

ナノスケールオリゴチオフエンの開発と光機能分子としての応用

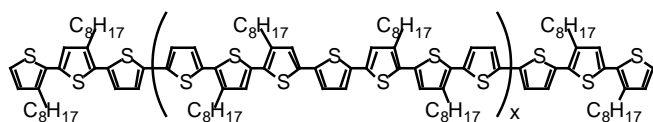
(大阪大学産業科学研究所) 安 蘇 芳 雄

電話 06-6879-8475 FAX 06-6879-8479 E-mail aso@sanken.osaka-u.ac.jp

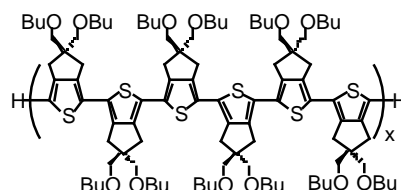
はじめに 単分散性の 共役オリゴマー分子は導電性ポリマーのモデル化合物としてのみならず、光ノ電子素子材料としての応用の観点からも注目されている。中でも、ナノメートルサイズの分子長を有する長鎖共役オリゴマーは分子ワイヤと称され、分子素子への応用の将来性が期待されており、10 nm 程度の鎖長を有する化合物がいくつか報告されている。特に、優れた電気化学的特性を有し、熱や光に対して安定で化学修飾が比較的容易な π -オリゴチオフエンは、最も有望視されている機能物質の一つである。本講演では、分子長が 10 nm を越える分子ワイヤの開発を目的とした長鎖オリゴチオフエンの合成、オリゴチオフエンを基盤とする光機能物質の開発、およびそれらのエレクトロニクス素子としての応用に関する、我々の最近の研究を紹介したい[1]。

分子ワイヤを志向したナノスケールオリゴチオフエンの合成と物性

長鎖オリゴマーの溶解性を確保するために、チオフエン環 3 個当たり 2 個のオクチル基を導入した 6 量体をビルディングブロックとして、モノエチニル体とジエチニル体の Eglinton 反応によるランダムオリゴマー化と硫化ナトリウム処理チオフエン環化によって、分子長 18.6 nm と見積もられる 48 量体までの一連の長鎖オリゴチオフエン **Oct-nT** ($n = 13, 20, 27, 34, 41, 48$) の合成を行った[2]。さらなる溶解性の向上と末端 位の選択的官能基化を目的として、 位 5 員環縮環体をモノマーユニットとする長鎖オリゴマーの合成を試みた。6 量体からの逐次酸化カップリングによって、分子長 37.2 nm に達する 96 量体までのオリゴチオフエン **Pro-nT** ($n = 6, 12, 18, 24, 36, 48, 72, 96$) の合成に成功した[3]。



Oct-nT ($x = 1-6$)



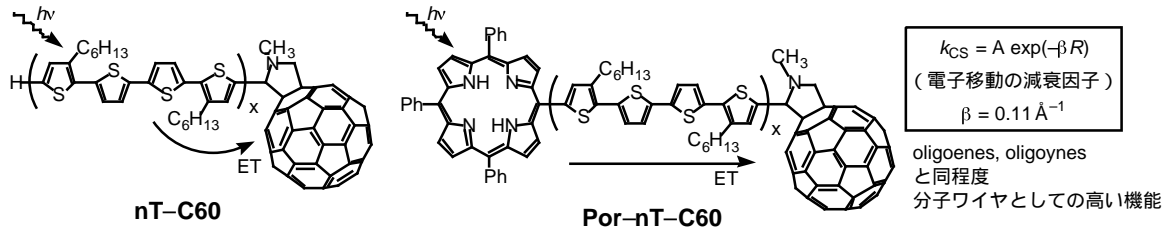
Pro-nT ($x = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16$)

