

整理番号	2023-J-026	報告者氏名	岩永 哲夫
------	------------	-------	-------

## 研究課題名

含窒素パイ共役系集積型分子の自在合成と高機能正孔輸送材料への展開

<代表研究者> 機関名：岡山理科大学 職名：教授 氏名：岩永 哲夫

<共同研究者> 機関名：京都大学 職名：教授 氏名：若宮 淳志

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

電子豊富な含窒素パイ共役系ユニットは、正孔輸送材料など有機機能性材料としての利用が期待されている。本研究では、窒素を含んだパイ共役系ユニットを精密に配置・集積した拡張パイ共役系分子の合成法を確立し、これらをペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層として利用することを目指した。本研究期間では、4,4'-ビフェニルとアントラセンをそれぞれ基本ユニットに用いて、環状に連結した大環状分子や酸化的縮環反応によりパイ拡張した誘導体を対象として研究を行った。化合物の基礎物性として、各種分光スペクトル、サイクリックボルタメトリーを中心に物性データを測定した。また大環状分子を正孔輸送層に組み込んで太陽電池デバイスを作成し、その成膜性と光電変換効率を確認したので、以下に報告する。

4,4'-ビフェニル骨格を組み込んだ含窒素大環状分子は、溶解性置換基としてブトキシ基やオクトキシ基を導入した4,4'-ジアミノビフェニル誘導体と4,4'-ジブロモビフェニルとのBuchwald-Hartwigカップリングによりそれぞれ合成した。また含窒素パイ拡張分子は、2つのアントラセン骨格を含む鍵化合物に対する酸化的縮環反応を利用して合成を試みた。酸化剤として無水FeCl<sub>3</sub>を作用させたところ、アントラセンユニットの1位同士が分子内カップリングした擬ヘリセン構造を有する分子が得られた。

正孔輸送材料としての安定性を確認するために、サイクリックボルタンメトリーを測定したところ、ビフェニル骨格で構成される大環状分子が可逆な酸化還元挙動を示すことを見出した。また、大環状分子について、大気中光電子分光法を用いてイオン化ポテンシャルを測定したところ、ホールの抽出に適したHOMO準位をもっていることが明らかになった。

この大環状分子を正孔輸送層に組み込んだペロブスカイト型太陽電池デバイスを作成し、膜厚と正孔輸送材料を塗布する溶液濃度の最適化を行った。その結果、大環状分子が正孔輸送に適した膜厚になる溶液濃度を最適化することができた。現在、光電変換効率を向上させるため、ドーパントの添加条件（濃度や添加剤の種類）やスピコートによる膜形成方法を最適化しているところである。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 1. 学会発表

(口頭)

1. 9-フェニルアントラセンを組み込んだアントラセンビスイミド誘導体の特異な発光挙動  
河野健人, 高橋広奈, 酒井誠, 岩永哲夫, 第34回基礎有機化学討論会, 3C06, 札幌コンベンションセンター (札幌市), 2024年9月

(ポスター)

