

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750044

研究課題名(和文) シロールを基盤とした新規アクセプターの創成と有機薄膜太陽電池への応用

研究課題名(英文) Development of Novel Silole-based Acceptor toward Organic Photovoltaic Cells

研究代表者

太田 英輔(OHTA, Eisuke)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20550320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、LUMOのエネルギー準位を下げる新たな手法として、共役系のケイ素架橋に着目し、環状チエニレン化合物をジメチルシリレン基で架橋した分子を設計した。それらの最安定構造、分子軌道、および電子受容に対する再配列エネルギーを密度汎関数理論計算により予測した結果、シリレン架橋を施した分子は、架橋のない分子に比べてLUMOのエネルギー準位が低く、電子受容性が高くなっていることが示唆された。さらに、従来の例のように、共役系に電子求引基を導入した分子と比べ、電子受容における再配列エネルギーが小さく電子輸送に有利であることもわかった。これらの結果を受け、実際にその分子の合成に着手し、現在検討中である。

研究成果の概要(英文)：The rarity of high-performance n-type organic semiconductors still remains major issue in the research field of organic electronics. In this work, we performed theoretical study on the electronic properties of cyclic tri- and tetrathienylene and their Si-bridged derivatives to explore new molecular framework of n-type organic semiconductors. Theoretical quantum calculations revealed that the LUMO levels of Si-bridged cyclic tri- and tetrathienylenes are both lower than those of the corresponding non-bridged compounds, respectively. Moreover, the reorganization energies for electron-transfer processes of between neutral and radical anion state of Si-bridged compounds, which are important factors affecting efficiency of the process in a hopping mechanism, were estimated to be 0.334 and 0.232 eV, respectively. These features may be advantageous for electron transfer from radical anions to the corresponding neutral species in the solid states.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：有機電子アクセプター 有機半導体 有機薄膜太陽電池 ヘテロ環 シロール

### 1. 研究開始当初の背景

近年、有機 EL・有機薄膜トランジスタ・有機薄膜太陽電池などの有機エレクトロニクスデバイスが大きな注目を集めている。その高性能化には、優れた p 型および n 型両方の有機半導体材料が必要であるが、これまでに見出された有機半導体のほとんどは p 型であった。移動度が  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える n 型有機半導体の例は数少なく (図 1)、その分子設計指針も、(1) フッ素原子の導入 (たとえば 1)、(2) シアノ基の導入 (TCNQ; 2)、(3) カルボニル基の導入 (NDI と PBI の誘導体; 3, 4)、(4) フラーレン骨格の利用 ( $\text{C}_{60}$ ; 5)、に限られ、多様性に乏しい。このことは、たとえば有機薄膜太陽電池の電子輸送層の有効な選択枝がフラーレンしかないなど、有機エレクトロニクス研究における制約の原因となっており、新たな n 型半導体の設計指針の探索が求められている。

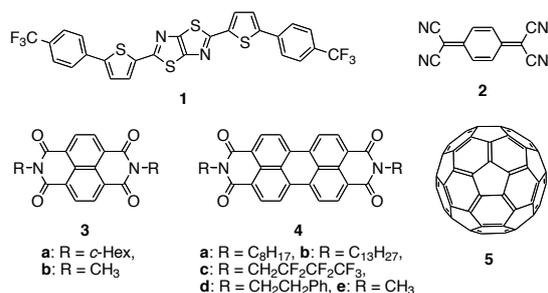


図 1. 移動度が  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える n 型有機半導体の例。

### 2. 研究の目的

n 型有機半導体の設計においては、新たな電子を収容する最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) のエネルギー準位 ( $E_{\text{LUMO}}$ ) を下げる必要があるが、単純に  $\pi$  共役系に電子求引基を導入して  $E_{\text{LUMO}}$  を下げただけでは高性能化を実現できない。その原因として、電子受容時の再配列エネルギー ( $\lambda$ ) が大きくなること、電子を受容してラジカルアニオンになった際に負電荷が電子求引基に偏在してしまい、最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) と隣接する分子の LUMO の重なりが悪くなることが挙げられる。

これを踏まえて我々は、 $E_{\text{LUMO}}$  を下げる新たな手法として、 $\pi$  共役系のケイ素架橋に着目した。共役ジエン  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  をケイ素で架橋したとき、 $\text{C}-\text{Si}$  と  $\text{C}=\text{C}$  の反結合性軌道間に  $\sigma^*-\pi^*$  相互作用が生じ、 $E_{\text{LUMO}}$  が低下することが知られている。もしケイ素架橋によって  $E_{\text{LUMO}}$  を下げることができたならばその  $\pi$  共役系は、ラジカルアニオンになった際の構造変化が少なく、 $\lambda$  が小さいことが期待される。本研究では、 $\pi$  共役系をケイ素架橋した化合物について理論計算を行ってこのことを確かめ、その合成を試みることを目的とした。

