

1. 研究の目的

低炭素社会の実現に不可欠なクリーンエネルギー源として有機薄膜太陽電池への関心が世界的に高まっている。有機薄膜太陽電池は、化学合成技術により温和な条件で自在に材料を調達できるだけでなく、軽量かつ柔軟という特徴を有するため、次世代型の太陽電池として注目を集めている。これまでに有機薄膜太陽電池の光電変換効率の向上を目指して、 π 共役分子を用いた様々な有機半導体が開発されているが、既存の材料では変換効率が10%程度にとどまっているのが実情である。有機薄膜太陽電池のさらなる効率化を達成するためには、電子ドナー及びアクセプター性材料からなる発電層のモルフォロジーを精密に制御することが重要であり、これを可能にする革新的な材料と手法の開発が必要となる。

理想的な発電層モルフォロジーとして、電子ドナー及びアクセプターがそれぞれ基板に垂直方向に連通した垂直連通接合型が提唱されている。しかし、高分子有機半導体を用いてこのようなナノ相分離構造を有する発電層を構築した報告例はない。

一方、アミド基を介して光学活性基を側鎖に導入したらせん状ポリアセチレンは、主鎖に沿って形成される側鎖間の分子内水素結合により、らせん軸方向に双極子モーメントを有することが報告されている。さらに、上記ポリマーに電場を印加することで、電場方向にポリマー鎖が配列することも明らかになっている (*Macromolecules* 2008, 41, 258)。

本研究では、ポリアセチレンの電場配向特性を利用して垂直連通接合型モルフォロジーを構築するための第1ステップとして、電子ドナー性のオリゴチオフエンユニットを側鎖に導入したらせん状ポリアセチレンの合成を行った。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

パラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応を繰り返すことでオリゴチオフエンユニット **1a-d** を合成し、さらに図1のスキームに従って2段階の反応を経ることで末端にヒドロキシメチル基を有する **2a-d** の合成を行った。別途合成した「カルボキシル基を有する光学活性フェニルアセチレン **4**」と「**2a-d**」の縮合反応により、L-アラニン部位を含有するフェニルアセチレンモノマー (**3a-d**) を合成した。得られた **3a-d** の重合をロジウム触媒を用いて行うことで、「オリゴチオフエンユニットを側鎖に有するポリフェニルアセチレン誘導體 (poly-**3a-d**)」の合成を行った(表1)。セ

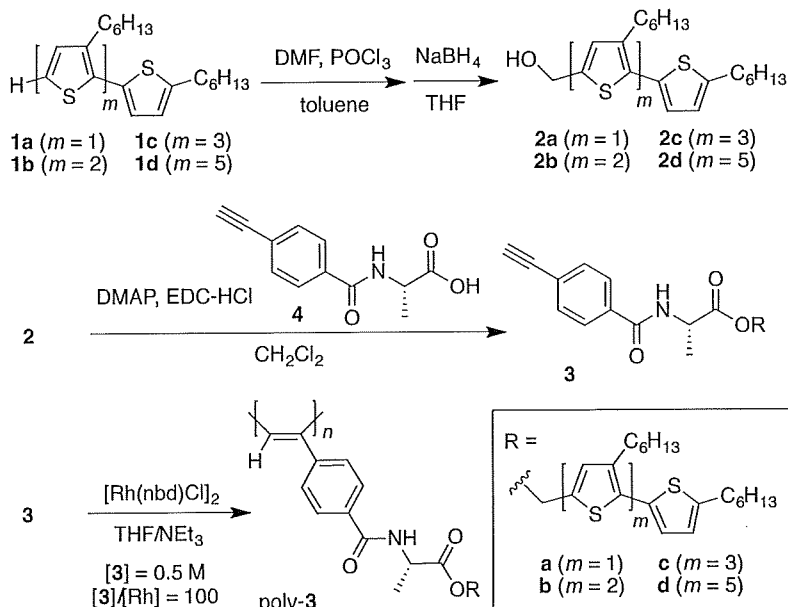


図1. オリゴチオフエンユニットを側鎖に有するポリアセチレン誘導體 poly-**3** の合成

キシチオフエンユニットを側鎖に有する poly-**3d** は一般的な有機溶媒に不溶であったが、その他の重合反応は定量的に進行し、クロロホルムやテトラヒドロフラン等の有機溶媒に可溶性な数平均分子量が数十万程度のポリマー poly-**3a-c** を良好な収率で得ることができた。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

