

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620019

研究課題名(和文) 高度な分子配列制御を指向した新規歪みフタロシアニンの創製

研究課題名(英文) Creation of novel distorted phthalocyanines towards highly symmetric molecular arrangement

研究代表者

小林 長夫 (Kobayashi, Nagao)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60124575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池や有機半導体デバイスにおいて、ドナー・アクセプター分子を目的に応じた、分子レベルで配列制御することは素子効率向上のために重要である。本研究ではドナー・アクセプターの組み合わせとして有望なフタロシアニンとフラーレンの配列制御を指向して、フラーレンと構造的に親和性の高い歪み構造を有するフタロシアニンの外周部に水素結合や配位結合などの分子間相互作用部位の導入を試みた。いくつかの目的としていた新規歪みフタロシアニンの合成には成功したものの、最終的なフラーレンとの構造体の構築には至っていない。しかしながら本研究で得られた知見は今後につながるものであり、継続して研究を行っていく。

研究成果の概要(英文)：In order to improve a device performance in organic photovoltaics and organic semiconductors, it is important to control an alignment of donor and acceptor molecules on the molecular level. In this research introduction of functional units, which can provide hydrogen bonding and metal coordination, to the periphery of the highly deformed phthalocyanine exhibiting structural affinity to fullerene with the aim of achieving molecular alignment of fullerene and phthalocyanine as a potential donor-acceptor pair. Although some of the novel deformed phthalocyanines were successfully synthesized, construction of molecular assembly of fullerene and phthalocyanine has not been successful. However, based on the obtained knowledge, the research on the control of molecular alignment of fullerene using the highly deformed phthalocyanine and their intermolecular interactions will be continued.

研究分野：有機物理化学・錯体化学

キーワード：フタロシアニン 共役 フラーレン ナノ材料 複合材料・物性

### 1. 研究開始当初の背景

社会的に研究開発が急務である有機薄膜太陽電池や有機分子を用いた半導体素子において、ドナー・アクセプター分子を目的に合わせて分子レベルで最適に配列することが出来れば、素子の効率を最大限に引き上げることが可能である。しかしながらアクセプター分子として汎用性の高いフラレーン類は、その低い溶解性に加えて配列制御が困難であるために、現行の多くの系では PCBM などの置換基を有したフラレーン類縁体が代替的に用いられている。球状のフラレーン分子の認識や会合は環状の  $\pi$  共役分子寡量体で可能であるが、これまでに知られている多くの系ではホスト分子の合成が多段階であり、基礎科学的な研究興味にとどまっている。応用研究を指向する上では、シンプルな単分子ホストを用いた分子配列制御が求められていると言える。

研究代表者らは先行研究において、フラレーンへの電子ドナーとして盛んに研究されているフタロシアニン (Pc) を用いて、共結晶化が可能な分子骨格の探索を行い、Pc の全ての  $\alpha$  位にフェニル置換基を有するサドル状に歪んだ Pc 分子を用いることで、容易に C60 あるいは C70 と 1:1 の共結晶を形成することを見出している。この共結晶では、格子の c 軸方向に沿って Pc とフラレーンが交互に積層した構造をとっており、分子間相互作用は強いと考えられたが、一方で、a, b 軸方向への Pc 分子のパッキングは弱い相互作用で構築されており、分子配列の簡便かつ一義的な制御にはさらなる相互作用部位の導入が必要であった。

### 2. 研究の目的

前述の研究背景に述べたように、フタロシアニン (Pc) とフラレーンのドナー・アクセプターの組み合わせは有機薄膜太陽電池や有機半導体への応用が期待されているが、その効率向上には両分子の配列制御を分子レベルで行うことが究極的には不可欠である。

本研究では先行研究において、研究代表者から見出した歪み Pc を利用したフラレーン分子 (C<sub>60</sub> および C<sub>70</sub>) の配列制御における問題点であった Pc 間の弱い相互作用の改善を指向して、より強固な配位結合あるいは水素結合などの相互作用部位を有する歪み Pc の合成およびその前駆体合成を行い、最終的な半導体特性の評価を指向して、最適な分子系の構築に挑戦する。

### 3. 研究の方法

本研究ではこれまでの研究で得られた Pc 分子からなる波状の二次元  $\pi$  共役面をより強固に構築するために、歪み Pc 分子の外周部に隣接分子との配位結合あるいは超分子相互作用を形成する官能基の導入を試みた。両方の系においてフラレーン分子を鋳型に用いて構造体を構築する。配位結合を用いた場

合には配位高分子空孔へのフラレーン類の吸脱着に挑戦し、また超分子相互作用を用いた場合には、固液界面でのフラレーン類の取込・放出が可能なソフトマテリアルへの展開に挑戦する。まず初年度は各官能基を有する歪み Pc 分子の合成とフラレーン類との共結晶化および液晶やゲルなどのソフトマテリアル化を試み、次年度にその半導体特性など物性測定を行う。

