

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620039

研究課題名(和文)  $\mu\text{m}$ オーダー超のアザポルフィリンワイヤ・シートの革新的構築法と電子材料への応用

研究課題名(英文) Evolutional construction procedures for azaporphyrin nanowire and nanosheet exceeding the micrometer order in size

研究代表者

坂本 良太 (Sakamoto, Ryota)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：80453843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年の分子エレクトロニクスの隆盛とともに、ポルフィリン類は、共役系電子材料としての利用が脚光を浴びている。その究極目標はポルフィリノイドを主鎖に組み込んだ、共役一次元ワイヤ・本・共役二次元シート1枚を分子電線・半導体材料などとして利用することであるが、現状のワイヤ・シートは、この種の応用展開が非現実的なほど短小・狭小である。本研究では斬新な手法による、 $\mu\text{m}$ オーダーに達する長大・広大な共役アザポルフィリンワイヤ・シートの構築に挑戦した。研究期間内には、本研究の基盤となるジピリンナノワイヤ・ナノシートの合成法の確立と、機能創出を達成した。

研究成果の概要(英文)：Porphyrinoids have collected recent attention as pi-conjugated electronic materials with the dawn of molecular electronics. Their ultimate goal lies in fabricating single porphyrinic wires and sheets, which are used as molecular wiring and semiconducting materials. However, porphyrinic wires and sheets are still too short and small for the purpose. Herein, the author aim at fabricating pi-conjugated azaporphyrin wires and sheets by means of novel processes. During the research period, the author established fabrication procedures for dipyrin nanowires and nanosheets, which are the basic substances for this research. The dipyrin nanowires and nanosheets also show photofunctionalities.

研究分野：ナノ科学

キーワード：ナノワイヤ ナノシート ジピリン 光電変換 発光

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリン類は光機能性分子・触媒活性分子としての追究が数多くなされてきたが、近年の分子エレクトロニクスの隆盛とともに、 $\pi$ 共役系電子材料としての利用が脚光を浴びている。単一の分子ではこの種の用途に不適であり、制御されたポルフィリン集合体形成が重視される。例えば $\pi$ スタックしたポルフィリノイド固体は有機半導体として利用される。今後の分子エレクトロニクスの更なる発展は、より精密なポルフィリノイド集合体を電子材料として要求すると予測される。その究極目標はポルフィリノイドを主鎖に組み込んだ $\pi$ 共役一次元ワイヤ1本・ $\pi$ 共役二次元シート1枚をそれぞれ分子電線および半導体活物質層として利用することであるが、現状のワイヤ・シートは、この種の応用展開が非現実的なほど短小・狭小である。

2. 研究の目的

本研究では斬新な手法による、 $\mu\text{m}$ オーダーに達する長大・広大な $\pi$ 共役アザポルフィリンワイヤ・シートの構築に挑戦した。得られたナノワイヤ・ナノシートは優れた特性を示すナノ電子材料となりうる。

3. 研究の方法

申請者はジピリン配位子と金属イオンから $\mu\text{m}$ オーダーのジピリン金属錯体ワイヤ・シートを液液界面または気液界面錯形成法により構築するオリジナル手法を確立しつつある。この技術とジピリン金属錯体のアザポルフィリンへの定量的な変換反応を融合することで上記目的を達成する。本研究ではまずジピリン金属錯体ワイヤ・シートの構築法の完成とその物性評価を行い、ついでアザポルフィリンナノワイヤ・ナノシートのへの変換に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) ジピリンナノワイヤの合成法の確立  
表題のナノ物質は本研究の基盤となるもの

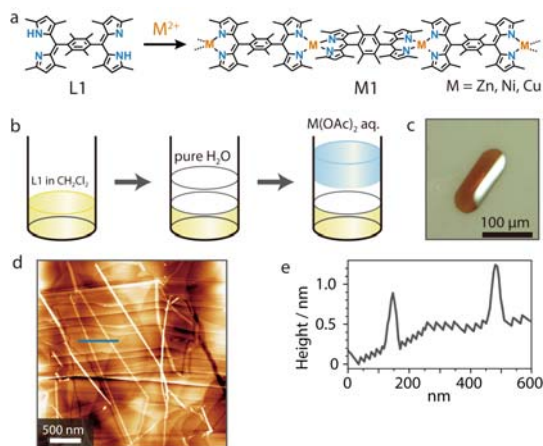


図1 (a) ジピリン金属錯体ワイヤの構造. (b) 液液界面合成法. (c) 単結晶写真. (d) 剥離されたワイヤのAFM像. (e) AFM像の青線部位の高さプロファイル. ワイヤの高さは約0.7 nm.