Poly-3a-c 及び 3c の円二色性(CD)及び吸収スペクトルを図 2 に示す。側鎖のチオフェンユニット数に対応して吸収極大波長はレッドシフトし、いずれのポリマーにおいてもポリアセチレン主鎖の吸収領域に CD 吸収が観測されることが分かった。CD 強度は側鎖に導入するオリゴチオフェン鎖長に依存しており、クォーターチオフェン鎖を導入した poly-3c がもっとも強い CD 吸収を示した。一方、対応するアセチレンモノマー 3c は明確な CD 吸収を示さなかった。これらの結果は、「オリゴチオフェンユニットを側鎖に有する poly-3a-c」の主鎖骨格が一方向巻きに片寄ったらせん構造を形成していることを示唆している。しかしながら、オリゴチオフェン鎖に由来する明確なコットン効果が観測されていないことから、側鎖の配向は制御できていないと考えられる。本研究で目的とする「らせん状ポリアセチレンを基本骨格に有するホール輸送材料」を開発するためには、共役の広がったオリゴチオフェン鎖をらせん状に規則配列させることが必要不可欠である。

「主鎖のらせん構造制御」だけでなく「側鎖の配向制御」も同時に達成するために、クォーターチオフェン鎖と主鎖を連結するスペーサーが、らせん構造や側鎖の配向に及ぼす影響について検討を行った。具体的には、「側鎖の剛直性を高めたためにメチレン基の代替スペーサーとしてフェニル基を用いた poly-3e」及び「よりフレキシブルなスペーサーを導入した poly-3f」を新たに合成した(図3)。得られたポリマーの CD スペクトルを測定したところ、いずれも poly-3c と比べて CD 強度が低下し、主鎖のらせん構造が崩れていることが分かった。また、クォーターチオフェン鎖由来のコットン効果も見られなかった。

「主鎖のらせん構造制御」と「側鎖の配向制御」を同時に達成するためには、さらなる構造最適化を進める必要がある。

表 1. アセチレン誘導体 3a-f の重合結果

| Polymer | Yield (%) | M_n (10^3) ^a | M_w/M_n ^a |
|----------------------|-----------|-------------------------------|------------------------|
| poly-3a | 78 | 5.1 | 6.0 |
| poly-3b | 94 | 3.1 | 2.9 |
| poly-3c | 69 | 3.3 | 3.3 |
| poly-3d ^b | — | — | — |
| poly-3e | 67 | 8.4 | 7.5 |
| poly-3f | 97 | 7.5 | 2.8 |

^aDetermined by SEC (Eluent : THF, PSt standards).

^bInsoluble in common organic solvents.

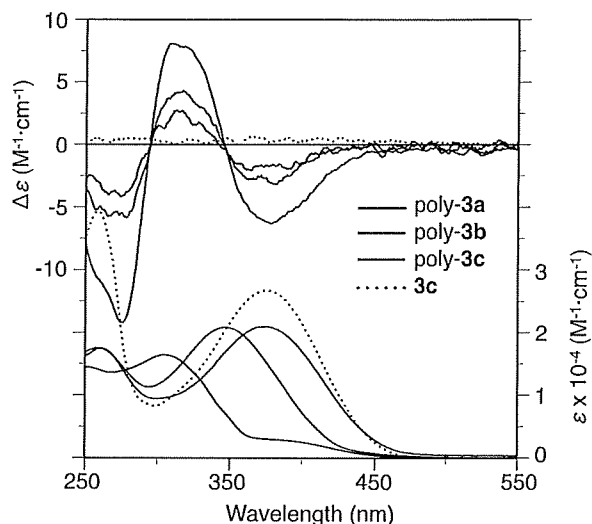


図 2. Poly-3a-c 及び 3c の CD 及び UV スペクトル (溶媒: クロロホルム, 温度: 25 °C)

