

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 9 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288020

研究課題名(和文)ホスホールを含む元素相乗型 共役分子の構築と有機デバイスへの応用

研究課題名(英文) Construction of Phosphole-Containing Hybrid pi-Conjugated Molecules and Their Application to Organic Devices

研究代表者

俣野 善博 (Matano, Yoshihiro)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：40231592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：ホスホールとチオフェンを含む新しい 共役分子を効率よく合成する方法を確立し、さまざまなスペクトル解析やX線結晶構造解析を利用して得られた誘導体の構造-物性相関を明らかにした。さらに、可視光を吸収する能力が高い誘導体を有機太陽電池の材料として活用した。また、高い蛍光特性を示す分子を開発した。得られた結果は、新たに構築されたホスホール誘導体有機材料として高い潜在力を保有することを示している。

研究成果の概要(英文)：New efficient methods for the synthesis of phosphole/thiophene-containing -conjugated molecules were established, and their structure-property relationships were unveiled using various spectroscopic techniques and X-ray diffraction analyses. Some derivatives with high visible-light absorbing ability were used for organic solar cells. In addition, a new class of highly fluorescent derivatives was constructed. All the results show that the newly constructed phosphole/thiophene-containing hybrid derivatives would be promising candidates as organic materials.

研究分野：有機化学

キーワード：ホスホール 光発光特性 チオフェン トリアリールアミン 電荷移動特性 色素増感太陽電池 光電変換効率 蛍

1. 研究開始当初の背景

(1) ヘテロシクロペンタジエン (ヘテロール) は、その構造や物性が要となるヘテロ原子の特性に強く依存するという点で魅力的な化合物群である。中でも、チオフェンやピロールに関しては、基礎・応用両面から幅広い関心が寄せられており、特に π 共役系に組み込まれた縮環体や多量体は、有機半導体や増感剤としてさまざまな場で利用されている。

(2) 本研究の主役を担うホスホールの物性は、チオフェンやピロールの物性とは大きく異なる。すなわち、ホスホールは芳香族性が低く、1,3-ジエンとしての性格を強く帯びるため、 π 共役置換基をジエン部位に導入することで容易に π 系を拡張することができる。さらに、ホスホールのリン上の化学修飾は LUMO を大きく安定化し、結果として狭い HOMO-LUMO ギャップを与えることが知られている。ホスホールが示すこのような特徴を機能性材料に結びつける研究が、近年注目を集めている。しかしながら、ホスホールと他のヘテロールを組み込んだハイブリッド型 π 共役分子の開発とその機能探索については研究例が限られていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、ホスホールを基軸とする元素ハイブリッド型 π 共役分子を構築し、その構造-物性相関を明らかにした上で、ホスホールおよび他のヘテロールそれぞれの特性が相乗的に発揮されるような機能性材料の設計指針を提案することである。

(2) 具体的には、ホスホールとチオフェンが連結された Donor- π -Acceptor (D- π -A) 型分子を主な研究対象とする。物性としては、光増感特性と発光特性に着目し、複数のヘテロ原子が醸し出す特徴を基礎化学的な立場から明らかにする。その上で、有機太陽電池を題材として、構築した化合物の機能性色素としての性能を評価する。

3. 研究の方法

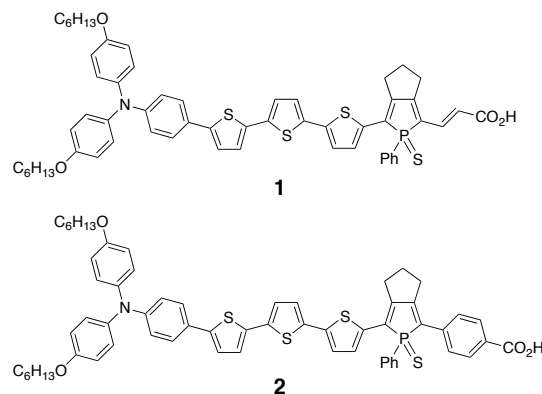
(1) 研究期間内に以下の五つの課題(i)~(v)を検討した。(i) ホスホールとチオフェンを含む新しい D- π -A 型分子の合成。(ii) 高い発光性を有するイオン性ホスホール誘導体の合成。(iii) 課題(i)、(ii)で手にした化合物の構造-物性相関の解明。(iv) 課題(i)で手にした D- π -A 型分子を構成要素とする色素増感太陽電池の作製とデバイス評価。(v) 課題(i)で手にした交差共役高分子を構成要素とする有機薄膜太陽電池の作製とデバイス評価。