1. Synthesis and Properties of *N*-Containing  $\pi$ -Extended 2-Anthrylene Dimer via Oxidative Coupling  
A. Shimizu, T. Iwanaga, 15th International Kyoto Conference on New Aspects Organic Chemistry (IKCOC-15), Kyoto, Japan, 2023. 11.
2. 3,6-置換カルバゾールと *o*-フェニレンジアミンを連結した大環状分子の合成と分光学的性質  
古長楓, 山内智和, 岩永哲夫, 第16回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム, P22, 兵庫県たつの市, 2023年12月
3. 溶解性置換基を導入した $\pi$ 拡張型 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene 誘導体の合成  
上田貴之, 岩永哲夫, 第16回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム, P21, 兵庫県たつの市, 2023年12月
4. *N*-フェニルカルバゾールを組み込んだアントラセンビスイミド誘導体の合成と分光学的性質  
河野健人, 岩永哲夫, 第16回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム, P11, 兵庫県たつの市, 2023年12月
5. フェニレンジアミンで連結した 3,6-置換カルバゾール基盤含窒素大環状分子の合成と包接挙動  
古長楓, 尾崎愛美, 岩永哲夫, 第21回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム, 2P33, 京都大学, 2024年6月
6. Di(1-anthracenyl)amine 誘導体に対する酸化的縮環反応の検討  
清水厚希, 岩永哲夫, 第34回基礎有機化学討論会, 2P082, 札幌コンベンションセンター (札幌市), 2024年9月
7. 2つのカルバゾールを縮環したパイ拡張トリアザヘリセン類の合成  
槇原輝, 井上翔一朗, 岩永哲夫, 第34回基礎有機化学討論会, 2P045, 札幌コンベンションセンター (札幌市), 2024年9月
8. 置換位置の異なるフェニレンジアミンで連結した3,6-置換カルバゾール基盤大環状分子の合成と分光学的性質  
古長楓, 尾崎愛美, 山内智和, 岩永哲夫, 第34回基礎有機化学討論会, 1P083, 札幌コンベンションセンター (札幌市), 2024年9月

## 2. 誌上

1. Synthesis and Structures of 9,9'-Bianthryl-based Cyclic Dimer and Dinaphtho[*c,g*]carbazole via Oxidative Coupling  
Atsuki Shimizu, Shinji Toyota, Tetsuo Iwanaga, *submitted*.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 【研究の目的】

効率の高い光電変換素子の開発は、21 世紀の重要課題の一つである光エネルギー（太陽エネルギー）の有効利用と地球規模の環境問題に立ち向かう科学からの取り組みとして、極めて重要な研究課題である。このような材料に用いられる芳香族炭化水素などのパイ共役系ユニットは、置換基の修飾やユニット同士を連結することで光吸収や発光、酸化還元特性など分子の性質を自在に制御できる。パイ共役系ユニットの特性を理解し、電子状態などを自在に制御することは、新機能の発現には不可欠な要素である。

現在、注目されている光電変換デバイスのひとつとして、有機—無機ハイブリッド太陽電池であるペロブスカイト型太陽電池がある。ペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層に用いられる有機半導体材料は、依然として製造コストが高い化合物が使用されているが、この材料の光電変換効率を凌駕する性能を目指して、多くのグループが研究に取り組んでいる。

そこで本研究では、窒素を含んだパイ共役系ユニットを精密に配置・集積した拡張パイ共役系分子の合成法を確立し、これらをペロブスカイト型太陽電池の正孔輸送層として利用することを目指す。パイ共役系ユニットを適切に配置・集積することで平面に近い構造をとり、分子間同士で重なりやすくすることで、分子間で効率よく伝搬するような薄膜を形成できると予想される。

本研究では、含窒素パイ共役系ユニットである 4,4'-ジアミノビフェニルを環状に連結した大環状分子やアントラセンを窒素で連結した鍵化合物から合成できる板状含窒素パイ拡張分子の開発を目的とした。この環状構造や広い拡張パイ共役系に基づいて分子同士が重なりやすくなり、正孔が分子間を効率よく伝播するような薄膜を形成できると考えられる。設計した目的化合物の簡便合成法を確立し、正孔輸送材料の安定供給を目指す。