全体としては、Pc を用いたフラレーン分子の配列制御についての基礎科学を網羅的に行い、有機半導体や有機薄膜太陽電池素子開発を指向した基盤の構築に挑戦する。

### 4. 研究成果

研究計画初年度の平成 25 年度は、本研究の基盤となる分子の合成を主に行い、歪み Pc の  $\alpha$  位の置換基をフェニルからピリジル基あるいは *p*-メトキシカルボニルフェニル基に置き換えた分子の合成を試みた。それぞれ前駆体であるフタロニトリルの合成には成功しており (図 1)、各種測定により同定を行ったが、これらのフタロニトリルの反応性が予想よりも低かったために、目的の Pc の合成には至らなかった。

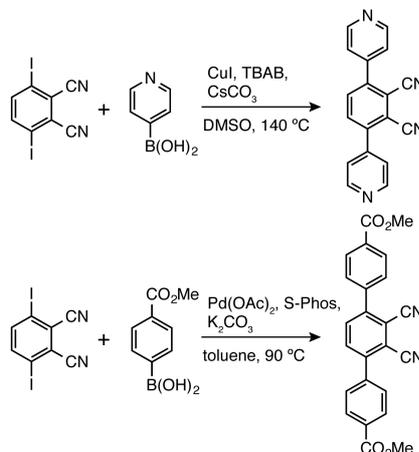


図 1 . 3,6 位置置換フタロニトリルの合成

そこで 8 カ所ある  $\alpha$  位の 4 カ所にピリジル基あるいは *p*-カルボキシフェニル基を有する Pc でも同様の検討を行えると考えて、他のフタロニトリルとの混合縮合により、部分的にこれらの置換基を有する Pc の合成を試み、その生成を質量分析等で確認した (図 2)。

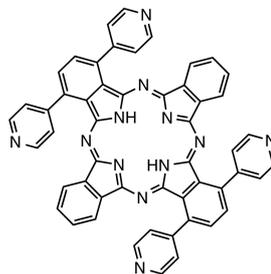


図 2 . 4 ヶ所にピリジル基を有するフタロシアニン

また超分子相互作用を利用した構造体の

構築ではゲル特性を持つ Pc も有用であると考え、ゲル化作用を有する置換基の導入を行うために、軸配位性を有する錯体の合成も併せて行った。中心元素には優れた光学特性を示すリンを導入したところ、Pc の Q 帯吸収が近赤外領域に大きく長波長シフトし、光吸収特性の大きな改善に成功した (図 3)。

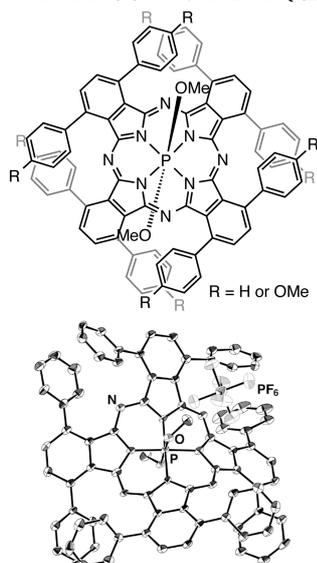


図 3 . 中心にリンを導入した歪みフタロシアニン (上) とその結晶構造 (下)

研究計画 2 年目の平成 26 年度は初年度に合成した 3,6 位にピリジル基あるいはメトキシカルボニルフェニル基を有するフタロニトリル前駆体を用いて Pc 合成を試みたが、鏝型金属イオンにこれらの官能基が配位するためか、フタロシアニン自体の合成が困難であることがわかった。

そこでオクタカルボキシフタロシアニンを用いて、酸無水物とした後にイミド化することで配位部位の導入を試みた。目的のカルボキシフェニル基を有するフタロシアニンの合成に最終的には成功した (図 4)。しかしながら、ここで本研究期間が終了したために、遷移金属イオンを用いた配位高分子化には至っていない。

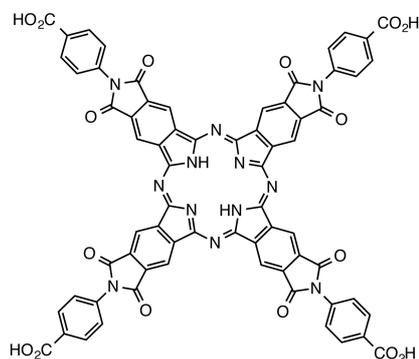


図 4 . 対称的に外部配位部位を有するフタロシアニン

本挑戦的萌芽研究では、新規歪み Pc の前駆体を含めた合成研究を中心に行った。最終

目的であったフラーレンとの集積体の構築には至っていないが、基盤となる研究において、いくつかの成果が得られ、論文発表 11 件、学会発表 5 件 (3 件の招待講演を含む) を行っており、包括的に基礎研究から遂行した結果であると言える。今後、得られた知見を基にさらに多くの金属イオンや水素結合を用いた集合体の形成を継続して行っていく。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 11 件)

T. T. Tasso, T. Furuyama, N. Kobayashi, “Absorption and Electrochemical Properties of Cobalt and Iron Phthalocyanines and Their Quaternized Derivatives: Aggregation Equilibrium and Oxygen Reduction Electrocatalysis”, *Inorg. Chem.* Vol. 52, 2013, 9206-9215.

