

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		ポストフラーレンを指向した電子受容性光電変換材料の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of electron-acceptor optoelectronic materials as post-fullerenes			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓)フルヤマ	名)タニユキ	研究期間 B	2017 ~ 2018 年
	漢字 CB	古山	溪行	報告年度 YR	2018年
	ローマ字 CZ	Furuyama	Taniyuki	研究機関名	金沢大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		金沢大学理工研究域物質化学系・准教授			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>有機光電変換材料における電子受容性の n 型半導体の研究は、フラーレン誘導体を中心に進められてきた。これはフラーレンが高い電子受容性を持つ剛直な π 電子系であるところによるところが大きい。一方で、フラーレンそのものは可視～近赤外領域における光補修能が低いこと、機能化において重要な誘導体化が困難であることから、フラーレンとは異なる骨格を持つ電子受容性材料の開発が近年求められている。</p> <p>本研究ではこの点を踏まえ、可視～近赤外光と強く相互作用する剛直な π 電子系であり、誘導体化もある程度確立されたフタロシアニンに着目し、高い電子受容性能を持つ光材料の開発について検討した。フタロシアニン骨格に対し多数の電子求引性置換基を導入することで電子受容能の向上が見込めるが、その一方で電子求引基は良い脱離基でもあるため、求核剤を用いる一般的なフタロシアニン合成法において化学選択性に問題が生じる。そこで新しい手法として鉛イオンを用いた鋳型反応に着目した。この手法は求核剤を用いずに環化が可能であり、生成した鉛錯体は酸の作用により容易に脱金属が進行しフリーベース体が得られると期待できる。実際、スルホニル基を持つフタロニトリルに対し酸化鉛を作用させた後、酸を作用させることで目的のフリーベース体が得られた。一連の反応においてスルホニル基が損なわれていないことは NMR、質量分析および X 線構造解析により確認した。</p> <p>合成したフタロシアニン類の電気化学測定を行ったところ、多段階の安定な還元波が得られ、第一還元電位は代表的なフラーレン誘導体である PCBM に匹敵したことから、本化合物群がフラーレンの代替材料となりうることを示された。また、低い分子軌道エネルギーを活かした光増感剤特性の解析を行ったところ、パラジウム錯体において通常両立が困難な高い光安定性と光増感特性を合わせ持つことが明らかとなった。</p>					
キーワード FA	フタロシアニン	電子受容性基	n 型半導体	光増感	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）										
雑誌	論文標題 _{GB}	Extremely Photostable Electron-Deficient Phthalocyanines that Generate High Levels of Singlet Oxygen								
	著者名 _{GA}	T. Furuyama <i>et al.</i>	雑誌名 _{GC}	Chemistry A European Journal						
	ページ _{GF}	1678~1682	発行年 _{GE}	2	0	1	9	巻号 _{GD}	25	
雑誌	論文標題 _{GB}	Synthesis and Peripheral Substituent Effects of Bay-annulated Indigo Derivatives								
	著者名 _{GA}	T. Furuyama <i>et al.</i>	雑誌名 _{GC}	Tetrahedron Letters						
	ページ _{GF}	2913~2916	発行年 _{GE}	2	0	1	8	巻号 _{GD}	59	
雑誌	論文標題 _{GB}	典型元素を活用するフタロシアニン光材料の合成								
	著者名 _{GA}	古山溪行	雑誌名 _{GC}	化学工業						
	ページ _{GF}	169~174	発行年 _{GE}	2	0	1	9	巻号 _{GD}	70	
図書	著者名 _{HA}									
	書名 _{HC}									
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}		
図書	著者名 _{HA}									
	書名 _{HC}									
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}		

欧文概要 _{EZ}

Fullerene derivatives are famous n-type organic semiconductors, since they are good electron-acceptor ability and have rigid π -conjugate structure. However, reported compounds often have low-light absorption and their structural modifications are limited. Therefore, development of non-fullerene type n-type semiconductors have been attracted recently. In this research, we designed phthalocyanines (Pcs) substituted with electron-withdrawing groups (EWGs). EWG-substituted Pcs are expected to exhibit stabilized MOs, which could increase electron-acceptor ability. However, in EWG-substituted phthalonitrile (Pc's precursor), EWGs at the ipso-position react with the nucleophiles (S_NAr reaction), which results in the formation of a mixture.

To overcome this problem, we have used lead ions as a template for the Pc synthesis. The aryl sulfone (ArSO₂) group was chosen as a model EWG. Heating ArSO₂-substituted phthalonitrile and lead(II) oxide afforded the Pb complex, which decomposed gradually into free-base complex upon treatment with acid. The remaining ArSO₂ groups were confirmed by ¹H NMR, HR-MALDI-FT-ICR-MS spectra and single crystal X-ray diffraction analysis. In the cyclic voltammograms, the redox potentials of EWG-substituted shifted anodically, and multiple reduction waves were observed. The high E_{red1} values are comparable with those of fullerene derivatives such as PCBM.

The low-lying MOs may potentially represent a new type of photostable singlet oxygen sensitizers. Finally, the palladium complex combines an attractive ability to generate high levels of singlet oxygen with high photostability.