

研究成果報告書

所属機関
京都大学 大学院工学研究科

職名
教授

氏名
田中 一生

研究テーマ

近赤外光発電を指向したホウ素含有共役系高分子の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

本研究では、近赤外光でも太陽光発電を可能とするための近赤外吸収発光性高分子の開発を行う。700 nm以上の波長の光は近赤外光と呼ばれ、太陽光の55%を占める。もし近赤外光を効率よく吸収し、さらに励起子を効率よく伝達できる物質が存在するならば、太陽光に含まれる近赤外光で発電を行うことが可能となる。この目標を実現するためには、近赤外領域に吸収帯と発光性を有する材料を開発することが要件となる。これまで無機物で同様の材料が報告されているが、近赤外での光吸収性が低く、純物質では実現されていない。本研究では申請者が最近確立した「孤立LUMOへのアザ置換」という近赤外吸収・発光材料の設計指針を元に所望の機能を持つ共役系高分子を開発し、目標を達成する。

2. 研究成果および考察

我々はこれまでに、ある種の共役系分子では最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)がお互い重ならない場合があることを見出した(図1a)。量子化学計算よりこの状態のLUMO(孤立LUMO)を判定可能であり、特にこの位置の骨格炭素を窒素に変換(アザ置換)することで、LUMOのエネルギー準位を選択的に引き下げ、狭エネルギーギャップ化が可能であることを示した(図1b)。また、同様の戦略でさらに長波長側に吸収と発光をシフトさせ、可視光領域の吸収を抑えることに成功した。最近近赤外発光性高分子のみならず、ある程度の透明性を有し近赤外吸収能にも優れ、近赤外発光を示す高分子の開発に成功した。

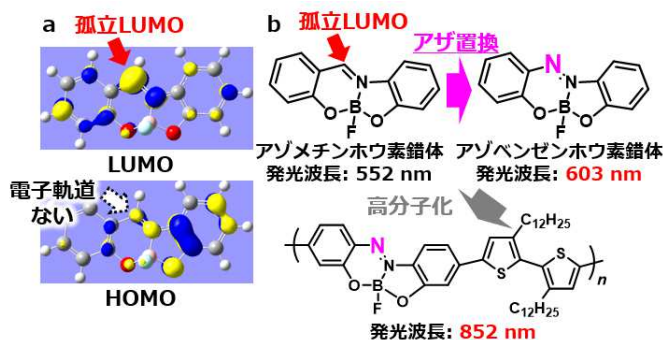


図 1. a)量子化学計算による孤立 LUMO の判別と b)孤立 LUMO 部位のアザ置換による近赤外発光材料の開発。

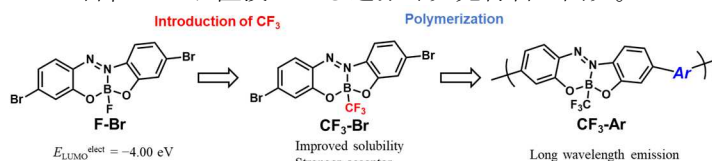


図 2. 本研究における材料設計。

この原理を元に、図2の分子を設計、合成し、光学特性の評価を行った。

まず、スキーム1に従って $\text{CF}_3\text{-Br}$ を合成した。出発物質である4-ブromo-2-メトキシアニリン(1)を酸化カップリングすることによって化合物 OMe-Br を収率64%で得た後、三臭化ホウ素を用いてメチル基を脱保護し、リガンド OH-Br を収率89%で合成した。最後に、カリウムトリフルオロ(トリフルオロメチル)ボラートをを用いて縮環し、目的のアゾベンゼンホウ素錯体 $\text{CF}_3\text{-Br}$ を収率28%で得た。次に、D-A型 π 共役系高分子の合成を行った。ドナー性のモノマーには、3,3'-ジドデシル-2,2'-ビチオフェン(BT)のスタニル誘導体、及び4,4'-ジドデシル-4*H*-シクロペンタ[2,1-*b*:3',4'-*b'*]ジチオフェン(CDT)のスタニル誘導体を選択した。右田・小杉・Stilleクロスカップリング反応により重合を行い、化合物 $\text{CF}_3\text{-BT}$ 、 $\text{CF}_3\text{-CDT}$ をそれぞれ合成した。その後、HPLCにより高分子量を分取した。サイズ排除クロマトグラフィーによる解析の結果、得られた2種類の化合物は、ポリスチレン換算でそれぞれ数平均分子量23.8, 15.9 kDa、重合度がそれぞれ30, 20の高分子量体であるこ