(2) 標的化合物となる、2,5-ジアリールホスホール、ホスホール=ベンゾジチオフェン交差多量体、および、2-アリールベンゾ[b]ホスホールの合成には、チタナサイクルを経由するホスホール骨格構築法と2-ブロモベンゾ[b]ホスホールのクロスカップリング反応を利用した。次いで、得られた化合物の構造、吸収・発光特性、電気化学特性等を系統的に

調べ、 π 共役系を構成する各ユニットの役割 (構造-物性相関) を明らかにした。さらに一部の D- π -A 型分子については、色素増感太陽電池・有機薄膜太陽電池の色素として活用し、デバイスの作製と性能評価を行った。

4. 研究成果

(1) 色素増感太陽電池への応用を念頭に置き、チタナサイクル法を利用して合成した 2-アリール-5-チエニルホスホール誘導体の位置選択的な化学修飾により、トリアリールアミン・ターチオフェン・ホスホールが連結された新規 D- π -A 型分子 **1** と **2** (Figure 1) を構築した¹。**1** と **2** の構造は各種スペクトルにより同定し、密度汎関数理論 (DFT) 計算によりその幾何構造ならびにフロンティア軌道を調べた。その結果、HOMO と LUMO はそれぞれ、トリアリールアミン=ビチオフェン部位とホスホール部位に局在化すること、および、分子内電荷移動に由来する分極した励起状態を取ること等が明らかとなり、分子設計の妥当性が示された。

Figure 1. 新規 D- π -A 型分子.

(2) D- π -A 型分子 **1** と **2** を増感剤とする色素増感太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した¹。浸漬の際に用いる溶媒と添加物、および、浸漬時間を最適化したうえで測定した電流-電圧曲線を Figure 2 に示す。フェニレン架橋体 **2** で作製したセルはビニレン架橋体 **1** で作製したセルに比べて高い光電変換効率を示した。この理由を明らかにするため、作用スペクトルや基板上的吸収スペクトルの測定を行い、さらに、DFT 計算により求めたラジカルカチオン種の構造と電子状態を両方で比較した結果、**1** と **2** の電荷注入効率の差が光電変換効率を左右する因子となることが示唆された。すなわち、**2** に関しては、電子注入により生じるラジカルカチオンがフェニレン部位でねじれるため、半導体からの逆電子移動が抑制され、結果として電荷注入効率の向上に結びついたと考えている。得られた結果をふまえ、ラジカルカチオンの状態で適度な捻れと剛直性を併せ持つ D- π -A 型色素を新たに設計し、その合成にも取り組んでいる (未発表データ)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Yoshinari Koyanagi, Yoshifumi Kimura, Yoshihiro Matano, Effects of Boryl, Phosphino, and Phosphonio Substituents on the Optical, Electrochemical, and Photophysical Properties of 2,5-Dithienylphospholes and 2-Phenyl-5-thienylphospholes, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 2190–2200. 査読有 DOI: 10.1039/C5DT03362D
- ② Yoshihiro Matano, Yuta Motegi, Shinsuke Kawatsu, Yoshifumi Kimura, Comparison of 2-Arylnaphtho[2,3-*b*]phospholes and 2-Arylbenzo[*b*]phospholes: Effects of 2-Aryl Groups and Fused Arene Moieties on Their Optical and Photophysical Properties, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 5944–5950. 査読有 DOI: 10.1021/acs.joc.5b00541
- ③ Yoshihiro Matano, Synthesis and Structure–Property Relationships of Phosphole-Based π -Systems and Their Applications in Organic Solar Cells, *Chem. Rec.* **2015**, 15, 636–650. 査読有 DOI: 10.1002/tcr.201402101
- ④ Yoshihiro Matano, Yukiko Hayashi, Haruyuki Nakano, Hiroshi Imahori, N,S,P-Hybrid Donor– π –Acceptor Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cell: Synthesis, Optical Properties, and Photovoltaic Performances, *Heteroatom Chem.* **2014**, 25, 533–547. 査読有 DOI: 10.1002/hc.21188
- ⑤ Yoshihiro Matano, Hiroshi Ohkubo, Tetsushi Miyata, Yusuke Watanabe, Yukiko Hayashi, Tomokazu Umeyama, Hiroshi Imahori, Phosphole and Benzodithiophene-Based Copolymers: Synthesis and Application to Organic Photovoltaics, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1620–1624. 査読有 DOI: 10.1002/ejic.201301132
- ⑥ Yoshihiro Matano, Yukiko Hayashi, Kayo Suda, Yoshifumi Kimura, Hiroshi Imahori, Synthesis of 2-Alkenyl- and 2-Alkynylbenzo[*b*]phospholes by Using Palladium-Catalyzed Cross Coupling Reactions, *Org. Lett.* **2013**, 15, 4458–4461. 査読有 DOI: 10.1021/ol401994e

