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TA03219D | 査読の有無 有 |
| 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 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Shreyam Chatterjee, Tatsuhiko Ohto, Hirokazu Tada, Seiho Jinnai, Yutaka Ie | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Correlation between the Dipole Moment of Nonfullerene Acceptors and the Active Layer Morphology of Green-Solvent-Processed P3HT-Based Organic Solar Cells | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry and Engineering | 6. 最初と最後の頁 19013-19022 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c07114 | 査読の有無 有 |
| 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 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Jinnai Seiho, Oi Ayumi, Seo Takuji, Moriyama Taichi, Terashima Masahiro, Suzuki Mitsuharu, Nakayama Ken-ichi, Watanabe Yasuyuki, Ie Yutaka | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Green-Light Wavelength-Selective Organic Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Naphthobisthiadiazole-Containing Acceptors toward Agrivoltaics | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry and Engineering | 6. 最初と最後の頁 1548 ~ 1556 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c06426 | 査読の有無 有 |
| 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 - |

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Jinnai Seiho, Murayama Kasumi, Nagai Keisuke, Mineshita Megumi, Kato Kosaku, Muraoka Azusa, Yamakata Akira, Saeki Akinori, Kobori Yasuhiro, Ie Yutaka | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Effects of the rigid and sterically bulky structure of non-fused nonfullerene acceptors on transient photon-to-current dynamics | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 20035 ~ 20047 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ta02604j | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 森宥貴、瀬尾卓司、陣内青萌、家裕隆 |
| 2. 発表標題 アルキル置換ジチエノナフトピスチアゾールの合成と有機太陽電池アクセプター材料への応用 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 大井彩裕美、瀬尾卓司、陣内青萌、家裕隆 |
| 2. 発表標題 ジチエノチオフェンとベンゾチアジアゾールからなる縮合多環式電子受容性分子の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 村山加純、陣内青萌、家裕隆、小堀康博 |
| 2. 発表標題 時間分解電子スピン共鳴法による非フラレン型太陽電池材料の界面電荷分離構造解析 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 塚本兼司、高木幸治、陣内青萌、家裕隆 |
| 2. 発表標題 分子形状の異なるジチアルピセン誘導体の合成と物性および薄膜トランジスタ特性 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 熊谷駿佑、菅建太郎、江頭雅之、陣内青萌、家裕隆、渡邊康之 |
| 2. 発表標題 インクジェット印刷による農業用波長選択性有機薄膜太陽電池 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 陣内青萌、家裕隆 |
| 2. 発表標題 スピロフルオレンを導入したシクロペンタチオフェンを 共役リンカーとする電子受容性分子の合成と光電変換特性 |
| 3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Seihou Jinnai, Chatterjee Shreyam, Yutaka Ie |
| 2. 発表標題 Synthesis, Properties, and Photovoltaic Characteristics of Arch- and S-shaped Naphthobisthiadiazole-based Acceptors |
| 3. 学会等名 The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 陣内青萌、瀬尾卓司、家裕隆 |
| 2. 発表標題 スピロフルオレン構造を有する電子受容性チオフェン系 共役オリゴマーの合成と有機太陽電池への応用 |
| 3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Keisuke Nagai, Takuji Seo, Seihou Jinnai, Yutaka Ie |
| 2. 発表標題 Development of Nonfullerene Acceptors with Spiro-substituted Fluorene Units |
| 3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大井彩裕美、瀬尾卓司、陣内青萌、家裕隆 |
| 2. 発表標題 置換ナフトビスチアゾールを含む電子受容性分子の合成と有機太陽電池アクセプターへの応用 |
| 3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Wang Kai, Takuji Seo, Hajime Nitta, Seihou Jinnai, Yutaka Ie |
| 2. 発表標題 Development of Ladder-Type Fused p-Conjugated Units Bearing Spirocyclopentadithiophenes for Non-Fullerene Acceptors in Organic Solar Cells |
| 3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 陣内青萌、細田靖、家裕隆 |
| 2. 発表標題 ドナー・アクセプター連結型有機光触媒の開発と分子変換反応への応用 |
| 3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 森宥貴、瀬尾卓司、陣内青萌、家裕隆 |
| 2. 発表標題 ジチエノナフトビスチアゾールを導入したA-D-A型電子受容性分子の合成、物性、および太陽電池特性 |
| 3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 陣内青萌、村山加純、永井恵介、村岡梓、山方啓、佐伯昭紀、小堀康博、家裕隆 |
| 2. 発表標題 剛直かつ立体的に嵩高い構造が非フラレン型アクセプターの太陽電池特性に与える影響 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 陣内青萌 |
| 2. 発表標題 非縮環型有機太陽電池アクセプターの開発と励起子・電荷ダイナミクス |
| 3. 学会等名 第16回物性科学領域横断研究会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroki Mori, Takuji Seo, Seihou Jinnai, Yutaka Ie |
| 2. 発表標題 Synthesis, Properties, and Application of an Alkylthiophene-fused Naphthobisthiadiazole unit as Non-fullerene acceptors |
| 3. 学会等名 26th SANKEN International Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Seihou Jinnai, Yutaka Ie |
| 2. 発表標題 Development of New Electron Acceptor for Organic Solar Cells Using Spirofluorene-Flanked Cyclopentathiophene as a Conjugated Linker |
| 3. 学会等名 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroki Mori, Takuji Seoi, Seihou Jinnai, Yutaka Ie |
| 2. 発表標題 Development of Alkylthiophene-fused Naphthobisthiadiazole Towards Novel Acceptor Materials for Organic Solar Cells |
| 3. 学会等名 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Seihou Jinnai, Yasushi Hosoda, Yutaka Ie |
| 2. 発表標題 Development of Donor-Acceptor Type Organic Photocatalysts and Application to Chemical Transformation Reactions |
| 3. 学会等名 International Symposium on Innovative Reactions through Controlling Electrons (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

| | | |
|---|--|---------------|
| 産業財産権の名称 ナフトビスチアジアゾール化合物及びその製造方法並びに該化合物を用いた有機半導体材料、有機半導体デバイス | 発明者 家裕隆、陣内青萌、 瀬尾卓司、大井彩裕 美、森山太一、工藤 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/016336 | 出願年 2021年 | 国内・外国の別 外国 |

| | | |
|--|------------------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称 高分子化合物、有機半導体材料、および有機電子デバイス | 発明者 家裕隆、陣内青萌、 三枝真理奈、萩谷一 剛 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、JP2021-200323 | 出願年 2021年 | 国内・外国の別 国内 |

| | | |
|--|------------------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称 高分子化合物、有機半導体材料、および有機電子デバイス | 発明者 家裕隆、陣内青萌、 三枝真理奈、萩谷一 剛 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、JP2021-200324 | 出願年 2021年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

research map (陣内青萌)
<https://researchmap.jp/jinnai.seihou>

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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|