

ドナー・アクセプター連結スターバースト π システムの開発

Development of Star-Burst π -system Composed of Donor-Acceptor Units

高瀬 雅祥

首都大学東京大学院理工学研究科 助教

Masayoshi TAKASE

Graduate School of Science and Technology, Tokyo Metropolitan University,
Assistant Professor

研究の大要

昨今、化学資源の枯渇と二酸化炭素排出による地球温暖化に直面しており、従来までの便利さや豊かさのみを念頭に置いた研究開発ではなく、自然と共生する持続可能な技術社会を形成するための研究開発が必要に迫られている。そこで本研究課題では、有機分子を光エネルギー変換素子として用いるべく、ドナー・アクセプター部位をスターバースト状に連結させた新規な π システムの開発を行う。本設計に基づいた目的分子を合成する事で、電子豊富な π ドナーと電子不足な π アクセプターが本来形成しやすい「交互積層型」の超分子集合体でなく、分離して積層する「分離積層型」の超分子集合体の構築を目指す。このような集合体の構築を、単一分子を用いて溶液プロセスを用いた薄膜形成にて行う事で、簡便かつ効率的な光電流の取り出しを可能にさせる。

Abstract

Due to the depletion of natural resources and global warming induced by carbon dioxide, development of sustainable technologies has become a critical issue among even scientific research concerns. In this regard, organic photovoltaics (OPV) are one of the most promising and inevitable one, since OPV can convert inexhaustible solar energy into electrical energy without emitting carbon dioxide with low product price. Essentially, π -conjugated donor and acceptor molecules stack each other because of mainly electrostatic interactions, which is, however, unfavorable for charge percolation through stacked donor or acceptor column. In this study, star-burst donor-acceptor (D-A) π -system are designed and synthesized in order to construct D-A segregated self-assembled structures, simply forming 1D columnar assembly with a single component. With this new π -system, solution process film formation would provide easy and efficient OPV devices.

1. 研究目的

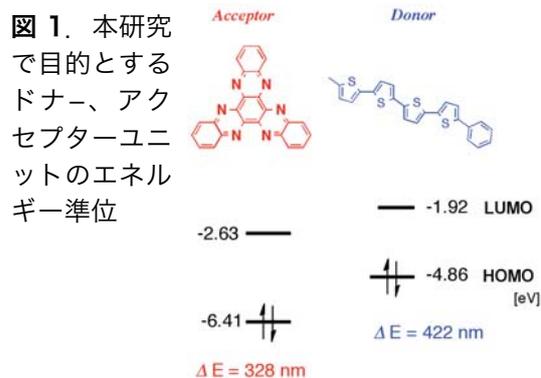
本研究では、単一分子で光起電力能を有することが期待される有機ドナー・アクセプター- π システムの構築を行う。そのため、本来、交互積層型に重なりやすい π ドナー分子とアクセプター分子を同一分子内で星形に配置させ、分離積層型にスタックさせるような分子の設計と合成を行う。このような系を構築する事で、光誘起に伴うドナー・アクセプター間の電荷移動および電荷分離が効率的に起こると予想され、従来の変換効率を大きく上回る素子の開発が期待される。

2. 研究経過

有機薄膜を用いた太陽電池では、有機半導体で形成される p-n 接合 (D-A 分離積層) のエネルギー変換層の厚みが数十ナノメートルしかないため、単純積層型では光の利用効率が悪く、大きな光電流を得ることが出来ない。つまり、電子豊富な π ドナーと電子不足な π アクセプターを単純に混ぜ合わせるだけでは、いくら有望な各ユニットを開発しても、それらが交互に積層した「交互積層型」の超分子集合体 (カラム) を与えるだけで、光励起後の電荷を電極まで運ぶことが出来ない。そういった観点から、有機ドナー・アクセプター分子を同一分子内に連結させた分子の報告例も数多くあるが、理想的な集合体形成を達成している例はほとんどないと言うのが現状である。そこで本研究では、この電気エネルギーを効率良く取り出すべく、つまり、ドナーとアクセプターが分離して積層する「分離積層型」の超分子集合体を形成

させる為に、ドナー分子とアクセプター分子を星形にアレンジさせた分子の合成に取りかかった。

具体的な候補分子として種々検討した結果、既にその単独分子において良好な半導体特性を有している事に着目し、ドナー分子にはオリゴチオフェン、アクセプター分子にはヘキサアザトリナフタレン(HATN)を用いることにした。図1に計算(B3LYP/6-31G(d))により得られた各ユニットの HOMO、LUMO エネルギー準位を示す。この結果より、両ユニットの組み合わせが良好な D-A 分子を構築するのに適していることが分かる。



以上の結果を踏まえ、本研究では図 2 に示す分子 1 を目的分子とし、その合成を検討することにした。また、参照物質として、オリゴチオフェンの数を変えた分子 2, 3 の合成も行い、ドナー性の向上、および π 共役系の伸長が星型 π システムの物性に与える影響についても調査することにした。開発した合成ルートを図 2 に示す。1,2-dibromor-4,5-dinitrobenzene を鍵化合物とし、オリゴチオフェン部位とのソノガ