DOI: 10.1021/ic4002048

K. Oniwa, S. Shimizu, Y. Shiina, T. Fukuda, N. Kobayashi, “A  $\mu$ -Oxo Hetero Dimer of Silicon Phthalocyanine and Naphthalocyanine”, *Chem. Commun.* Vol. 49, 2013, 8341-8343.

DOI: 10.1039/c3cc44490b

S. Shimizu, A. Miura, N. Kobayashi, “Highly Deformed Phthalocyanine as a Suitable Scaffold for Pristine Fullerenes”, *CrystEngComm.* Vol. 15, 2013, 3759-3762.

DOI: 10.1039/c2ce26618k

N. Kobayashi, “Fluorescence Detected Induced Circular Dichroism Observed for Optically Active Binaphthyl-Linked Metal-Free and Zinc Phthalocyanines”, *Macroheterocycles*, Vol. 6, 2013, 134-136.

DOI: 10.6060/mhc130538k

S. Shimizu, Y. Yamazaki, N. Kobayashi, “Tetrathiafulvalene-Annulated Subphthalocyanines”, *Chem. Eur. J.* Vol. 19, 2013, 7324-7327.

DOI: 10.1002/chem.201300709

N. E. Maphahlele, L. L. Roux, C. J. Jafta, L. Cele, M. K. Mathe, T. Nyokong, N. Kobayashi, K. I. Ozoemena, “Carbon Nanotube-Enhanced Photoelectrochemical Properties of Metallo-Octacarboxyphthalocyanines”, *J. Mater. Sci.* Vol. 49, 2014, 340-346.

DOI: 10.1007/s10853-013-7710-1

S. Shimizu, S. Nakano, A. Kojima, N. Kobayashi, “A Core-Expanded Subphthalocyanine Analogue with a Significantly Distorted Conjugated Surface and Unprecedented Properties”, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 53, 2014, 2408-2412.

DOI: 10.1002/anie.201310028

S. Shimizu, S. Hirokawa, N. Kobayashi,

“Unexpected formation of a triphyrin in the reaction of dibromodipyrromethene and N,N-dimethylaminoethanol”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, Vol. 18, 2014, 727-734.

DOI: 10.1142/S1088424614500527

S. Shimizu, Y. Haseba, M. Yamazaki, G. Kumazawa, N. Kobayashi, “Control of Practical Chromophore Symmetry by Positional Isomerism of the Peripheral Substituents”, *Chem. Eur. J.* Vol. 20, 2014, 4822-4828.

DOI: 10.1002/chem.201304043

T. Furuyama, R. Harako, N. Kobayashi, “Structural changes in non-planar octaaryl substituted phthalocyanine phosphorus complexes”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, Vol. 19, 2015, 500-509.

DOI: 10.1142/S1088424615500364

Q. Liu, S. Shimizu, N. Kobayashi, “Cyclophanes Containing Bowl-Shaped Aromatic Chromophores: Three Isomers of anti-[2.2](1,4)Subphthalocyaninophane”, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 54, 2015, 印刷中.

DOI: 10.1002/anie.201411510

〔学会発表〕(計 5 件)

4th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (招待講演), “Synthesis and properties of superazaporphyrins and chiral and/or low-symmetry subphthalocyanines”, N. Kobayashi, 2013 年 05 月 21 日 ~ 2013 年 05 月 25 日, Toronto (Canada)

15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15) (招待講演), “Synthesis and Properties of Superazaporphyrins and Chiral and/or Low-Symmetry Subphthalocyanines”, N. Kobayashi, 2013 年 07 月 28 日 ~ 2013 年 08 月 02 日, 台北 (台湾)

International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, “Control of Alignment of Fullerene Molecules Using Highly Deformed Phthalocyanines”, A. Miura, S. Shimizu, N. Kobayashi, 2013 年 09 月 28 日 ~ 2013 年 09 月 30 日, 仙台(宮城県)

The 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (招待講演), “A Casual Encounter with Phthalocyanines and the 40-Year Relationship which Followed”, N. Kobayashi, 2014 年 06 月 22 日 ~ 2014 年 06 月 27 日, Istanbul (Turkey)

The 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, “Synthesis of Highly Deformed  $\alpha$ -Octaaryl Phthalocyanine Phosphorous(V)

Complexes”, R. Harako, T. Furuyama, N. Kobayashi, 2014 年 06 月 22 日 ~ 2014 年 06 月 27 日, Istanbul (Turkey)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

<http://kinou.chem.tohoku.ac.jp/KobayashiLabHP/Home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 長夫 (KOBAYASHI Nagao)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 : 6 0 1 2 4 5 7 5

(2) 研究分担者

清水 宗治 (SHIMIZU Soji)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 7 0 4 3 1 4 9 2

(平成 25 年度のみ)

(3) 連携研究者

該当無し