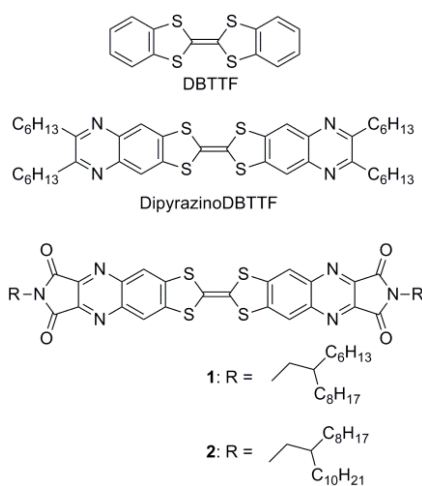


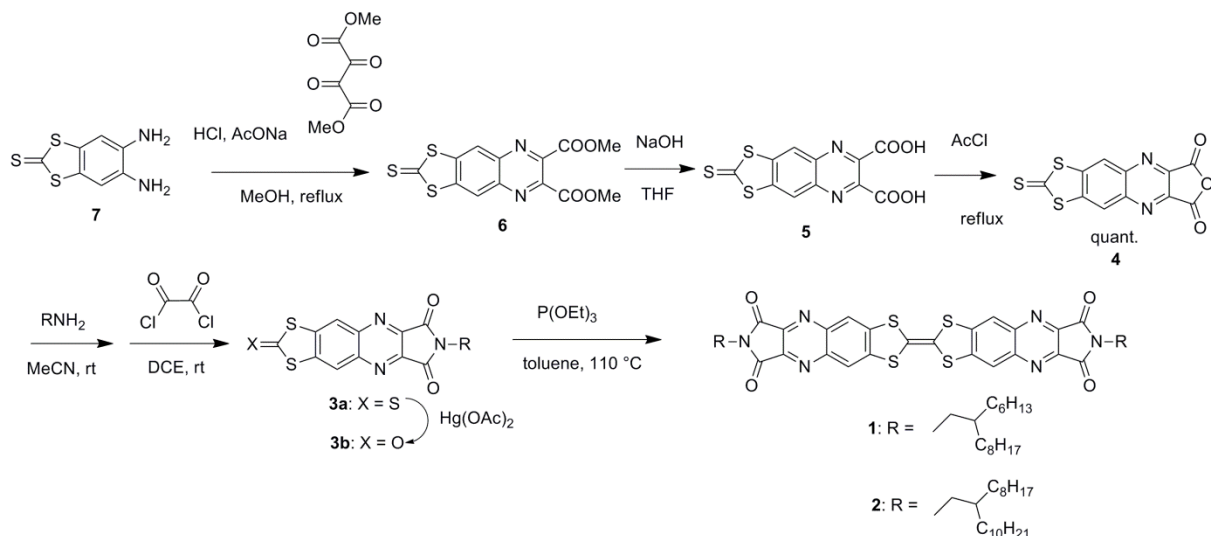
キノキサリンジイミド骨格を縮合したジベンゾ TTF アクセプターの 合成と BHJ 型太陽電池への応用

(東工大院理工) ○芦沢実、長谷川司、鴻巣裕一、日吉淳也、川内進、松本英俊
(Tokyo Institute of Technology) ○Minoru Ashizawa, Tsukasa Hasegawa, Yuichi Konosu,
Jun-ya Hiyoshi, Susumu Kawauchi, Hidetoshi Matsumoto

【序】ジベンゾテトラチアフルバレン(DBTTF)は、有機電界効果トランジスタの活性層として p 型特性を示すことが報告されている[1]。また DBTTF のベンゼン環をピラジン環で置換した TTF 誘導体や、ハロゲン原子を導入した TTF 誘導体は p 型及び n 型特性を示す[2]。我々は拡張されたパイ電子系に由来する自己組織化と電子デバイス応用を念頭に置き、ピラジン環を縮環した p 型の DipyrazinoDBTTF を合成し、その電子構造と結晶構造について明らかにしてきた[3]。今回 p 型から n 型への極性転換を目指し、DBTTF にキノキサリンイミド骨格を縮合した **1** 及び **2** を合成した。これらの新規 TTF 誘導体の基礎物性を明らかにし、バルクヘテロジUNCTION型太陽電池のアクセプター分子として応用したので報告する。