シラ反応、水素添加によるニトロ基の還元、オルトキノイルとの脱水縮合反応により、目的とする HATN 骨格を構築した。

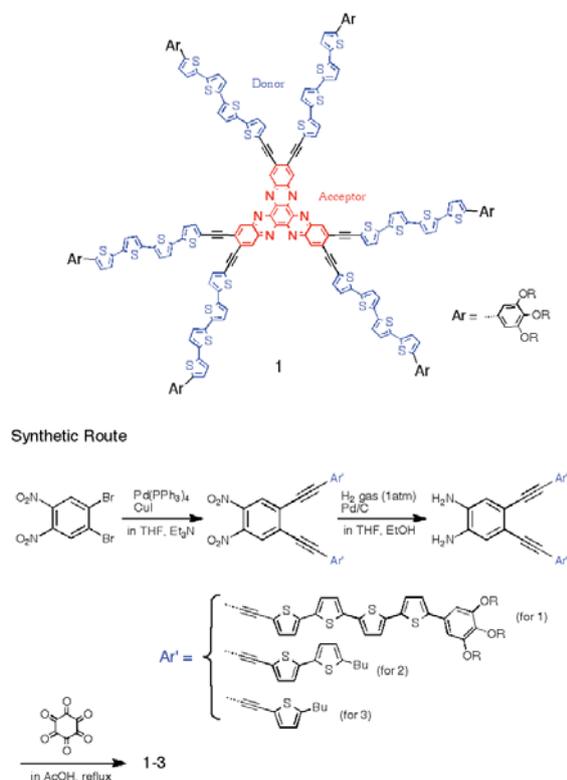
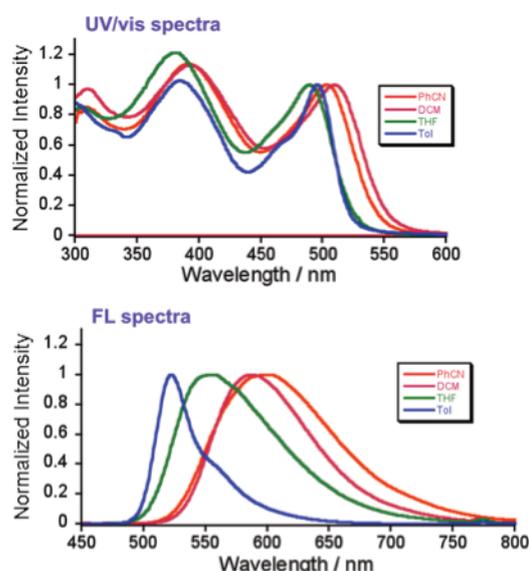


図 2. 目的分子 1 の構造式とその合成ルート

塩化メチレン中、化合物 3 のサイクリックボルタモトリー (CV) を測定したところ、-1.17 V、-1.35 V (vs Fc/Fc⁺) に可逆的な還元ピークが観測された。同様の条件下、参照物質であるヘキサヘキシルヘキサアザトリナフタレンの還元電位が、-1.56 V、-1.88 V (vs Fc/Fc⁺) であったことから、エチニルチオフェンエチニルチオフェンの導入により、LUMO 準位が低下したことが分かる。一方、酸化に由来するピークはこれまでのところ確認されていない。

また、3 の光学特性について各種溶媒を用いて評価したところ、吸収スペクトルでは大

きな変化が見られなかったのに対し、発光スペクトルには、大きな溶媒効果が観測された (図 3)。このような蛍光ソルバトクロミズムは、参照物質であるヘキサアルキル HATN においては観測されなかったことから、このような現象が星型にアレンジされたドナー・アクセプター部位の効果によるものであることが分かる。つまり、基底状態では分子内に大きな分極構造を有していないのに対し、励起状態でのみ分極した構造を有してい



solv.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_F / \%$
Tol	385, 496	524	8.7
THF	380, 490	554	4.9
DCM	394, 510	586	10
PhCN	390, 503	600	7.4

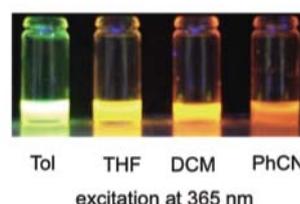


図 3. 化合物 3 の各種溶媒中における吸収 (上段)、発光 (下段) スペクトルとそのデータ、および発光の様子

ることが示唆された。

さらに、溶液中での会合挙動について評価を行った。重クロロホルム中、**3**の濃度可変 ^1H NMR 測定を行ったところ、HATN 部位の化学シフトが濃度を濃くするにつれ大きく高磁場シフトし、ダイマーモデルによるフィッティングにより 620 M^{-1} の自己会合能を有していることが分かった。現在までに、単結晶構造解析や薄膜中における分離積層構造の確認に成功していないが、まだ物性評価を行っていない化合物 **1**、**2**と併せて引き続き研究を継続させているところである。

3. 研究成果

現在までに得られている研究成果を以下にまとめる。

- ・ドナー分子にオリゴチオフェン、アクセプター分子にヘキサアザトリナフタレン (HATN)を用いた、星型分子の合成に成功した。
- ・合成した分子は、溶媒の極性に依りて蛍光ソルバトクロミズムを示す事を明らかにした。
- ・合成した分子は、良好な会合挙動を示す事を明らかにした。

4. 今後の課題と発展

本研究を通じて、目的とするドナー・アクセプター連結の星型分子の合成に成功した。各種の基礎的な物性評価から、蛍光ソルバトクロミズムや、自己会合挙動など、いくつかの興味深い物性を明らかにしたものの、その会合形態についてはまだ明らかにされてい

ない。引き続き検討を行っていく予定である。単一分子からなる分離積層型の集合体構築が可能になれば、光電変換能に関する物性評価を行い、簡便且つ効率的な太陽電池の創出を目指す。

5. 発表論文リスト

Segregated Assembly with Star-shaped Donor-Acceptor π -systems.

(投稿準備中)