

課題名 (タイトル) :

近赤外吸収  $\pi$  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

<p>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</p> <p>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 <math>\pi</math> 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。</p>	<p>にも n 型半導体にもなり得ることを示唆する。</p> <p>②縮合型ローダミンダイマー: 筆者らはこれまでに 2 つのローダミン骨格を縮合させることで、通常のローダミン色素よりも長波長領域に吸収・発光を持つ色素が得られることを報告した ( Kamino <i>et al.</i>, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> <b>2013</b>, <i>15</i>, 2131 )。本研究では更なる長波長化を目指して量子化学計算による分子設計を行った。ローダミン骨格を縮合する位置を変えて、さらに周辺置換基を導入することによって吸収波長が大きく長波長化することが予測された。</p>
<p>2. 具体的な利用内容、計算方法</p> <p>密度汎関数理論 ( DFT ) 法を用いて <math>\pi</math> 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を計算した。すべての計算は Gaussian09 プログラムを用いて行った。</p>	<p>4. 今後の計画・展望</p> <p>①アズレノシアニン: 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、半導体特性の制御を目指す。</p>
<p>3. 結果</p> <p>①アズレノシアニン: これまでに筆者らはフタロシアニンのベンゼン環の代わりにアズレン環が縮合した <math>\pi</math> 共役化合物 (アズレノシアニン) が 1000 nm を超える近赤外領域に強い吸収を持つことを報告した ( Muranaka <i>et al.</i>, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2010</b>, <i>132</i>, 7844 )。近赤外光に応答する有機半導体としての応用を考える場合に、アズレノシアニンの HOMO 準位、LUMO 準位を制御することは非常に重要になる。そこで、中心金属や <math>\pi</math> 骨格の周辺置換基を変えることで HOMO 準位、LUMO 準位や近赤外吸収特性がどのように変化するかを調べた。アズレン環の 5 員環に電子供与性置換基、電子求引性置換基を導入することで、近赤外吸収特性を維持したまま、HOMO 準位、LUMO 準位が大きくシフトすることが明らかとなった。この結果は、適切な周辺置換基を選択することによりアズレノシアニンが近赤外光に応答する p 型半導体</p>	<p>②縮合型ローダミンダイマー: 今回の計算結果を参考にして、近赤外領域に吸収・発光を持つローダミン系色素を開発する。</p>