(1)

Reaction scheme for the synthesis of CF₃-BT and CF₃-CDT:

Starting material: 4-bromo-2-methoxyaniline (Br-C₆H₃(OMe)-NH₂)

Step 1: Oxidation with MnO₂ in toluene at 70 °C for 20 h yields 4-bromo-2-methoxyphenylhydrazide (Br-C₆H₃(OMe)-N=N-OMe) in 64% yield.

Step 2: Reaction with BBr₃ in CH₂Cl₂ from -78 °C to rt for 20 h yields 4-bromo-2-methoxyphenol (Br-C₆H₃(OMe)-OH) in 89% yield.

Step 3: Reaction with CF₃BF₃K, TMSOTf, and DIEA in THF at 60 °C for 41 h yields 4-bromo-2-(trifluoromethoxy)phenylhydrazide (Br-C₆H₃(OCF₃)-N=N-OMe) in 28% yield.

Step 4: Polymerization with BT (2,5-bis(trimethylstannyl)-1,4-dithiophene) using Pd₂(dba)₃ and XPhos in toluene at 80 °C for 24 h yields CF₃-BT in 42% yield.

Step 5: Polymerization with CDT (2,5-bis(trimethylstannyl)-1,4-dithienylene) using Pd₂(dba)₃ and XPhos in toluene at 80 °C for 24 h yields CF₃-CDT in 49% yield.

Figure 1 displays the UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of F-BT, CF₃-BT, and CF₃-CDT. The figure is divided into four panels (a, b, c, d) and includes photographs of the samples.

- Panel (a):** Normalized absorption spectra (Wavelength /nm vs. Normalized intensity). The x-axis ranges from 300 to 1200 nm. The y-axis ranges from 0.0 to 0.8. F-BT (black line) shows a broad absorption peak around 650 nm. CF₃-BT (red line) shows a peak around 680 nm. CF₃-CDT (blue line) shows a peak around 900 nm.
- Panel (b):** Normalized photoluminescence (PL) spectra (Wavelength /nm vs. Normalized intensity). The x-axis ranges from 600 to 1300 nm. The y-axis ranges from 0.0 to 0.8. F-BT (black line) shows a peak around 780 nm. CF₃-BT (red line) shows a peak around 820 nm. CF₃-CDT (blue line) shows a peak around 1000 nm.
- Panel (c):** Normalized absorption spectra (Wavelength /nm vs. Normalized intensity). The x-axis ranges from 300 to 1200 nm. The y-axis ranges from 0.0 to 0.8. F-BT (black line) shows a broad absorption peak around 650 nm. CF₃-BT (red line) shows a peak around 680 nm. CF₃-CDT (blue line) shows a peak around 900 nm.
- Panel (d):** Normalized photoluminescence (PL) spectra (Wavelength /nm vs. Normalized intensity). The x-axis ranges from 600 to 1300 nm. The y-axis ranges from 0.0 to 0.8. F-BT (black line) shows a peak around 780 nm. CF₃-BT (red line) shows a peak around 820 nm. CF₃-CDT (blue line) shows a peak around 1000 nm.

Photographs of the samples are shown in the insets. The samples are F-BT (left), CF₃-BT (middle), and CF₃-CDT (right). The samples are F-BT (left), CF₃-BT (middle), and CF₃-CDT (right).

	toluene			film		
	λ_{abs}^a /nm	λ_{PL}^a /nm	Φ_{PL}^b /%	λ_{abs}^c /nm	λ_{PL}^c /nm	Φ_{PL} /% ^b
F-BT^d	631	758	25	661	854	3.8
CF₃-BT	674	802	11.7	697	883	3.8
CF₃-CDT	927	991	2.0	937	1026	0.4

由来すると考えられる。 CF_3 -CDTの極大発光波長は991 nmとNIR-II領域目前にまで達し、絶対発光量子収率は2%と良好な値を示した。薄膜状態においても、吸収発光波長の大幅な長波長化が見られた。絶対発光量子収率0.4%ながら、その極大発光波長は1026 nmであり、NIR-II領域に達した。以上の結果から、ホウ素上の置換基を CF_3 に変換した CF_3 -Brを高分子化することで、従来のアゾベンゼンホウ素錯体を基盤とした高分子に比べ、吸収・発光を長波長化させることに成功し、NIR-II領域で明確な発光を観測することができた。