【結果と考察】**1** 及び **2** の合成を Scheme 1 に示す。出発物質のジアミノ体 **7** を塩酸塩とした後、ピラジン縮環したジエステル体 **6** を得た。このジエステル体 **6** をアルカリで処理してジカルボン酸 **5** とした。この後、酸無水物 **4** を経てアルキルアミンと反応させ、オキサリルクロリドで処理して、鍵となる中間体であるイミド体 **3** を合成した。チオケトン体 **3a** をケトン体 **3b** に変換した後、トルエン、トリエチルホスファイト中、カップリング反応を行うことで目的化合物 **1** 及び **2** を合成した。直鎖アルキルを導入したイミド体 **3** を合成したが、カップリング反応を行った後の



Scheme 1. Synthesis of **1** and **2**.

生成物の溶解性が乏しく精製が困難であった。一方分岐アルキル鎖を持つ **1** 及び **2** は種々の有機溶媒に可溶で、溶液プロセスによる製膜が可能である。

合成した **1** と **2**、また比較として DipyrazinoDBTTF の酸化還元特性と光学特性を Table 1 に示す。いずれの化合物も TTF 骨格に由来する可逆的な 2 段階の酸化波を示した。DipyrazinoDBTTF に対して、イミド骨格を持つ **1** と **2** の第一酸化電位の値は約 0.4V 高電位側へシフトし、Fc/Fc⁺ の半波電位を基準としてオンセット値から見積もった **1** と **2** の HOMO 値は約 0.3V 低いことがわかった。また **1** と **2** は不可逆な 1 段階の還元波を示した。これらの結果は、電子吸引性のイミド骨格の導入によって HOMO 値及び LUMO 値はともに低下することを示唆している。さらに DipyrazinoDBTTF と比べて、紫外可視吸収における吸収極大波長は大きく長波長領域へシフト (約 120 nm) することがわかった。最大吸収端から見積もられるエネルギーギャップは、DipyrazinoDBTTF が 2.48 eV であるのに対して **1** と **2** が約 1.90 eV であり、イミド骨格の導入による **1** と **2** の狭バンドギャップ化が示された。

Table 1. 酸化還元^a 及び光学特性^b

Compound	$E_{\text{ox1}}^{1/2}$ (V)	$E_{\text{ox2}}^{1/2}$ (V)	E_{red1} (V)	E_{HOMO} (V)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{g, CV}}$ (eV)	λ_{abs} (nm)	$E_{\text{g, op}}$ (eV)
DipyrazinoDBTTF	0.52	0.96	-0.96	-5.00			432	2.48
1	0.91	1.18	-1.15	-5.27	-3.59	1.68	552	1.88
2	0.93	1.19	-1.09	-5.28	-3.57	1.71	549	1.89

^aVersus Ag/AgNO₃ in CH₂Cl₂ with 0.1 M n-Bu₄NPF₆, grassy carbon working electrode, scan rate 100 mVs⁻¹, where Fc/Fc⁺ redox couple is 0.25 V. ^bMeasured in 10⁻⁵ CHCl₃ solution, $E_{\text{g, opt}}$ was estimated from the absorption band edge.

バルクヘテロジャンクション型の太陽電池のアクセプター分子には、一般的にフラーレン誘導体が用いられる。我々は **1** と **2** の比較的低い LUMO 値と塗布法からの分子の自己組織化に着目し、**1** と **2** をバルクヘテロジャンクション型太陽電池のアクセプター分子に用いた素子を作成した。ドナー分子にポリチオフェン(P3HT)を用いてその特性を調べたところ、**1** を用いた素子は変換効率 0.1% ($V_{\text{oc}} = 0.46$, $J_{\text{sc}} = 0.53 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.42$) を示した。素子作成条件の検討を行い、分子構造と薄膜物性との相関について報告する予定である。

References

- [1] M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 012110.
- [2] Naraso, J. Nishida, D. Kumai, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9598.
- [3] Crystal data for DipyrazinoDBTTF: C₄₂H₅₆N₄S₄, Mw = 745.17, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 19.248(9)$, $b = 5.406(3)$, $c = 20.195(10)$ Å, $\beta = 95.833(14)^\circ$, $V = 2090.6(17)$ Å³, $Z = 2$, 5278 reflections used. $R = 0.0724$, $R_w = 0.0820$.