である。本ワイヤは架橋ジピリン配位子をジクロロメタンに、金属(II)酢酸塩を水にそれぞれ溶解させ、両者を積層する液液界面合成法により合成される(図1b)。「液液界面」において錯形成と金属錯体ワイヤの整列が促進され、構造解析可能な一次元ワイヤの単結晶を得た(図1c)。この単結晶をジクロロメタン中で超音波し、分散液をHOPG基板にキャストすることで剥離したワイヤ1本1本がAFMにて観測された(図1d, e)。またカーボンナノチューブ(CNT)にこの錯体ワイヤを巻き付けた複合材料が熱電変換素子の活物質として、 $\text{SnO}_2$ 半導体透明電極にキャストしたワイヤが光電変換系のフォトアノードとして機能することを見出した。

(2) ジピリンナノシートの合成法の確立  
「気液界面」「液液界面」がジピリンナノシート(図2a)合成に有効な反応空間であることを見出した。液液界面合成法、すなわち水相に酢酸亜鉛を、有機相に三叉ジピリン有機配位子を溶解させ、両者を積層することで液液界面にて自発的な錯形成反応が進行し、厚さ6-800 nm(ジピリン配位子濃度により制御可)の大面积ナノシート積層体が形成される(図2b)。一方で気液界面合成法では、酢酸亜鉛水溶液の表面にジピリン有機配位子溶液を微量( $\sim 5 \mu\text{L}$ )散布する(図2c)。酢酸エチルが揮散し気液界面で二次元ネットワーク化が起こり、単原子層(厚さ1.2 nm)としては広大なドメインサイズを有するナノシートが得られる。いずれの手法も特殊な設備を必要とせず、室温・大気下で行うことができ、コスト・プロセス面

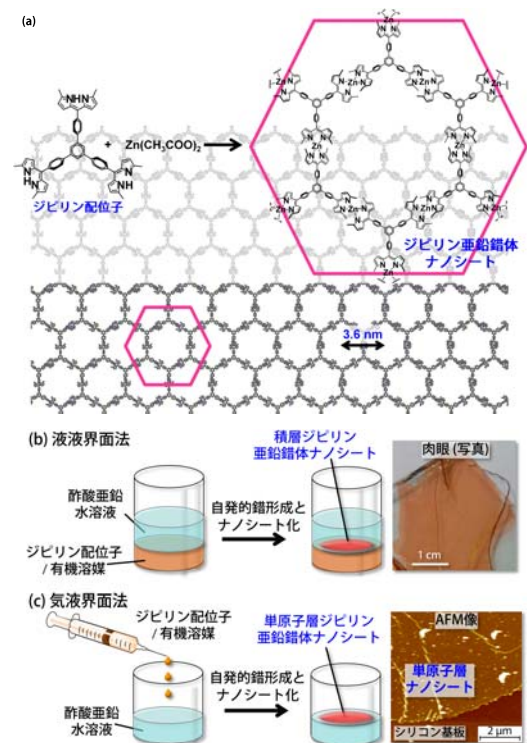


図2 (a) ジピリン亜鉛錯体ナノシートの組成と構造. (b) 液液界面合成法とナノシート積層体の写真. (c) 気液界面合成法と単原子層ナノシートのAFM像.