長鎖オリゴチオフエンの物性研究から、**Oct-nT** の有効共役長はチオフエンユニット 20~30 個であると結論できた。一方 **Pro-nT** の場合は、電子スペクトルの長波長シフトが 96 量体に至るまで収斂せず、これまでにない高度な共役系であることが示唆された。また、酸化種の電子吸収スペクトル、およびシクロファン型二量オリゴチオフエンの合成と物性研究から[4]、6 量体程度ではポーラロンが主体的伝導キャリアであり、10 量体程度以上では二量化ポーラロンがキャリアの主演であると推定された。

オリゴチオフエンの光機能化

電子ドナーとして優れた性質を示すオリゴチオフエンの特徴を活かしたエレクトロニクス材料開発を目的として、長寿命のラジカルアニオン種を生成することが知られているフラ

レンとの連結化合物 **nT-C60** ($n = 4, 8, 12$) を合成した。蛍光寿命と過渡吸収の測定から、無極性のトルエン溶液中ではオリゴチオフェンの励起状態から C_{60} 部への高効率のエネルギー移動が、極性溶媒中では高効率の電子移動が起こることが明らかとなった[5]。また、ポルフィリン/オリゴチオフェン/フラーレン三元系 **Por-nT-C60** ($n = 4, 8, 12$) を合成して蛍光挙動を検討したところ、ポルフィリン部の光励起によって、ポルフィリン部から C_{60} 部への長距離電子移動が起こっていることが示唆された。電子移動速度定数の距離に対する減衰因子は、鎖状共役系の中でも最も小さい部類の 0.11 \AA^{-1} と見積もられ、オリゴチオフェンが分子ワイヤとして優れた性能を有することを示している[6]。



オリゴチオフェン系材料の光機能素子への応用

nT-C60 が溶液中で光励起により定量的に電荷分離状態を生成することに着目し、これら化合物のスパインコート薄膜を用いた光電変換素子 (Fig. 1) を作製して特性の評価を行った[7]。これら素子においてオリゴチオフェン部を光励起することにより顕著な電流発生が観測され、その光電流アクションスペクトルの形はオリゴチオフェンの吸収スペクトルによく一致した (Fig. 2)。12T および 16T の素子と比較して、フラーレンを連結することで光電流の大幅な増加が観測され、オリゴチオフェン部からフラーレン部への電子移動が光電流発生に寄与していることを示している。また、オリゴチオフェン部の鎖長の伸長に伴い、著しい光電流の増加が認められ、電荷分離の効率と正孔移動度の向上が素子性能に大きく寄与していると考えられる。最高電流発生波長での IPCE (incident photon-to-current efficiency) は 2% を越え、16T-C60 では 9.7% と、有機単成分型素子としては高い値を示した。この素子の単色光 (456 nm) 下での電圧 - 電流特性は、開放電圧 0.64 V、短絡電流 190 nA、フィルファクター 0.34 を示し、エネルギー変換効率は 0.4% と見積もられ、フラーレン連結長鎖オリゴチオフェンの、可視光域における光電変換素子材料としての高い潜在能力を示している。

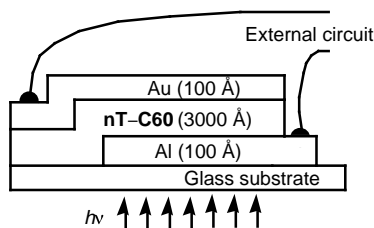


Fig. 1 Schematic structure of the **nT-C60**-based photovoltaic cell.

