

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750209

研究課題名（和文） 光熱変換縮重合によるタンデム構造化に関する研究

研究課題名（英文） Formation of Tandem Structures by Condensation Polymerization Using Photo-thermal Conversion

研究代表者

川本 益揮 (KAWAMOTO MASUKI)

独立行政法人理化学研究所・光電変換研究チーム・副チームリーダー

研究者番号：70391927

研究成果の概要（和文）：縮環系カルバゾールを有するアモルファス化合物の開発に成功した。融点より化合物を降温すると過冷却状態となり、ガラス転移点を有することがわかった。スピコートによる基板への製膜を試みたところ、容易にアモルファス薄膜を作製することができた。薄膜の電子・光学物性より、光電変換能が期待できる新規化合物の開発に成功し、製膜性ならびに電子物性に関する知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We investigated synthesis and characterization of amorphous compounds containing fused carbazole moieties. Upon cooling to room temperature, the moieties formed a transparent glass via a supercooled liquid state. Furthermore, amorphous films were prepared by spin coating onto a substrate. We found these compounds exhibit photo and electrochemical properties for application of photoelectric conversion systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：光電変換，縮環系化合物，カルバゾール，アモルファス固体

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池のキャリア分離は電子ドナー・アクセプター接合面でおこるため、エネルギー変換効率を向上するには、光キャリア分離層の断面積を増大すればよい。これ

までにナノ相分離構造を利用する方法や、キャリア分離層をサブマイクロメートルスケールでタンデム化する方法が検討された。しかし、ナノ相分離構造は混和条件が難しく、偶発性を伴うため、現時点では素子性能を正

確に再現することが困難である。また、膜のタンデム化には精密かつ複数回の蒸着工程を伴うため、簡便に素子を作製することは難しい。そこで、ポリマーの光熱変換応答とスピノコートによる溶液プロセスを組み合わせ、シンプルかつ能率的にタンデム構造を形成する新しい手法を開拓する。

2. 研究の目的

近赤外吸収色素の光熱変換応答を脱水イミド化反応に利用した新規重合プロセスの創製を試みる。本手法を確立できれば、溶液プロセスによって容易に積層（タンデム）化が可能となるため、シンプルかつ高性能な有機薄膜太陽電池の作製に応用できる。

3. 研究の方法

低い HOMO レベルを有する縮環カルバゾールをホール輸送性部位に用い、イミド骨格を含む種々の化合物を縮合反応より合成した。まず、縮環系カルバゾールの反応性を調べるために、芳香族酸二無水物との反応を検討した。また、化合物の光電変換応答を期待し、アクセプターユニットとのイミド化反応を検討し、その光学的・電子的性質を確認した。

4. 研究成果

縮環カルバゾールを有する低分子アモルファス化合物の開発に成功した。融点より化合物を降温すると加冷却状態となり、80-90度付近にガラス転移点を有することがわかった。化合物がガラス転移点を示したのは分子全体が非平面構造となったためであると考へた。次に化合物のクロロホルム溶液を調製し、スピノコートによる石英基板への製膜を試みたところ、容易にアモルファス薄膜を作製することができた。

一分子内に縮環カルバゾール、ナフタレン、あるいはペリレン構造を有するドナー・アクセプターオルソゴナルダイアドの開発に成功した。得られたダイアドはイミド結合の立体配座によってアンチ・シン体が存在し、各々の異性体を分離することができた。また、立体配座はニトロベンゼン中で200度以上に加熱しても反転せず、構造的に安定であることがわかった。ダイアドの吸収はドナー、アクセプター単体を反映したものであり、連結に伴う電荷移動吸収を示さなかった。また、ドナー、アクセプター単体ではそれぞれ溶液中で強い蛍光を示すが、ダイアドはあらゆる吸収領域で励起しても発光しなかった。以上の結果より、ダイアドはオルソゴナル構造によって共役が切断され、吸収スペクトルがドナー、アクセプター部位の重ね合わせとなると考へた。また、蛍光を示さなかったのは光吸収によって生じた励起分子からの光誘起

電荷移動、あるいは無輻射的に基底状態へ戻る等のパスを考へることが出来る。そこで、ダイアドのドナー部位を光励起したときの時間分解吸収スペクトルを測定したところ、アクセプター部位のラジカルアニオンに由来する吸収を確認した。さらにダイアドの電気化学特性を評価した。ダイアドは正・負電位側で可逆的な酸化還元反応を示すことから、両極電荷輸送特性を兼ね備えた有機半導体であることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Kazuto Takaishi, Atsuya Muranaka, Masuki Kawamoto, and Masanobu Uchiyama, Photoinversion of Cisoid/transoid Binaphthyls, *Org. Lett.*, 査読有, 2012, 14, 276-279
- ② Kazuto Takaishi, Masuki Kawamoto, Kazunori Tsubaki, Taniyuki Furuyama, Atsuya Muranaka, and Masanobu Uchiyama, Helical Chirality of Azobenzenes Induced by an Intramolecular Chiral Axis and Potential as Chiroptical Switches, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 2011, 17, 1778-1782
- ③ Kazuto Takaishi and Masuki Kawamoto, Synthesis and Conformation of Substituted Chiral Binaphthyl-Azobenzene Cyclic Dyads with Chiroptical Switching Capabilities, *Molecules*, 査読有, 2011, 16, 1603-1624
- ④ Kazuto Takaishi, Atsuya Muranaka, Masuki Kawamoto, and Masanobu Uchiyama, Planar Chirality of Twisted trans-Azobenzene Structure Induced by Chiral Transfer from Binaphthyls, *J. Org. Chem.*, 査読有, 2011, 76, 7623-7628
- ⑤ Kunihiko Okano, Shohei Ogino, Masuki Kawamoto, and Takashi Yamashita, Mass Migration on a Polymer Surface Caused by Photoinduced Molecular Rotation, *Chem. Commun.*, 査読有, 2011, 47, 11891-11893
- ⑥ Masaji Akimoto, Tatsuya Kawano, Yuta Iwasawa, Yusuke Takahashi, Kazuki Takahashi, Masuki Kawamoto, and Yu Nagase, Syntheses and Properties of Copolymers Containing Indolocarbazole Moiety in the Side Chain, *Polym. J.*, 査読有, 2011, 43, 959-965
- ⑦ 川本益揮, 動的分子ねじれ応答を利用した液晶らせん構造制御, *日本液晶学会誌*, 査読有, 2010, 14, 247-254