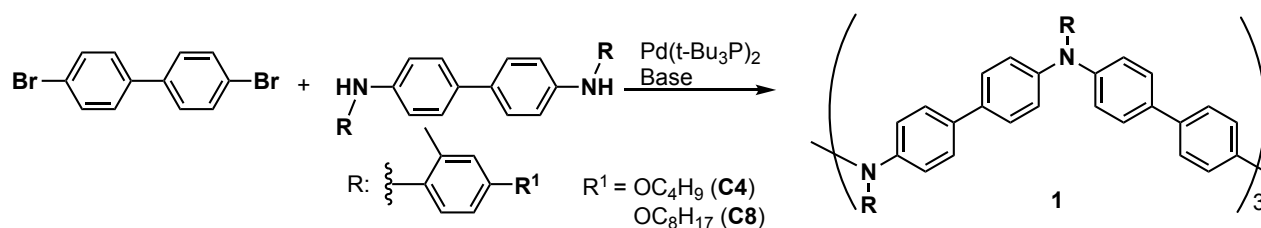
### 【研究の経過】

本研究期間で、4,4'-ビフェニルとアントラセンをそれぞれ基本ユニットに用いて、大環状分子や酸化的縮環反応によりパイ拡張した誘導体を対象として研究を行った。化合物の基礎物性として、各種分光スペクトル、サイクリックボルタメトリーを中心に物性データを測定した。また大環状分子をデバイスの正孔輸送層に組み込んで、その成膜性と太陽電池性能を確認した。

### 【研究の結果・考察】

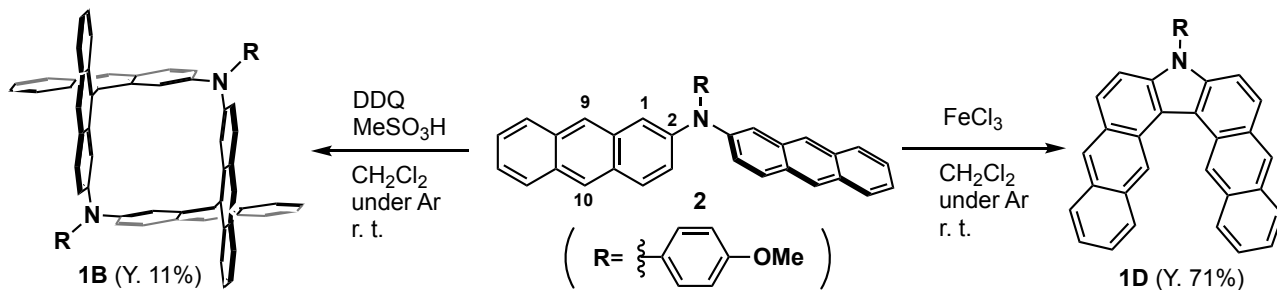
#### （1）含窒素パイ共役系集積型分子の合成

はじめに、ビフェニル骨格を組み込んだ含窒素大環状化合物 **1** を合成するために、溶解性置換基としてアルコキシ基を導入した 4,4'-ジアミノビフェニル誘導体を市販されている 4,4'-ジブromoビフェニルから 2 段階で合成した。目的化合物 **1** は、対応する 4,4'-ジアミノビフェニル誘導体と 4,4'-ジブromoビフェニルとの Buchwald-Hartwig カップリングによりそれぞれ合成した。精製はカラムクロマトグラフィーと再結晶で行い、目的とする環状化合物 **1** を一段階で得ることができた。化合物 **1** は、各種 NMR スペクトルとマススペクトルにより分子イオンピークを確認し、それぞれ目的化合物であることを同定した。



Scheme 1. 溶解性置換基を導入した大環状化合物 **1** の合成

また板状含窒素パイ拡張分子を合成するために、2-bromoanthracene と *p*-anisidine との Buchwald-Hartwig クロスカップリングにより鍵化合物 **2** を黄色固体として合成した。鍵化合物 **2** へ無水  $\text{FeCl}_3$  を作用させて酸化的縮環反応を試みたところ、アントラセンユニットの1位同士が分子内カップリングした擬ヘリセン構造を有する **1D** が中程度で得られた。一方、DDQ/ $\text{H}^+$ 条件ではメタンスルホン酸を用いたときに、化合物 **2** が二量化した **1B** が低収率で得られたことから、 $\text{FeCl}_3$  の利用が適しているかと判断した。