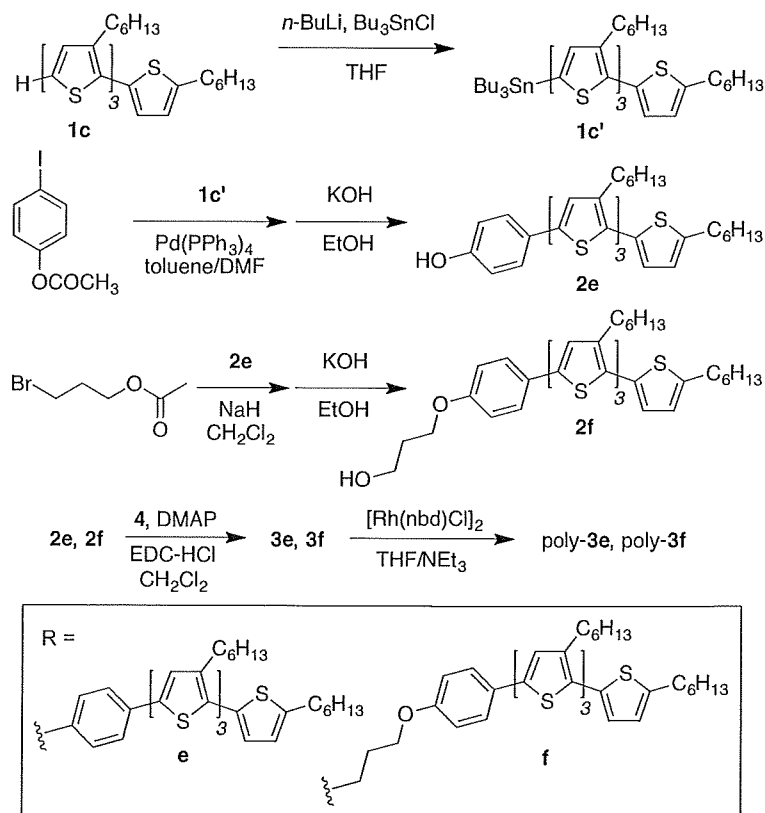


図 3. ポリアセチレン誘導体 poly-3e, poly-3f 合成

3. 研究の結論、今後の課題

結論

- ・ オリゴフェンユニットを側鎖に導入した光学活性ポリアセチレン誘導体 poly-3 は、主鎖の吸収領域に明確なコットン効果を発現したことから、一方向巻きに片寄ったらせん構造を形成することが明らかになった。
- ・ CDスペクトル測定の結果から、側鎖に導入するオリゴチオフエン鎖長が長くなるにつれて、主鎖のらせん構造の規則性が高くなることが分かった。
- ・ 「ポリアセチレン主鎖」と「オリゴチオフエン側鎖」を連結するスペーサーの構造が、らせん構造の制御に重要な役割を果たしていることが分かった。
- ・ Poly-3 の「主鎖のらせん構造制御」を達成することはできたが、「側鎖の配向制御」は実現できなかった。

今後の課題

- ・ 「主鎖のらせん構造」と「側鎖の配向」を同時に制御できるように側鎖構造を最適化する必要がある。現状では、溶解性を向上させる目的で全チオフエン環上にアルキル鎖を導入している。これらアルキル鎖間の立体反発が「側鎖の配向制御」を困難にしているものと予想される。「溶解性」と「立体反発」のバランスを考慮して、「らせん構造の外側」に長鎖アルキル鎖を導入することで、「主鎖と側鎖」の同時構造制御を達成する必要がある。
- ・ 電子アクセプターユニットを側鎖に有するらせん状ポリアセチレン誘導体の合成を行う。
- ・ 本研究の次ステップとして、電場配向により電子ドナー・電子アクセプターがそれぞれ基板に垂直方向に連通した垂直連通接合型モルフォロジーの構築を目指す。

4 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

1. 社会的価値

- 有機発電層のナノ相分離構造を精密に制御することにより、高効率な有機薄膜太陽電池を開発できることが示されれば、未だに新エネルギーとして懐疑的な目で見られる有機薄膜太陽電池の信頼性や将来性を世間に認知させることができる。
- 本研究を通して柔軟性の高い有機材料を基盤とした実用的な太陽電池の開発に成功した暁には、シリコン太陽電池では実現が困難であったフィルム化や繊維化といった太陽電池の新しい展開が可能となり、グリーンイノベーションに貢献する産業の創出につながる。
- 有機薄膜太陽電池のフィルム化・繊維化により発電可能な空間を拡大し、太陽エネルギーの利用を促進することができるので、地球温暖化緩和に不可欠な低炭素社会の実現に寄与する。

2. 学術的価値

- 分子内相互作用により機能性ユニットが主鎖方向に配列したポリマーを、外部刺激を用いてさらに任意の方向に配向させる技術は未だに確立されていない。本研究を通してこの課題を解決できる方法論を提唱することができれば、有機薄膜太陽電池だけにとどまらず、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機トランジスタなどの有機電子デバイスの学術分野に新たなマイルストーンを築くことができる。
- 本提案技術は、一方向に磁気モーメントがそろった「有機強磁性体」や、一方向に物質を輸送する「分子マシン」などの研究分野への応用も期待できる。

3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

論文予定(未発表)

1. Tomoyuki Ikai, Akito Nishinaka, Satoshi Kuriki, Katsuhiko Maeda, Shigeyoshi Kanoh, "Synthesis of Helical Poly(phenylacetylene)s Bearing Oligothiophene Pendants and Their Optical Properties", to be submitted.

学会発表

1. 井改知幸, 西中亮人, 前田勝浩, 加納重義、「オリゴチオフエンユニットを側鎖に有するらせん状ポリフェニルアセチレンの合成とその光学特性」、シンポジウム モレキュラー・キラリティー アジア 2012、2012年5月17日
2. 井改知幸, 西中亮人, 前田勝浩, 加納重義、「有機薄膜太陽電池への応用を指向したオリゴチオフエンユニットを側鎖に有するポリフェニルアセチレンの合成」、第61回高分子学会年次大会、2012年5月31日
3. 栗木智史, 西中亮人, 井改知幸, 前田勝浩, 加納重義、「オリゴチオフエンユニットを導入したポリフェニルアセチレンの合成とその光学特性」、平成24年度北陸地区講演会と研究発表会、2012年11月17日