

π ボウルスマネンの自己集合に基づく 革新的n型有機半導体の創製

Synthesis of Innovative n-Type Organic Semiconductor Based on Self-Assembly of π -Bowl Sumanene

雨夜 徹

大阪大学大学院工学研究科 助教

Toru AMAYA, Assistant Professor

Graduate School of Engineering, Osaka University,

研究の概要

本課題では、有機薄膜太陽電池における電子輸送層を担う n 型有機半導体についてボウル型ナノカーボン分子スマネンに基づく分子設計を提案する。

太陽電池の光エネルギー変換過程においては、光を吸収しキャリア（ホールと電子）を発生させる工程と発生したキャリアを電極に輸送する工程が含まれている。申請者は後者のキャリア輸送に着目した。ホールを輸送する p 型有機半導体は比較的優れた化合物が開発されてきたのに対し、電子を輸送する n 型有機半導体は、種類が少なく p 型半導体よりも移動度が小さいのが現状である。その中ではフラーレンが優れているが、それ以外の有用な n 型有機半導体は多くはない。そこで、フラーレンの部分構造分子スマネンが、①電子受容性を有し、②カラム状に集積化する特性を持つ、という 2 点に着眼した。本研究では、スマネン誘導体の自己集合により機能を発揮する革新的なデザインの n 型有機半導体の創製に取り組む。

Abstract

In this study, molecular design for n-type organic semiconductor based on bowl-shaped nano-carbon molecule “sumanene” is presented for the electron transport layer in organic solar cell.

In the conversion process of photo-energy for the solar cell, there are two processes, one is photo-generation of charge carriers (hole and electron) and the other is transport of the carriers to the electrode. I focused on the latter. So far, many compounds with relatively-well performance have been developed for p-type organic semiconductor. On the other hand, both variety and performance of n-type organic semiconductor do not reach the level of the p-type one. Fullerene derivatives have exhibited well-performance for n-type one. I focused on a fullerene fragment molecule sumanene, considering the following property: 1) electron acceptability and 2) columnar assembling. Here, I study the synthesis of the novel type of compounds for n-type organic semiconductor based on the self-assembly of sumanene derivatives.

1. 研究目的

有機薄膜太陽電池における電子輸送層を担う n 型有機半導体についてボウル型ナノカーボン分子スマネンに基づく分子設計を提案する。

フラーレンやカーボンナノチューブをはじめとする曲がった π 共役系を有するナノカーボン物質はその特異的な性質から、近年様々な材料的応用が研究され明らかになりつつある。とりわけ、フラーレンは優れた電子受容性を有し、有機エレクトロニクス分野では、n 型有機半導体として最も優れた物質群の一つである。一方、フラーレンの部分骨格構造を有するボウル型の π 共役系分子 (π ボウル) は、フラーレンやカーボンナノチューブに次ぐ第 3 の鍵物質群として期待されているもののその基礎および応用研究は端緒に終わったばかりである。

我々は、 π ボウル「スマネン (Figure 1)」の研究を世界に先駆けて展開してきた。その結果、スマネンが結晶状態で、ちょうどお皿が積み重なるように、方向性を持って集積化していることが明らかになった (Figure 1)。また、その際 HOMO と LUMO の分子軌道の重なりが最大になるように 60 度ずつずれながら重なっていることが判明した。この特性を活用し、発展させれば有機半導体としての優れた特性発現が期待できる。また、スマネンは電子を受容する性質を持っている。本研究では、スマネン誘導体の自己集合特性を分

子設計の中心にすえた、新しいタイプの n 型有機半導体を創製することを目的とする。

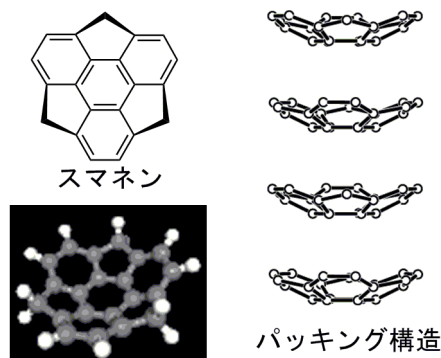
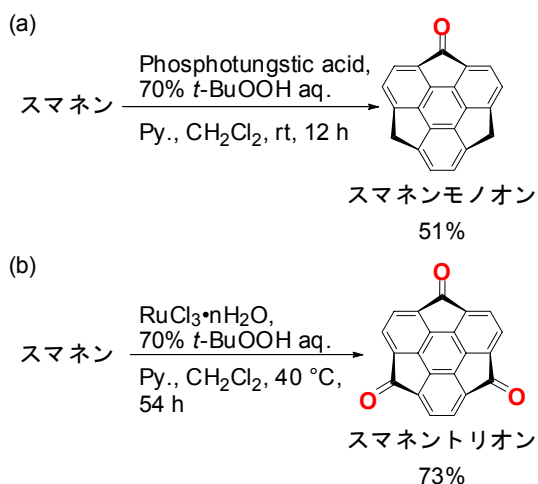