Scheme 2. 窒素連結アントラセン二量体 **2** を利用した酸化的縮環反応の検討

## (2) 物性評価

正孔輸送層として利用する際に適切な HOMO 準位を有しているか調べるために、溶液状態でサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した。化合物 **1(C4)** では4対の可逆な4電子酸化波が観測された ( $E^{1/2} = +0.15, +0.29, +0.43, +0.54 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ )。オクトキシ基を有する化合物 **1(C8)** と比較したところ、ほとんど変化がなく、側鎖による影響は少ないことがわかった (Figure 1)。これらの結果から、化合物 **1** はペロブスカイト層から正孔輸送するのに適した HOMO 準位を有していることがわかった。また化合物 **1** は窒素原子の数から6電子まで酸化できると予想されるが、安定な酸化波として観測できたのは4電子酸化までであった。一方、化合物 **1D** は非可逆な酸化波が観察され、第1酸化電位は  $+0.37 \text{ V (vs. Fc/Fc}^+)$  であり、若干 HOMO 準位が深いことがわかった。

化合物の固体状態での HOMO 準位を明らかにするために、大環状分子 **1** について大気中光電子分光法(PESA)を用いてイオン化ポテンシャルの測定を行った (Figure 2)。CVの結果から求めた HOMO 準位と同様に、アルコキシ基を持つものは値がほとんど同じ傾向となった。また、これらの固体状態における HOMO 準位はペロブスカイト層の価電子帯の準位 ( $-5.45 \text{ eV}$ ) と比べてホールの抽出に適した準位をもっていることがわかり、ペロブスカイト型太陽電池におけるホール輸送材料としての利用を検討することとした。

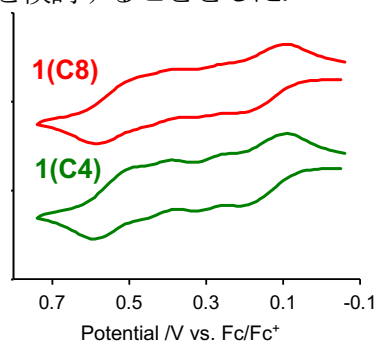


Figure 1. Cyclic voltammograms of **1**.

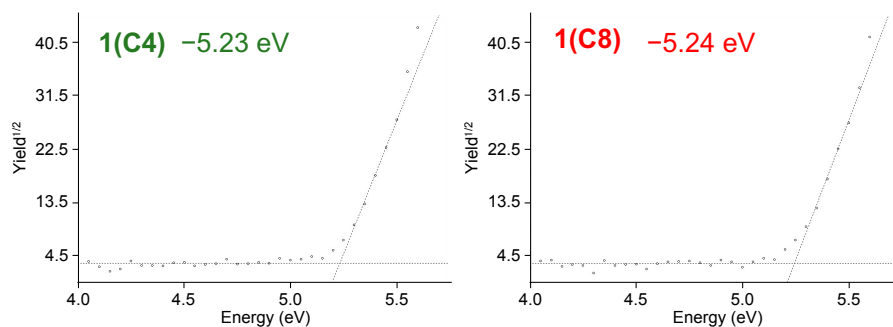


Figure 2. PESA measurement of **1**.

## (3) 薄膜化の条件検討

環状化合物 **1** のアルコキシ基を長くすると溶解度が向上したことから、**1(C8)** を用いてデバイスとして最適な膜厚を調査するため、正孔輸送層を作成する際のクロロベンゼン溶液濃度を  $1.0 \text{ wt}\%$  から  $3.0 \text{ wt}\%$  でデバイス作成を行った。作成した基板について、断面の SEM 画像を観察すると、濃度按比例して膜厚が  $20 \text{ nm}$  程度ずつ厚くなることが確認された (Figure 3)。