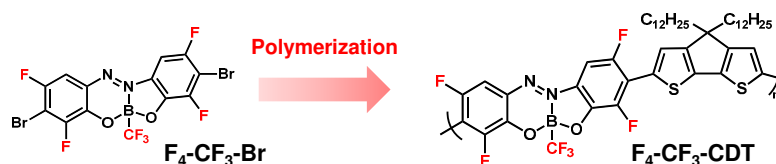


図 4. $\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-CDT}$ の化学構造。

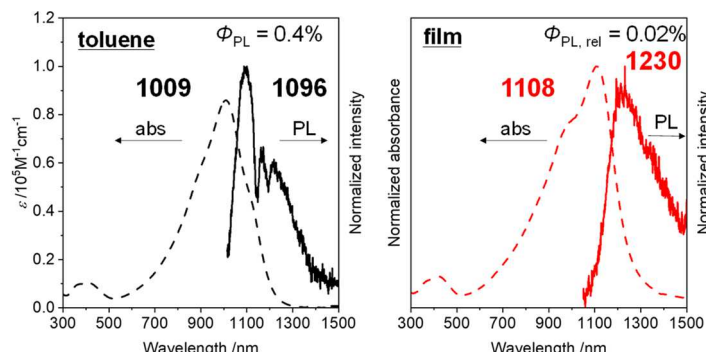


図 5. $\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-CDT}$ の光学スペクトル。

上記の結果を踏まえ、さらなる長波長化を目指して、配位子部分にフッ素置換基を含む $\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-CDT}$ の合成を行った(図4)。まず、モノマーとなる $\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-Br}$ を合成したのち、汎用的なドナー性分子であるCDTと右田・小杉・Stilleクロスカップリング反応により交互共重合し、D-A型高分子 $\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-CDT}$ を得た。HPLCで高分子量体を分取し、GPCでポリスチレン換算の分子量及び分子量分布を算出した。

まず、CV測定により化合物のLUMO準位を見積もった。その結果、先行研究で報告されていたホウ素錯体である F-Br (-4.00 eV)や、汎用アクセプターとして知られるベンゾビスチアジアゾール(-4.03 eV)に比べ、 $\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-Br}$ は-4.42 eVと極めて低く、ホウ素錯体により優れたアクセプター性を付与することに成功した。

続いて、 $\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-CDT}$ の吸収・発光スペクトル測定を実施した(図5)。その結果、希薄溶液状態では、極大吸収波長1000 nm以上で $0.87 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ と高い吸光係数であるが分かり、極大発光波長は1096 nmとNIR-II発光を示した。更に薄膜状態では、 P-BAz-BT を基準物質とした相対量子収率0.02%で極大吸収波長と極大発光波長が共にNIR-II領域に達することが判明した。以上の結果から、NIR-II領域においても光吸収と発光性を併せ持つというこれまで有機物では実現が極めて困難な材料を開発するに至った。以上のことから本研究目標を十二分に達成することができたといえる。

3. 将来展望

本研究では目的の可視光を透過し近赤外発光を示す材料を得ることができた。本概念を元に、実用性の向上を図る。本研究目標のように、近赤外吸収による光発電効率の向上の他に、さらなる用途についても応用展開を図る。例えば、植物の生育抑制については750 nm程度の光が有用であることが分かっている。本研究で得られた材料は可視光を透過し、近赤外領域の光を吸収することができるので、光合成の効率は維持しつつ太陽光の中の近赤外光成分を除去することで、植物の生育を劇的に向上するフィルム材料の創出が期待できる。これらのアイデアの有効性を調べるとともに、吸収効率の向上を図ることなど、それぞれの用途において特に発光波長の調節と効率向上について引き続き材料開発を進めていく。

4. 研究発表

本研究の遂行により類似テーマについても成果が出たことから現在投稿中である。
Effects of a Central Element on Photoluminescence Properties of β -Diketimate Complexes Composed of the Group 13 Elements
S. Ito, K. Tanaka* and Y. Chujo、投稿準備中