Figure 1

2. 研究経過

スマネンのベンジル位を酸化したケトン誘導体を設計した。電子求引性のカルボニル基をベンジル位に導入することで、LUMO が下がり、共役系が拡張し、電子受容性が向上することが期待される。

合成スキームを Scheme 1 に示す。スマネンをリンタングステン酸とターシャリーブチルヒドロペルオキシドの存在下、酸化することでスマネンモノオンを収率 51% で得た。また、リンタングステン酸の代わりに塩化ルテニウムを用いることで、三箇所のベンジル位が酸化されたスマネントリオンを収率 73% で得た。一方で、2 箇所酸化されたスマネンジオンは単離されなかった。おそらく、スマネンジオンが非常に速く酸化されてしまうためであると考えられる。



Scheme 1

スマネンモノオンおよびトリオンの紫外可視吸収スペクトルを測定した。スマネンモノオンは 252、274 nm に極大吸収を持ち、294 nm にピークの肩が見られた。また、吸収端も 350 nm 程度にまで及びスマネンに比べ、長波長シフトした。また、スマネントリオンでは 244、300 nm に極大吸収を持ち、322 nm にピークの肩が見られた。また、吸収端も 380 nm 程度にまで及びスマネンに比べ、長波長シフトした。

スマネンモノオンとトリオンの酸化還元電位をサイクリックボルタメトリーにて測定した。その結果、スマネンモノオンでは、還元側を測定した際、ほぼ可逆な一組の酸化還元波が観測された。半波電位 $E_{1/2}$ はフェロセンの半波電位を基準にして、-1.85 V であった。この値は、スマネンの還元電位に比べ、非常に小さい。一方、スマネントリオンでは、ほぼ可逆な二組の酸化還元波が観測され

た。半波電位 $E_{1/2}$ は -0.95、-1.32 V であった。スマネンモノオンよりもいっそう還元されやすい。

スマネンモノオンに関しては、X線結晶構造解析を行った。その結果、スマネンモノオンはスマネンとほぼ同様のボウル状の構造を有し、そのボウルの深さは 1.11-1.13 Å であった (Figure 2)。また、そのパッキング構造から、スマネンモノオン同士が 60 度ずつ交互にずれながら上下にスタックしカラム状に 1 次元的に積層していた (Figure 2)。積層の間隔はボウルの底から次のボウルの底まで、3.834 Å であった。

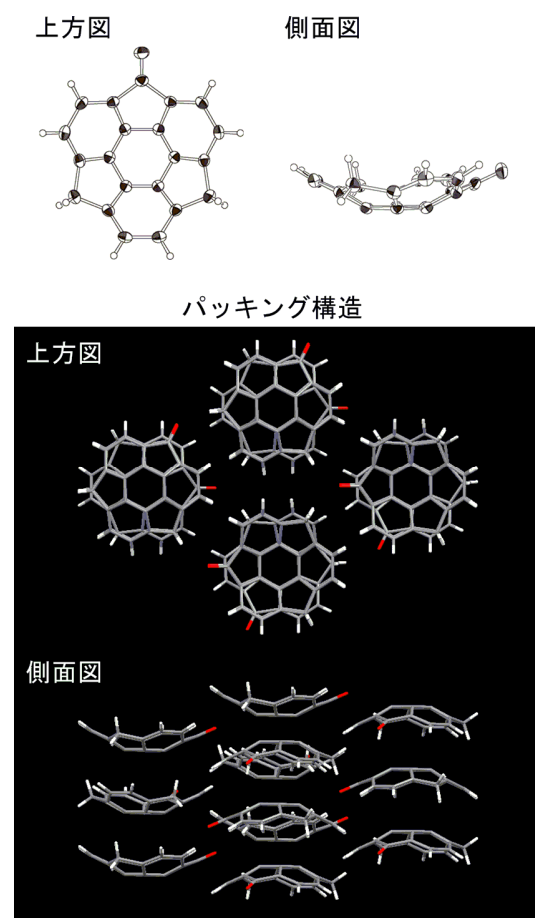


Figure 2

3. 研究成果

・スマネンモノオンとスマネントリオンを合成し、スマネンよりも共役系が拡張し、LUMO が低く電子受容性が高いことを紫外可視吸収スペクトルおよびサイクリックボルタメトリー測定により明らかにした。

・スマネンモノオンの単結晶の X 線結晶構造解析により、スマネンモノオンが自己集合しカラム状に集積化することを明らかにした。

4. 今後の課題と発展

スマネンモノオンとトリオンの合成法が確立されたので、これらの有機半導体特性を調べるのが早急の課題となる。得られた知見をフィードバックして分子設計に活かし、ボウル型分子スマネンを基盤とする n 型有機半導体を実用化レベルの性能まで向上させたい。一方で、実用化を指向した場合、原料となるスマネンのコストパフォーマンスが課題である。現行の合成法では、収率の低さや試薬コストが問題であり、今後の改善が求められる。光電変換を担う層を組み込み有機薄膜太陽電池を実際に作製することが次の発展的なステップになる。

5. 発表論文リスト

“Synthesis and characterization of benzylic carbonyl derivatives of sumanene” (投稿準備中)