### 3. 研究の方法

環状チエニレン化合物 6, 7 をジメチルシリレン基で架橋した 8, 9 を設計し (図 2)、それらの最安定構造、分子軌道、および電子受容に対する  $\lambda$  を密度汎関数理論 (DFT) 計算により予測した。

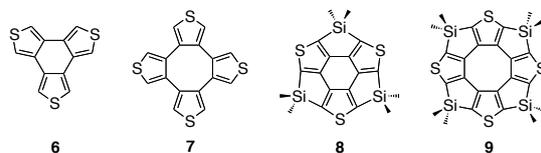


図 2. 環状チエニレン化合物 6, 7 をジメチルシリレン基で架橋した 8, 9 の分子構造。

### 4. 研究成果

ケイ素架橋体 8, 9 の最安定構造を求めたところ、8 はボウル型、9 は平面型の構造であることがわかった (図 3a)。また、8, 9 の LUMO には  $\sigma^*-\pi^*$  相互作用が発現しており、その  $E_{\text{LUMO}}$  は 6, 7 のものに比べてそれぞれ  $0.74 \text{ eV}$  程度低下していた (表 1)。高性能な n 型有機半導体の例として、3, 4 の類縁体 3' ( $\text{R} = \text{Me}$ )、4' ( $\text{R}' = \text{Me}$ ) についても同様に計算を行って比較したところ、8, 9 の  $E_{\text{LUMO}}$  はそれらより  $1.5-2.0 \text{ eV}$  ほど高いことが明らかとなった。これらの結果より、ケイ素架橋を利用する本分子設計は  $\pi$  共役系の  $E_{\text{LUMO}}$  を低下させるのに有効であるものの、その低下幅は不十分であり、仕事関数の高い Au や Pt を電極に用いて駆動する n 型半導体を達成するには、分子設計にさらなる工夫が必要であることがわかった。

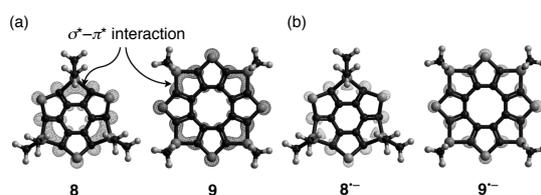


図 3. (a) 中性体 8, 9 の最適化構造と LUMO, および (b) ラジカルアニオン 8<sup>-</sup>, 9<sup>-</sup> の最適化構造と SOMO。

表 1. 化合物 3' ( $\text{R} = \text{Me}$ )、4' ( $\text{R}' = \text{Me}$ )、6-9 の  $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$ 、 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 、中性-ラジカルアニオン状態間の再配列エネルギー ( $\lambda$ )

	$E_{\text{HOMO}}$ eV	$E_{\text{LUMO}}$ eV	$\Delta E_{\text{H-L}}$ eV	$\lambda$ eV
1	-5.53	-2.63	2.90	0.320
2	-7.33	-4.82	2.51	0.224
3'	-7.04	-3.41	3.63	0.314
4'	-6.00	-3.46	2.54	0.246
6	-5.79	-1.15	4.63	-
7	-6.09	-0.71	5.38	-
8	-5.55	-1.90	3.65	0.334
9	-5.31	-1.45	3.86	0.232

一方, HOMO-LUMO ギャップ ( $\Delta E_{H-L}$ ) については, **8** では 3.65 eV, **9** では 3.86 eV と見積もられ, **3'** の 3.63 eV に匹敵するほど小さかった. さらに, ラジカルアニオン **8<sup>-</sup>**, **9<sup>-</sup>** の半占軌道 (Singly-occupied Molecular Orbital, SOMO) は, 中性体 **8**, **9** の LUMO とほぼ同様の分布をもち (図 3b), **8**, **9** の一電子還元では  $\sigma^*-\pi^*$  相互作用を発現した LUMO に電子が収容されることが示唆された. 中性-ラジカルアニオン状態間の  $\lambda$  は, **8** では 0.334 eV, **9** では 0.232 eV と算出され, **3'**, **4'** のそれらとほぼ同程度の小ささであった. 以上の結果から,  $\pi$  共役骨格をケイ素で架橋することにより,  $E_{LUMO}$  の低下を  $\lambda$  の増大を抑えながら行えることがわかった.

