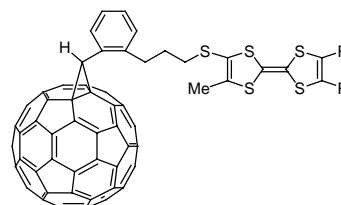


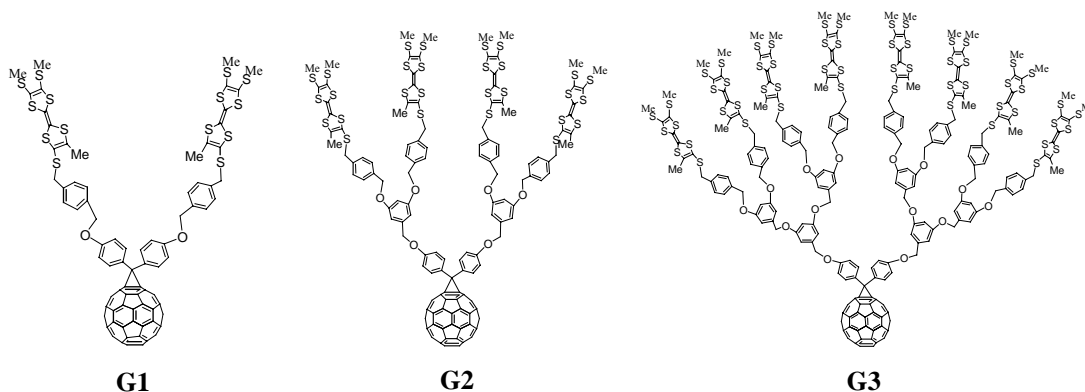
4A13 C₆₀ - TTF ドナー - アクセプター系の合成と物性

(筑波大化学系¹・都立大院理²・産総研光技術³) 西川浩之¹, 中村孝弘², 板倉篤志², 兒玉 健², 菊地耕一², 池本 勲², 近松真之³, 吉田郵司³, 八瀬清志³, 大塩寛紀¹

【序】ドナーとアクセプターが連結したダイアッド分子は、有機トランジスターや有機太陽電池材料への応用の観点から注目を集めている。我々も C₆₀ と π 電子系ドナーである TTF (テトラチアフルバレン) 誘導体からなる新しいダイアッド(1)を合成し、基底状態においても大きな分子内電荷移動相互作用が存在することをすでに報告している[1]。しかしこの系は成膜性が悪い上、電荷分離状態の寿命が極端に短いためデバイスへの応用には改良が必要である。今回これらの点の克服を目指し、長鎖アルキル基を導入したダイアッドを合成し薄膜化を試みた。また、C₆₀ と TTF を dendrimer 構造で連結し、TTF の数を増やしたマルチアッド (G1~G3) の合成を行い、その太陽電池特性を検討したので報告する。



- 1: R-R = S(CH₂)₂S
- 2: R = SCH₃
- 3: R = SC₁₂H₂₅
- 4: R = SC₁₆H₃₃



【長鎖アルキル誘導体】長鎖アルキル基を導入した C₆₀-TTF ダイアッド (3, 4) の合成は、すでに報告した方法に従って行った。吸収スペクトルの測定から長鎖アルキル基を導入したダイアッドにおいても、分子内電荷移動吸収帯に対応するブロードな吸収が 700 ~ 900 nm に観測され、基底状態において C₆₀ と TTF の間に相互作用があることが分かった。化合物 4 を用いて薄膜の作成を試みた。薄膜はアモルファスカーボンでコーティングした石英基板にキャスト法を用いて行った。熱処理したキャスト膜の X 線回折を測定したところ、回折線が観測された (図 1)。このことから、長鎖アルキル基を導入することにより成膜性が向上することが分かった。

