

課題名 (タイトル) :

近赤外吸収 π 共役化合物の電子構造解析

利用者氏名 : ○村中 厚哉

所属 : 内山元素化学研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

近赤外領域に強い吸収・発光を持つ有機色素分子は有機薄膜太陽電池をはじめ様々な最先端技術への応用が期待され、その開発に力が注がれてきた。しかしながら、多くの近赤外有機色素は熱的、化学的に不安定であるために、より優れた色素を開発するための分子設計と合成法のブレイクスルーが望まれている。本研究では、新しいタイプの近赤外吸収 π 共役化合物の電子構造を量子化学計算によって明らかにすることを目的とした。

2. 具体的な利用内容、計算方法

密度汎関数理論 (DFT) 法を用いて π 共役化合物の最安定構造を計算した。得られた構造に対して分子軌道解析を行い、時間依存 DFT 法を用いて吸収スペクトル、磁気円二色性 (MCD) スペクトルを計算した。すべての計算は Gaussian09 プログラムまたは ADF プログラムを用いて行った。

3. 結果

①環拡張型フタロシアニン: これまでに筆者らは 2 つの中心金属を持つ環拡張型フタロシアニンが 800-1200 nm の近赤外領域に強い吸収帯を持ち、強い MCD シグナルが観測されることを報告した (Matsushita *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3411)。Mo 錯体に対して構造最適化計算を行い、吸収スペクトル、MCD スペクトルを計算したところ、実測データをよく再現した。中心金属や π 骨格の周辺置換基を変えることで分子軌道や近赤外吸収特性がどのように変化するかを調べ、分子設計の指針を得た。

②シクロパラフェニレン: [8]シクロパラフェニレンのジカチオン種は約 1100 nm の近赤外領域に強い吸収を持つことが京都大学山子先生の研究

グループにより報告された (Kayahara *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13722)。ジカチオン種の最安定構造に対して電子励起状態計算を行った。ジカチオン種は近赤外領域に強い吸収帯を持つことが計算され、実測スペクトルの特徴を再現することができた。この近赤外吸収帯に対して、長波長側から正 - 負の強度の強い微分型 MCD シグナル (負のファラデー A 項) が計算された。ジカチオン種の分子軌道解析を行い、強い MCD シグナルの起源を明らかにした。

4. 今後の計画・展望

①環拡張型フタロシアニン: 今回の計算結果を参考にして中心金属や周辺置換基の異なる化合物を合成し、近赤外吸収特性の制御を目指す。

②シクロパラフェニレン: [8]シクロパラフェニレンのジカチオン種の MCD スペクトルを測定し、計算で予想された強い MCD シグナルが実際に観測されるかどうかを確認する。