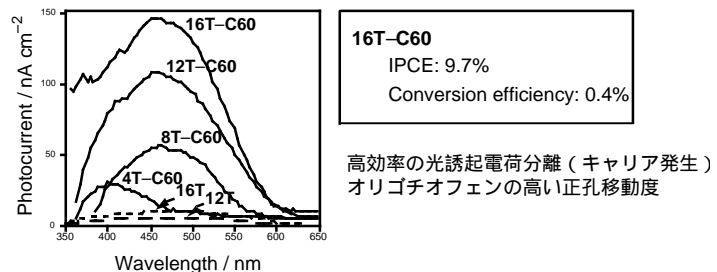
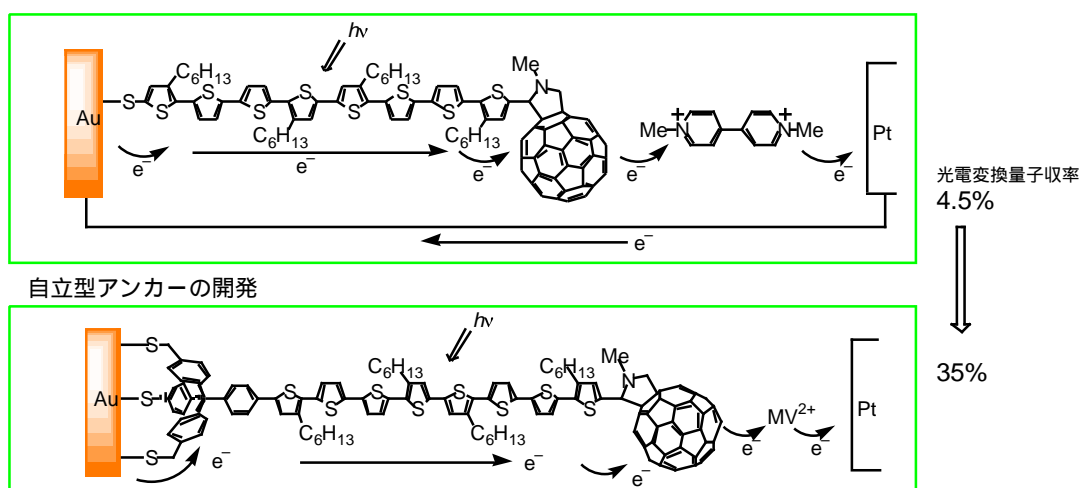


Fig. 2 Photocurrents of the **nT-C60**-based photovoltaic cells.

分子エレクトロニクスへの応用の観点から、フラーレン連結オリゴチオフェンにジスルフィド基を導入した化合物を合成し、自己組織化単分子膜 (SAM) 修飾金電極においてメチル

ピオロゲンを電子キャリアとして電気化学的光電変換に成功した[8]。さらに，SAM の配向制御を目的として，三脚型トリチオールアンカーを有するフラレン連結オリゴチオフェンを開発し，単分子膜の物性と光電気化学特性の評価を行った[9]。この自立型アンカー化合物で修飾した金電極のサイクリックボルタンモグラムは C_{60} 部の還元に対応する可逆性の良い 2 対の酸化還元波を示し，またその電流量を基に見積もった被覆量から化合物が金表面に強く吸着されて緊密な SAM を形成していることが分かった。これらの修飾電極はオリゴチオフェン部の光励起によって大きな光電流応答を示し，8 量体オリゴチオフェンを有する素子の光電流量子効率 は 35% に達し，三脚型アンカーと長鎖オリゴチオフェンがこの光電変換系に極めて有効であることが明らかとなった。



文献

- [1] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2565; 安蘇芳雄, 瀧宮和男, 大坪徹夫, *有機合成化学協会誌*, **2002**, *60*, 52; T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1789.
- [2] H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8632; N. Sumi, H. Nakanishi, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 979.
- [3] T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5286.
- [4] T. Kaikawa, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4197.
- [5] T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, *Chem. Lett.* **1999**, 443; M. Fujitsuka, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4876; M. Fujitsuka, K. Matsumoto, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, *Res. Chem. Intermed.* **2001**, *27*, 73; M. Fujitsuka, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9930.
- [6] J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, M. Fujitsuka, O. Ito, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 309.
- [7] N. Negishi, K. Yamada, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, Y. Harima, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 404.
- [8] D. Hirayama, T. Yamashiro, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, H. Norieda, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **2000**, 570.
- [9] D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 533.