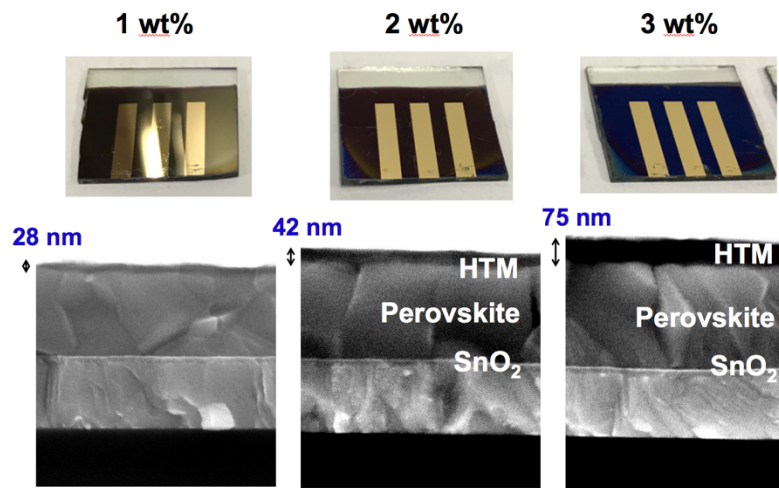


Figure 3. SEM Images of cross-section views of solar cell using hole transporting material (HTM) of **1(C8)**.

#### (4) 正孔輸送材料としての性能評価

(3) で前述した条件で大環状分子 **1(C8)** とコバルト塩などのドーパントを添加して、正孔輸送層に組み込んだ太陽電池デバイスを作成し、光電変換効率を測定した (Figure 4). その結果、1~2 wt% での光電変換効率が最も高くなったことから、この大環状分子の試料における正孔輸送層作成の最適濃度を明らかにした. 3 wt% 以上の濃度では、75 nm 以上の膜厚となることで直列抵抗の値が大きくなってしまふことから、発電効率が低くなると考えられる.

現在、光電変換効率を向上させるため、ドーパントの添加条件 (濃度や添加剤の種類) やスピコートによる膜形成方法を最適化しているところである.

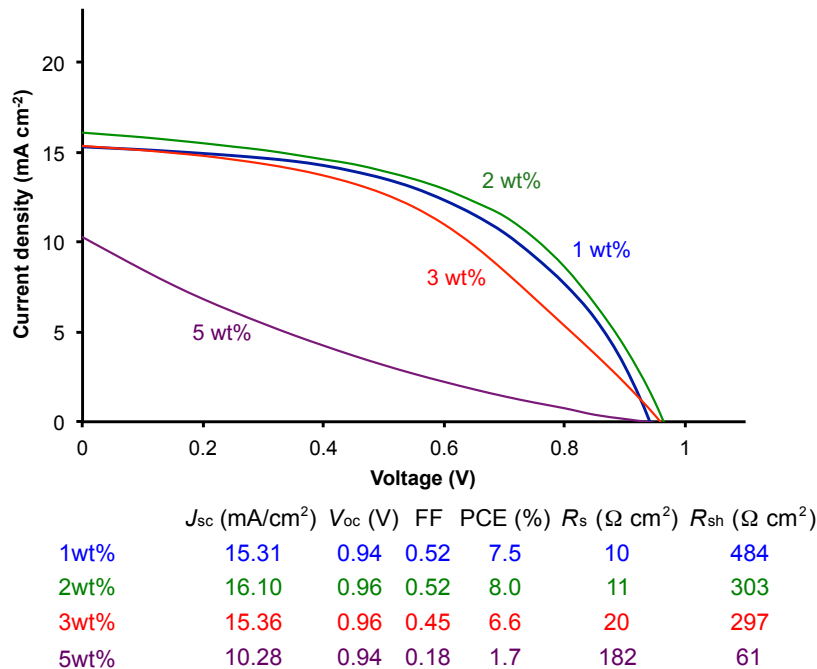


Figure 4. 環状化合物 **1(C8)** の太陽電池性能と試料濃度・膜厚検討

本研究は、学会発表の共同発表者をはじめ、多くの共同研究者の協力のもとで行われた。また泉科学技術振興財団の支援のもとで、本研究課題を円滑かつ飛躍的に遂行することができた。共同研究者の協力と貴財団の支援に心から感謝する。