- ⑧ Masaki Kawamoto, Natsuki Shiga, Kazuto Takaishi, and Takashi Yamashita, Non-Destructive Erasable Molecular Switches and Memory Using Light-Driven Twisting Motions, Chem. Commun., 査読有, 2010, 46, 8344-8346

〔学会発表〕(計 15 件)

- ① 川本益揮, 佐々高史, 光誘起分子配向変化を利用した超分子らせん構造形成, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 27 日, 横浜.
- ② 高橋祐介, 秋本雅史, 川本益揮, 長瀬 裕, インドロカルバゾールを主鎖骨格に有するポリマーの合成と性質, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 27 日, 横浜.
- ③ 兵藤麻里江, 岡野久仁彦, 川本益揮, 山下 俊, ローター部位にフェニル基を有する分子モーターの合成と光応答性, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 27 日, 横浜.
- ④ Kazuto Takaishi, Masaki Kawamoto, and Kazunori Tsubaki, Graduated-Twist π -Conjugation of Mutibridged Chiral Naphthalene Oligomers, 22nd international Symposium on Chirality 2010, 2010 年 7 月 14 日, 札幌.
- ⑤ Masaki Kawamoto, Natsuki Shiga, and Takuya Aoki, Photoinduced Modulation of Liquid Crystalline Helical Structures by Means of Dynamic Molecular Twisting Motions, 22nd international Symposium on Chirality 2010, 2010 年 7 月 14 日, 札幌.
- ⑥ Kazuto Takaishi and Masaki Kawamoto, Synthesis and changeable chiroptical properties of axially chiral binaphthyls linked to a photochromic azobenzene, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), 2010 年 12 月 17 日, Hawaii.
- ⑦ 新美 超・藤原 隆・川本益揮・佐々高史・神成文彦, フォトリフレクティブポリマー DBR 素子における書き込み光吸収の影響, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日, 厚木.
- ⑧ 川本益揮, 志賀名月, 高石和人, 山下 俊, 光駆動分子ねじれを利用した非破壊読み出しキラルメモリー, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 28 日, 横浜.
- ⑨ 秋本雅史, 山下和輝, 岩澤雄太, 高橋祐介, 川本益揮, 長瀬 裕, インドロカルバゾール含有共重合体の合成とフィルムの光学特性, 第 60 回高分子学会年次

大会, 2011 年 5 月 27 日, 大阪.

- ⑩ 岩澤雄太, 川本益揮, 秋本雅史, 高橋祐介, 山下和輝, 長瀬 裕, インドロカルバゾール含有イミド化合物の合成と物性, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 27 日, 大阪.
- ⑪ 荻野昇平, 川本益揮, 岡野久仁彦, 山下俊, 分子モーターをドーブした PMMA フィルムの表面レリーフグレーティング形成挙動, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 27 日, 大阪.
- ⑫ 高石和人, 川本益揮, 椿 一典, 古山溪行, 村中厚哉, 内山真伸, ヘリカルキラリティーを有するシスアゾベンゼンの構築と光学特性の光スイッチング, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 23 日, 筑波.
- ⑬ 秋本雅史, 山下和輝, 高橋祐介, 川本益揮, 長瀬 裕, インドロカルバゾール含有ポリマーの合成と光学特性, 第 20 回ポリマー材料フォーラム, 2011 年 11 月 24 日, 東京.
- ⑭ 高石和人, 川本益揮, 村中厚哉, 内山真伸, ビナフチルからアゾベンゼンへの分子内不斉移動, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 横浜.
- ⑮ 岩澤雄太, 川本益揮, 秋本雅史, 長瀬 裕, 相田卓三, インドロカルバゾール骨格を有するドナーアクセプター型イミド化合物の光・電気化学特性, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 横浜.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

- ① 名称: インドロカルバゾール含有イミド化合物及び合成中間体, これらの製造方法, 有機半導体組成物, ならびに有機太陽電池素子
発明者: 川本益揮, 岩澤雄太, 長瀬 裕, 秋本雅史
権利者: 独立行政法人理化学研究所, 東海大学
種類: 特許
番号: 特願 2011-104785
出願年月日: 2011 年 5 月 9 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川本 益揮 (KAWAMOTO MASUKI)

独立行政法人理化学研究所・光電変換研究チーム・副チームリーダー

研究者番号: 70391927

(2)研究協力者

長瀬 裕 (NAGASE YU)

東海大学工学部応用化学科・教授

研究者番号：40155932