これらの結果を受け, **8**, **9** の合成に着手した. 現在, ケイ素架橋前駆体までの合成を完了し, 架橋反応について検討を進めているところである.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

1. Unexpected Formation of a Phenonium Ion-containing Salt by Single Electron-transfer Oxidation of a Cage Compound Possessing Triphenylamine Moieties. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, in press (DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.05.103). Kuramoto, Y.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Sato, H.; Ikeda, H. (5 人, 3 番目, 査読有)
2. One-pot Photochemical Synthesis of Novel Thienobis[1]benzothiophene with an Angularly-fused Structure that Promotes Unique Intermolecular S...S Contacts in the Crystalline State. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, in press (DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.05.096). Ogaki, T.; Ohta, E.; Yamamoto, A.; Sato, H.; Mizuno, K.; Ikeda, H. (6 人, 2 番目, 査読有)
3. Theoretical Study Demonstrating that Silylene Bridging Brings about LUMO Energy Lowering without Increasing the Reorganization Energy for Single Electron Transfer. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 755–757. Ohta, E.; Ogaki, T.; Aoki, T.; Ikeda, H. (4 人, 筆頭, 査読有)
4. Remarkable Difference in Fluorescence Lifetimes of the Crystalline States of Dibenzoylmethanatorboron Difluoride and Its Diisopropyl Derivative. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4380–4384. Tanaka, M.; Ohta, E.; Sakai, A.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. (6 人, 2 番目, 査読有)
5. Synthesis and Basic Properties of Tetrathieno[2,3-*a*:3',2'-*c*:2'',3''-*f*:3''',2'''-*h*]naphthalene: A New  $\pi$ -Conjugated System Obtained by Photoinduced Electrocyclization-Dehydrogenation Reactions of Tetra(3-thienyl)ethene. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4049–4053. Yamamoto, A.; Ohta, E.; Kishigami, N.; Tsukahara, N.; Tomiyori, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kano, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. (10 人, 2 番目, 査読有)
6. The Lifetime and Efficiency of Triplet-Triplet Fluorescence from the Excited State of a TMM Biradical Determined Using Transient Emission Spectroscopy on Two-color Two-laser Flash Photolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7064–7069. Matsui, Y.; Kawahara, D.; Ohta, E.; Ikeda, H. (4 人, 3 番目, 査読有)
7. White Light Emission from a Single Component System: Remarkable Concentration Effects on the Fluorescence of 1,3-Diaroylmethanatorboron Difluoride. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4138–4141. Sakai, A.; Tanaka, M.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. (6 人, 3 番目, 査読有)
8. DFT Studies of Unique Stereoelectronic Effects of Substituents on Divergent Reaction Pathways of Methylenecyclobutanone Radical Cations. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5564–5571. Kano, Y.; Tanaka, F.; Ohta, E.; Mizuno, K.; Ikeda, H. (5 人, 3 番目, 査読有)
9. Remarkable Effects of Terminal Groups and Solvents on Helical Folding of *o*-Phenylene Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11084–11087. Ando, S.; Ohta, E.; Kosaka, A.; Hashizume, D.; Koshino, H.; Fukushima, T.; Aida, T. (7 人, 2 番目, 査読有)

[学会発表] (計 14 件)

1. 太田英輔, “n 型有機半導体の新設計: 14 族ヘテロール縮環  $\pi$  共役系と反芳香族性大環状化合物”, 第 89 回テクノラボツア—『応用化学分野の最先端研究紹介』(2014 年 2 月 6 日, 堺, 招待講演).
2. Ohta, E.; Nishimura, K.; Yokoyama, R.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Ikeda, H., “Synthesis of Bis(diarylboryl)biphenyl and Investigation on One-electron  $\sigma$  Bond Appearing in Its Radical Anion”, The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8) (Nara, Japan, November 30, 2013).
3. Ohta, E.; Nishimura, K.; Yokoyama, R.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Ikeda, H., “Synthesis of Bis(diarylboryl)biphenyl and Theoretical Study on One-electron  $\sigma$  Bond Appearing in Its Radical Anion”, The 11th International Symposium on Organic Reaction 2013 (ISOR-11) (Taipei, Taiwan, November 21, 2013).

