

《様式B》

研究テーマ	「レドックス・フロー電池用新型有機活物質「ジアザアセン」の開発」	
研究責任者	所属機関名	静岡大学工学部
	官職又は役職	助教
	氏名	藤本 圭佑
	メールアドレス	fujimoto.keisuke@shizuoka.ac.jp
共同研究者	所属機関名	静岡大学工学部
	官職又は役職	教授
	氏名	高橋 雅樹

(平成 30 年度募集) 第 31 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要（1, 000字程度）  
※産業技術として実用化の可能性や特許出願（予定も含む）の有無についてもご記載ください。

ジアザアセン **1** (図 1) の合成法を確立した。ジアザアセン **1** は新規な  $\pi$  共役基本骨格を有する化合物である。分子の中央に二つの窒素原子に由来したレドックス活性な部分構造を有していることから、レドックス反応により二つの構造を可逆に変換できるという特徴を持つ点において、従来の窒素含有多環芳香族化合物には見られない新しい機能が期待できる。**1** およびその類縁体は、その独自の分子構造により、有機半導体材料、発光材料、蓄電材料、水素貯蔵材料などへの応用可能性が示唆される。以上に述べた、分子骨格の新規性と応用可能性に着眼した特許出願を行った（特願 2019-028872）。

材料としての応用には、大量合成できることが望ましいが、現状では、最終段階の酸化による環化反応において収率が中程度にとどまっているという課題がある。さらに、最終生成物の溶解性が低いため、大量合成を行う際には、その生成操作において多くの有機溶剤を必要とするという課題がある。

合成したジアザアセン **1** の吸収発光特性を調べたところ、可視光領域に強い吸収と、中程度の強度の発光を示すことがわかった。また、その還元電位を測定したところ、**n** 型有機半導体としての利用に適した値であることが明らかとなった。そこで、有機薄膜太陽電池のアクセプタ材料としての応用を検討した。しかしながら、電流生成はほとんど観測されず、この原因としては、ジアザアセン **1** の高い凝集性

により発電に適した良好な薄膜が形成されなかったことが挙げられる。よって、大量合成や半導体としての応用の観点から、溶解性の良い類縁体の開発が望まれるが、いくつかの検討を行ったところ、高溶解性類縁体の合成には至っていない。

次にジアザアセン**1**のレドックス活性を調査した。その結果、**1**は定量的に還元体**1'**との相互変換が可能であることがわかった。一方で、還元体**1'**は空気下で速やかに酸化体**1**へと戻ってしまうことから、取り扱いが難しい化合物であることがわかった。還元体の安定性は、分子骨格に固有の性質であることから、中央の環の大きさの異なる化合物群を探索することで、安定なレドックス活性化合物を得ることができると考えられる。

以上のように、従来にない分子設計に基づいた新規化合物**1**の開発に成功し、有機材料としての応用可能性を検討した。現状では、大量合成、溶解性、還元体の安定性などに課題があることから、実用化には分子骨格の改良が求められる。

## 2. 実施内容および成果の説明 (A 4で、5 ページ以内)

はじめに、中央に6員環構造を持つジアザアセン**1**の合成経路を確立した(図1)。

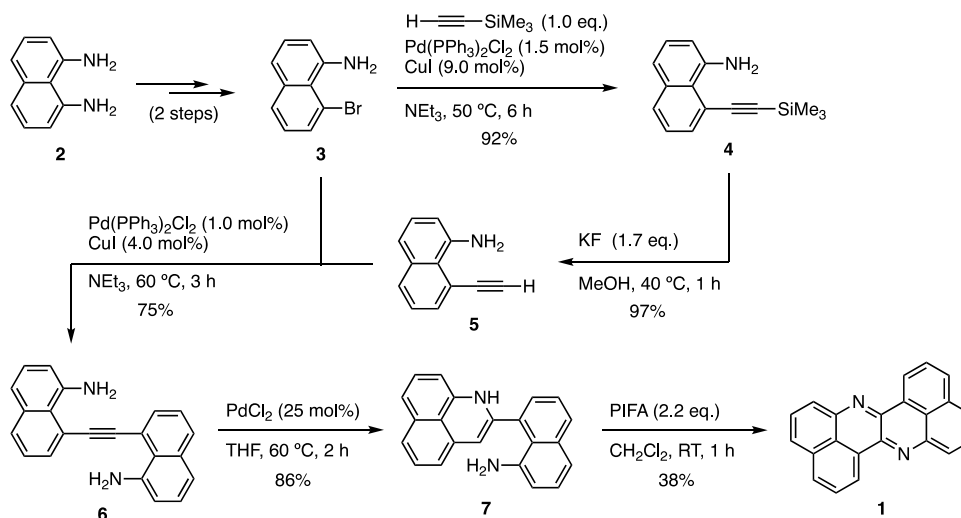


図1: 6員環構造を持つジアザアセン**1**の合成

安価な市販品である 1,8-ジアミノナフタレン(**2**)を出発物質として、既知法により臭素化体**3**を合成し、トリメチルシリルアセチレンとの菌頭カップリングを行うことで**4**を得た後に、さらにトリメチルシリル基の脱保護反応を行うことでアルキン**5**を合成した。**3**と**5**の菌頭カップリングにより対称アルキン**6**を得た後に、塩化パラジウムを用いた環化反応により**7**を合成した。最終段階として、酸化による環化を検討したところ、ビストリフルオロアセトキシヨードベンゼン(PIFA)を用いたときに最も良い収率で**1**が得られた。**1**は安定な赤色色素として精製・単離可能であることがわかった。

