

鈴木 敏 泰 (准教授) (1998 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

a) リレン化合物のフッ素化とオプトエレクトロニクスへの応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 芳香族化合物の完全フッ素化は、水素をフッ素に変換するシンプルな手法で、p 型半導体を n 型半導体に変換できる。これにより、分子量は大きく増加するが、融点、昇華温度、安定性などはあまり変化しない。また、ペンタセン ($C_{22}H_{14}$) とフッ素化ペンタセン ($C_{22}F_{14}$) のように、分子のサイズや対称性もよく似ている。このため、比較研究が容易で、高精度な光電子分光などを通じて、固体物性の深い理解に寄与している。本研究では、新たなターゲットとして、リレン化合物の完全フッ素化を目指している。リレン化合物は、ナフタレン ($C_{10}H_8$) をモノマーとし、1,8 位と 4,5 位をつないでできたオリゴマーである。2 量体のペリレン ($C_{20}H_{12}$)、3 量体のターリレン ($C_{30}H_{16}$)、4 量体のクォーターリレン ($C_{40}H_{20}$) が知られている。5 量体 (ペンタリレン) 以上は、難溶性のため、可溶化のアルキル基が必要となる。8 量体 (オクタリレン) まだが、誘導体として報告されている。最近、有機結晶中でのシングレットフィッション (SF, 一重項分裂) の有望な構造として、ターリレン、クォーターリレン、およびペンタリレンが理論研究者によって提案されている。SF は二つの分子間で、一つのシングレット (一重項) と一つの基底状態が、二つのトリプレット (三重項) に変換する過程である。トリプレットのエネルギーが、シングレットのエネルギーの半分以下であることが望ましい。このような条件を満たす分子は少なく、200% 近いトリプレット量子収率を示すものは、テトラセン、ジフェニルイソベンゾフラン、カロテノイドなどに限られていた。2006 年に、次世代の太陽電池として、この SF を利用すると効率が飛躍的に向上するという提案がなされた。これは、一つの光子から二つのキャリアが生まれるため、光電流が 2 倍になるという原理である。これ以降、SF のメカニズム解明と、トリプレット量子収率の高い色素の探求が始まった。前者は、特に、溶液中での分子内 SF の研究が盛んである。最近では、テトラセンやペンタセンなどのアセン化合物の 2 量体、ペリレンやターリレンなどのリレン化合物の 2 量体が次々に合成され、200% 近いトリプレット量子収率が報告されている。一つのシングレットから二つのトリプレットへ移行するときに、電荷移動状態 (CT) を経るルートと、直接のルートが理論的に提案されているが、両方の実験結果が出ており、議論が続いている。固体中での分子間 SF としては、最近、ターリレン誘導体の微結晶薄膜で 200% 近いトリプレット量子収率が報告されている。クォーターリレンに関しては、まだ SF の報告はない。本研究では、リレン化合物 (nR : $n = 2, 3, 4, \dots$) を完全にフッ素化した PF_nR ($n = 2, 3, 4, \dots$) を合成し、SF の研究に供したい。DFT 計算によると、平面の nR と異なり、 PF_nR はナフタレン環が 25 度ねじれている。このため、 PF_nR の溶解性は向上するものと考えられ、難溶性の nR より取り扱いやすいことが期待される。フッ素化ターリレン (PF_3R , $C_{30}F_{16}$) の LUMO の値は、 C_{60} のそれとほぼ同じであり、十分に電子注入が可能である。これらを n 型半導体として、有機太陽電池の検討を行う。今年度は、ナフタレンモノマーを合成し、ペリレンの完全フッ素化に取り組んでいる。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO and T. SUZUKI, “Perfluorinated and Half-Fluorinated Rubrenes: Synthesis and Crystal Packing Arrangements,” *J. Org. Chem.* **82**, 8111–8116 (2017).

B-7) 学会および社会的活動

その他

出前授業「おもしろい形の分子を作る」岡崎市立東海中学校 (2017).

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B),「チューブ状多環芳香族炭化水素の合成」, 阪元洋一 (2006年–2007年).

C) 研究活動の課題と展望

多大な貢献をしてくれた阪元助教が3月に退職し、グループの再立ち上げが急務となった。幸いなことに、榎山准教授がフッ素化リレン化合物の合成に興味をもってくれ、共同研究を行うこととなった。インターンシップの学生が積極的に取り組んでくれたおかげで、モノマー合成に関する多くの知見が得られた。榎山准教授と科研費や研究費公募に、代表者あるいは分担者として申請している。また、榎山グループが発見した特異な転位反応のメカニズムを、HPC システムズの本田氏と協力して、DFT 計算によって解明することができた。今後とも、榎山グループおよび所外の研究者との共同研究を通じて、グループの再構築に努めていきたいと思う。