4. Ohta, E.; Nishimura, K.; Yokoyama, R.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Ikeda, H., "Synthesis of 2,2'-Bis(diarylboryl)biphenyl and Theoretical Study on One-electron  $\sigma$ -Bonding Nature of Its Radical Anion", Seminar of Physical Organic Chemistry at National Chiao Tung University (Hsinchu, Taiwan, November 19, 2013, 招待講演).
  5. Ohta, E.; Nishimura, K.; Yokoyama, R.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Ikeda, H., "Synthesis of 2,2'-Bis(diarylboryl)biphenyl and Theoretical Study on the One-electron  $\sigma$ -Bonding Nature of Its Radical Anion", The First OPU-TKU International Symposium on Frontier Chemistry and Materials for the 21st Century (Sakai, Japan, November 18, 2013).
  6. 青木 徹, 太田英輔, 池田 浩, "14 族ヘテロール縮環型シクロオリゴチエニレン: 電子的性質の理論化学的検討と合成研究", 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構「分子エレクトロニックデバイス研究所」第 14 回研究会 RIMED シーズ発掘講演会 (2013 年 11 月 7 日, 堺).
  7. 太田英輔, 青木 徹, 池田 浩, "Theoretical Study on Electronic Properties of Si-bridged Organic Electron Acceptors", 第 60 回有機金属化学討論会 (2013 年 9 月 14 日, 東京).
  8. 太田英輔, 青木 徹, 池田 浩, "再配列エネルギーの小さな電子受容体を志向したケイ素架橋型  $\pi$  共役系の理論化学的検討", 第 37 回有機電子移動化学討論会 (2013 年 6 月 20 日, 岡山).
  9. Ohta, E.; Matsui, Y.; Takae, K.; Namai, H.; Mizuno, K.; Ikeda, H., "Low-carbon Emitting Material Based on Organic Radicals for Organic Light-emitting Diode", The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) (Kyoto, Japan, November 15, 2012).
  10. Ohta, E.; Matsui, Y.; Takae, K.; Namai, H.; Mizuno, K.; Ikeda, H., "Organic Radical Light-emitting Diode: Low-carbon and Metal-free Emitting Material Based on Trimethylenemethane Biradical", 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012) (Osaka, Japan, November 13, 2012).
  11. 太田英輔, 松井康哲, 高永幸佑, 生井準人, 水野一彦, 池田 浩, "ねじれ型励起三重項トリメチレンメタンビラジカルが示す熱ルミネッセンスと「有機ラジカル EL」", 第 23 回基礎有機化学討論会 (2012 年 9 月 21 日, 京都).
  12. 太田英輔, 井本充隆, 小林仁志, 松井康哲, 玉置晃弘, 竹田元則, 水野一彦, 池田 浩, "アレーン-1,4-ジシアノナフタレン連結体の溶液および結晶状態におけるエキシプレックス発光", 2012 年光化学討論会 (2012 年 9 月 14 日, 東京).
  13. 太田英輔, 浅田直哉, 倉本悠太郎, 水野一彦, 池田 浩, "光誘起電子移動により発生する一電子  $\sigma$  結合型ラジカルカチオンとその AIM 解析", 第 36 回有機電子移動化学討論会 (2012 年 6 月 22 日, 府中).
  14. Shigemori, M.; Ohta, E.; Endo, T.; Naito, H.; Mizuno, K.; Ikeda, H., "Synthesis and Fundamental Characterization of Polycyclic Hydrocarbons Oriented for Organic Radical Electronics", Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 2012) (Nara, Japan, June 6, 2012).
- [図書] (計 4 件)
1. 酒井敦史, 田中未来, 太田英輔, 池田 浩, "ジアロイルメタナートホウ素二フッ化物で見られる白色フォトルミネッセンス", 化学工業, **2014**, 65(5), 27-31 (355-359).
  2. 松井康哲, 木戸大希, 太田英輔, 池田 浩, "メチレンシクロプロパン誘導体の「励起状態 C-C 結合開裂-発光」の発見", 光化学, **2013**, 43, 150-153.
  3. 狩野佑介, 太田英輔, 池田 浩, "「ねじれた  $\pi$  空間」がもたらす基底および励起ラジカル種の特異な軌道相互作用", 高次  $\pi$  空間の創発と機能開発, シーエムシー出版, **2013**, 129-134.
  4. 水野一彦, 池田 浩, 太田英輔, 狩野佑介, 松井康哲, 真嶋哲朗, 藤塚 守, "有機光化学の分子理論", 分子光化学の原理, 丸善出版, **2013**, Chapter 6, 271-325. (分担翻訳)
- [産業財産権]  
なし
- [その他]  
ホームページ:  
<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka5/>
6. 研究組織
  - (1)研究代表者  
太田 英輔 (OHTA, Eisuke)  
研究者番号: 20550320
  - (2)研究分担者  
なし
  - (3)連携研究者  
なし