次に、**1**の基礎物性として光吸収・発光特性および酸化還元特性を調査した(図2)。

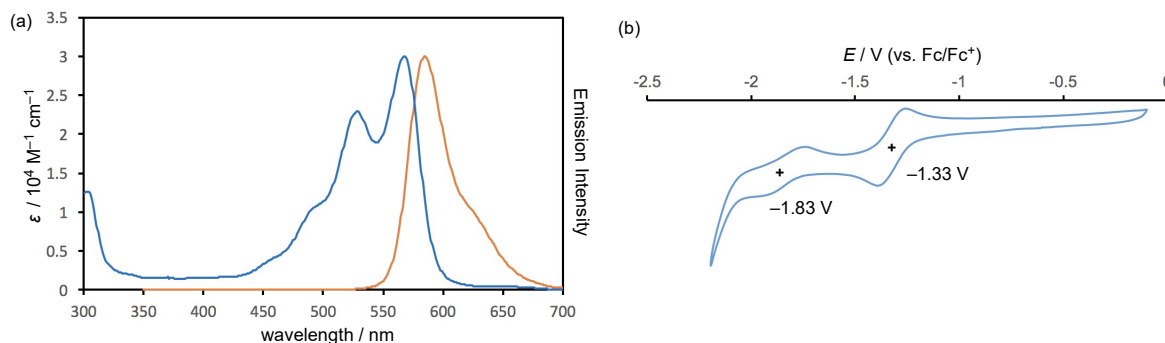


図2: ジアザアセン**1**の(a)吸収スペクトル(青)と発光スペクトル(橙), (b)サイクリックボルタメトリー

**1**は 500–600 nm に強い吸収を示し、550–650 nm に量子収率 10%の発光を示す色素であることがわかった。また、**1**はサイクリックボルタメトリー測定において、-1.33 V (フェロセン基準)に可逆な還元ピークを示し、分子骨格に含まれる窒素原子の効果により高い電子受容性を示すことが明らかとなった。なお、この還元電位はフラーレン誘導体などの n 型有機半導体材料と同等の大きさであることから、**1**の有機薄膜太陽電池への応用を検討し

た。しかしながら、実際にいくつかの太陽電池デバイスを作製し、擬似太陽光照射下での電流発生を評価したところ、**1**の光吸収に由来する電流はほとんど観測されなかった。この原因としては、**1**が溶解性が悪く、凝集性が強すぎるため、電流生成に必要な平滑な薄膜形成がされなかったことが挙げられる。

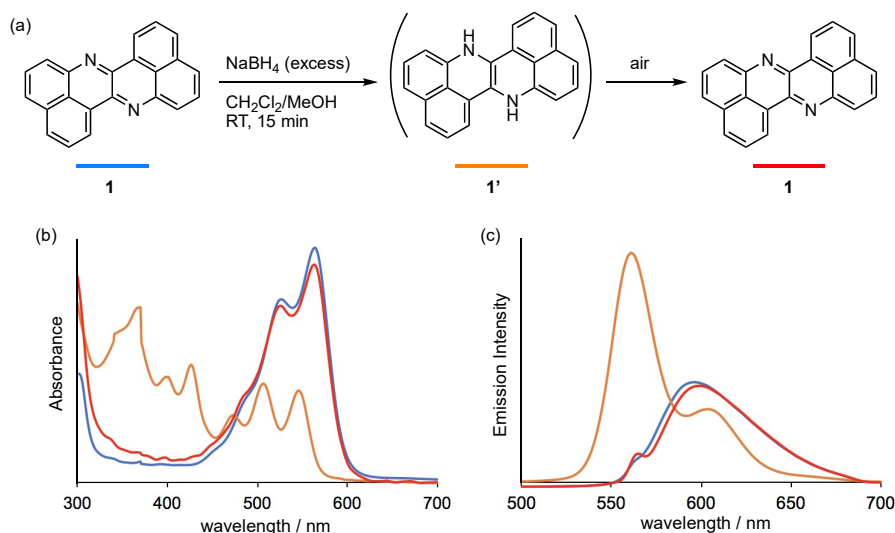


図3: ジアザセン**1**の還元反応: (a)反応式, (b)吸収スペクトル変化, (c)発光スペクトル変化

次に、**1**の化学的な酸化還元について調査した。**1**に対して、様々な還元剤を作用させたところ、窒素雰囲気下、メタノール中で水素化ホウ素ナトリウムを作用させることで、定量的に還元体**1'**を与えることが吸収および発光スペクトル変化より明らかとなった(図3)。続いて、**1**の定量的な酸化還元を利用した、蓄電材料への応用を検討した。しかしながら、還元体**1'**は空気下で速やかに酸化体**1**へと戻ってしまうことに加え、**1**は溶解性が低く、グラムスケールでの供給が困難であることから、材料としての応用が難しいことがわかった。