[学会発表] (計 14 件)

- ① Yoshihiro Matano, Phosphole-based Organic Materials: Synthesis and Applications to Organic Solar Cells, *PACIFICHEM 2015*, Honolulu (USA), 2015 年 12 月 15–20 日.
- ② 小柳 誉也・木村佳文・俣野善博, ホスホニオ基を有する π 共役ホスホールの合成と発光特性, 第 42 回有機典型元素化学討論会, 名古屋大学野依記念ホール(名古屋市), 2015 年 12 月 3–5 日.
- ③ Yoshihiro Matano, Yuta Motegi, Shinsuke Kawatsu, Yoshifumi Kimura, 2-Aryl-

naphtho[2,3-*b*]phospholes and 2-Arylbenzo[*b*]phospholes: Synthesis, Structures, and Optical Properties, *11th International Conference on Heteroatom Chemistry*, Caen (France), 2015 年 6 月 14–19 日.

- ④ Yoshihiro Matano, Synthesis and Optical Properties of Highly Fluorescent π -Conjugated Phosphole Derivatives, *10th Organoelement Chemistry Seminar*, 京都大学宇治キャンパス(宇治市), 2015 年 6 月 8 日.
- ⑤ Yoshihiro Matano, Yukiko Hayashi, Hiroshi Imahori, Synthesis, Optical Properties, and Photovoltaic Performances of Phosphole-Containing Donor– π –Acceptor Organic Dyes, *20th International Conference on Phosphorus Chemistry*, Dublin (Ireland), 2014 年 6 月 27–7 月 2 日.
- ⑥ 俣野善博, ホスホールを含む新しい増感剤の開発と色素増感太陽電池への応用, 第 4 回元素化学懇談会, 近畿大学(東大阪市), 2014 年 6 月 21 日.
- ⑦ 林悠紀子・俣野善博・今堀博, 高い可視光捕集能を持つ新規 D- π -A 型ホスホール誘導体の合成と色素増感太陽電池への応用, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 近畿大学(東大阪市), 2013 年 12 月 5–7 日.
- ⑧ 俣野善博, ホスホールを含む新奇な π 共役分子の創製, 統合物質創製化学推進事業第 4 回若手研究会, 名古屋クラウンホテル(名古屋市), 2013 年 6 月 28–29 日.

[図書] (計 1 件)

- ① Yoshihiro Matano, *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, Ed. by T. Nishinaga, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, Chapter 16, pp. 477–502.

[その他]

ホームページ等
<http://chem.sc.niigata-u.ac.jp/~matano/Welcome.html>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
俣野 善博 (MATANO Yoshihiro)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：40231592
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
中野 晴之 (NAKANO Haruyuki)
九州大学・理学研究科・教授
研究者番号：90251363

木村 佳文 (KIMURA Yoshifumi)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号：60221925