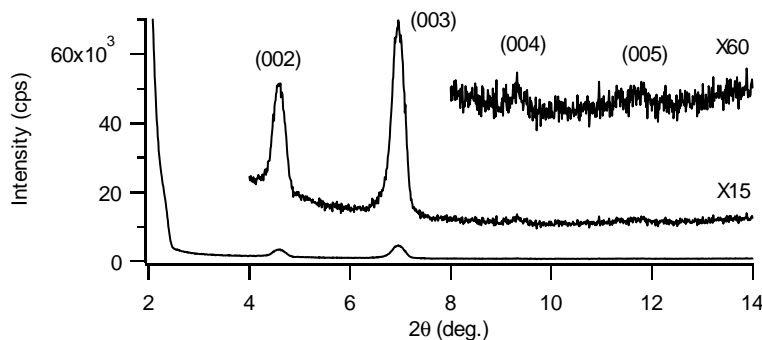
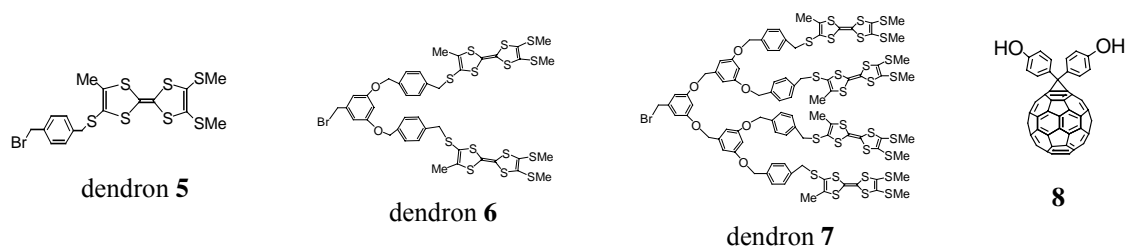


図 1. 熱処理した 4 のキャスト膜の X 線回折図形

【C₆₀-TTF デンドリマー】C₆₀-TTF デンドリマー (G1~G3) は convergent 法により合成した。シアノエチル基で保護した TTF 誘導体から 3 段階でデンドロン 5 とした。つぎに TTF 誘導体を末端に持つポリベンジルエーテル型デンドリマー鎖を構築するため, 5 を 3,5-dihydroxybenzylalcohol と反応させ三臭化リンでプロモ化し TTF 二分子導入したデンドロン 6 へと変換した。同様の操作で TTF 四分子を配したデンドロン 7 も合成した。G1~G3 はデンドロン 5, 6, 7 それぞれと C₆₀ 誘導体 8 を用いて合成した。



G1~G3 の吸収スペクトルを図 2 に示す。500nm および 700nm に観測される吸収帯はメタノフラレン構造に由来する吸収である。C₆₀-TTF ダイアッド(1~4)と異なり, 700nm より長波長側に分子内電荷移動帯に対応するような吸収は観測されなかった。このことから, G1~G3 においては、基底状態におけるドナー - アクセプター間の相互作用はないものと考えられる。

図 3 に G1~G3 のサイクリックボルタモグラムを示す。酸化側には TTF 由来の酸化還元波が 2 波、還元側には C₆₀ 部位由来の三段階の可逆な酸化還元波がそれぞれ観測された。また酸化側と還元側のピーク電流値の比は G1 で 2:1、G2 で 4:1、G3 で 8:1 にほぼ一致しており、これはデンドリマー中の C₆₀ と TTF の分子数比に一致している。還元電位は G1~G3 で大きな差は見られなかったが、第一酸化電位は G1, G2 で対応するダイアッド 2 と同程度の大きさでドナー - アクセプター間の相互作用を示唆しているが、G3 は約 70 mV 小さく単なる TTF 誘導体の酸化電位に近い値であった。

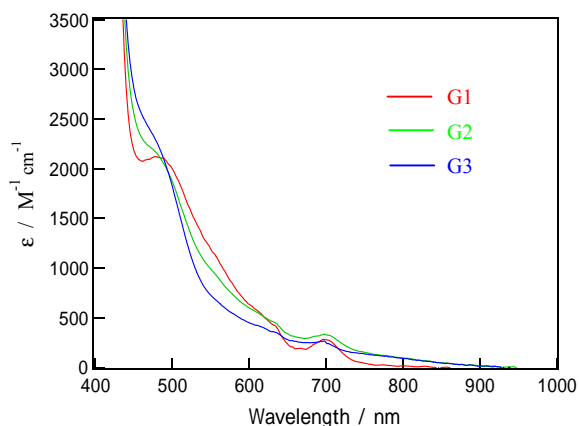


図 2 G1~G3 の吸収スペクトル

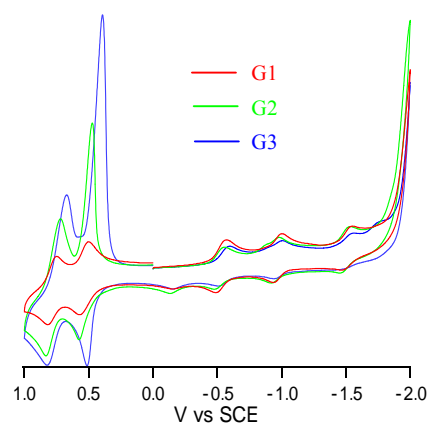


図 3 G1~G3 のサイクリックボルタモグラム

【参考文献】 [1] H. Nishikawa et al., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 1881-1890.