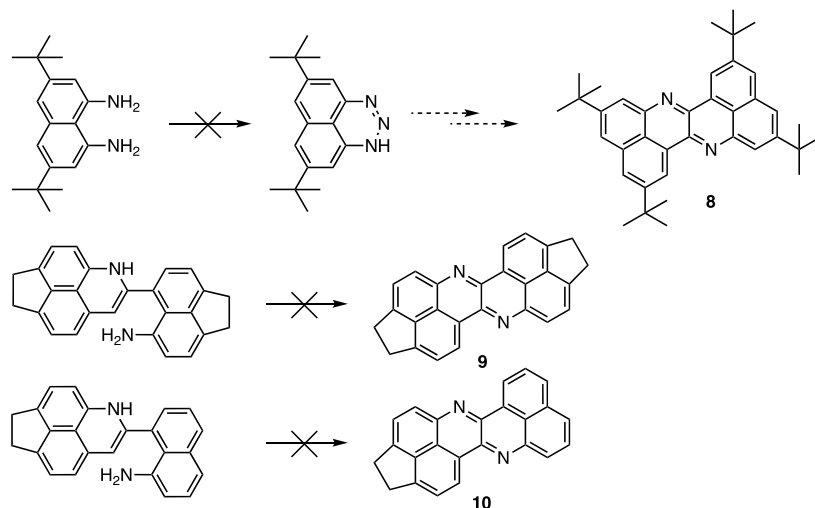


図4: ジアザセン**1**の高溶解性類縁体**8**, **9**, **10**の合成検討

そこで、同様の分子骨格に対して、置換基により溶解性を向上させた類縁体**8**, **9**, **10**(図4)の合成検討を行った。しかしながら、**1**と同様の合成ルートを適用した結果、**8**の合成

は第一段階のトリアジン合成において複雑な混合物を与えるのみであり、**9**および**10**の合成は最終段階の環化反応で不溶な黒色固体を与えるのみであることから、類縁体**8, 9, 10**を得ることはできなかった。

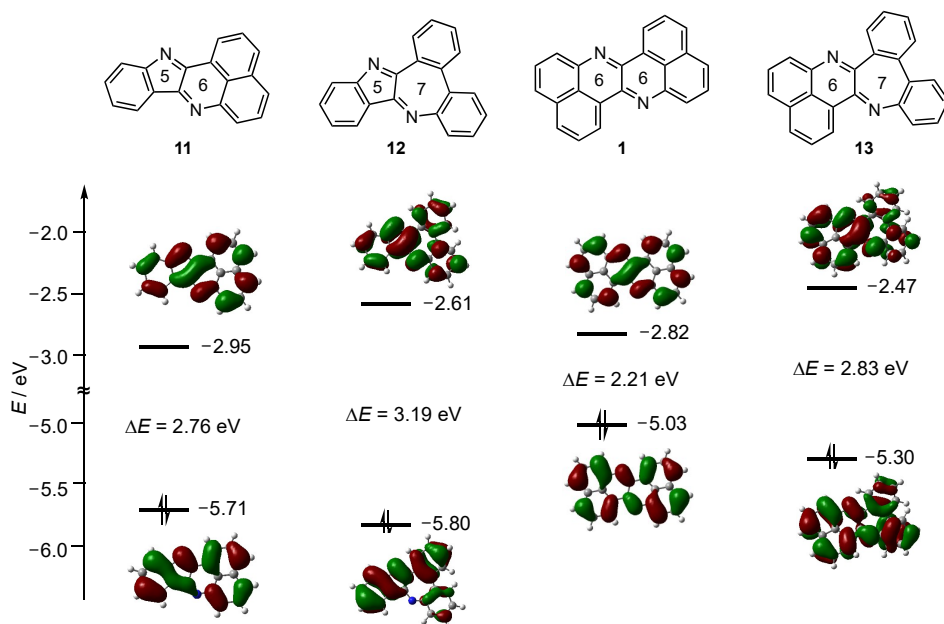


図5: 中央の環の大きさが異なる化合物群**1, 11, 12, 13** のフロンティア軌道エネルギー

続いて、同様の酸化還元活性部分構造を持ちつつ、中央の環の大きさが異なる化合物群**11, 12, 13**を設計した(図5)。量子化学計算により各分子のフロンティア軌道エネルギーを求めたところ、環の大きさによって、エネルギー準位が大きく変化することがわかった。これは、環の大きさによって、酸化還元反応の進行度や、酸化体および還元体の安定性を調整可能であることを示唆する。さらに、**11, 12, 13**は、**1**と比較して対称性が低いことから、大量合成や薄膜形成に有利であることが予測される。現在は、これらの化合物の合成について検討中であり、半導体やレドックス活性に着目した材料応用を試みて行く予定である。