での利点も存在する。ジピリンナノシートを透明半導体電極 (SnO<sub>2</sub>) に吸着させた光負極に対して、ジピリン金属錯体の吸収に対応する可視光 (500 nm) を照射したところ、光電流が繰り返し観測された。光電流は色素増感太陽電池の負極と同等のメカニズムで得られる。

(3) ジピリンナノワイヤ・ナノシートのアザポルフィリンワイヤ・シートへの変換  $\alpha$  位にブロモ基を有するジピリンナノワイヤの合成に成功した。しかしながら溶媒との親和性・分散性に乏しく、その後のアザポルフィリンへの変換反応を試したものの、反応生成物の同定には至らなかった。 $\alpha$  位にブロモ基を有するジピリンナノシートの合成については、対応するブロモ化ジピリン配位子の合成に難航し、ナノシートの合成には到達できなかった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

① Ryota Sakamoto “Bottom-up Creation of Functional Low-Dimensional Materials Based on Metal Complexes” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 272-278. (査読有) doi: 10.1246/bcsj.20160304

② Ryota Sakamoto, Toshiki Yagi, Ken Hoshiko, Shinpei Kusaka, Ryota Matsuoka, Hiroaki Maeda, Zheng Liu, Qian Liu, Wai-Yeung Wong, Hiroshi Nishihara “Photofunctionality in Porphyrin-Hybridized

Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex Micro- and Nanosheets” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3526-3530. (査読有) doi: 10.1002/anie.201611785

③ Ryota Sakamoto, Kenji Takada, Tigmansu Pal, Hiroaki Maeda, Tetsuya Kambe, Hiroshi Nishihara “Coordination nanosheets: strategies, structures and functions” *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5781-5801. (査読有) doi: 10.1039/C7CC00810D

④ Ryota Sakamoto, Kenji Takada, Xinsen Sun, Tigmansu Pal, Takamasa Tsukamoto, Eunice Jia Han Phua, Amalia Rapakousiou, Ken Hoshiko, Hiroshi Nishihara “The coordination nanosheet (CONASH)” *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *320-321*, 118-128. (査読有) doi: 10.1016/j.ccr.2015.12.001

⑤ Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Ryota Sakamoto, Mizuho Tsuchiya, Ken Hoshiko, Yoshiyuki Nonoguchi, Eiji Nishibori, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Nishihara “Bis(dipyrrinato)metal(II) coordination polymers: crystallization, exfoliation into single wires, and electric conversion ability” *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2853 - 2858. (査読有) doi: 10.1039/C5SC00273G

⑥ Ryota Sakamoto, Ken Hoshiko, Qian Liu, Toshiki Yagi, Tatsuhiro Nagayama, Shinpei Kusaka, Mizuho Tsuchiya, Yasutaka Kitagawa, Wai-Yeung Wong, Hiroshi Nishihara “A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheet” *Nature Commun.* **2015**, *6*, 6713. (査読有) doi: 10.1038/ncomms7713

⑦ Ryota Sakamoto, Toshiki Iwashima, Mizuho Tsuchiya, Ryojun Toyoda, Ryota Matsuoka, Julius F. Kögel, Shinpei Kusaka, Ken Hoshiko, Toshiki Yagi, Tatsuhiro Nagayama, Hiroshi Nishihara “New aspects in bis and tris(dipyrrinato)metal complexes: bright luminescence, self-assembled nanoarchitectures, and materials applications” *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15357-15371. (査読有) doi: 10.1039/C5TA02040A

⑧ Ryota Sakamoto, Kuo-Hui Wu, Ryota Matsuoka, Hiroaki Maeda, Hiroshi Nishihara “ $\pi$ -Conjugated bis(terpyridine)metal complex molecular wires” *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7698-7714. (査読有) doi: 10.1039/C5CS00081E

⑨ Ryota Sakamoto, Suzaliza Mustafar, Hiroshi Nishihara “Meso-*N*-arylamino- and *N,N*-diarylamino porphyrinoids: Syntheses, Properties, and Applications” *J. Porphyr. Phthalocya.* **2015**, *19*, 21-31. (査読有) doi: 10.1142/S1088424615500091

[学会発表] (計 2 件)

① Ryota Sakamoto “New Aspects in Dipyrrin-Metal Complexes: From Molecular Science to Low-Dimensional Molecular Assemblies”

International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, Kuching (Malaysia), August 16, 2016. (基調講演)

② Ryota Sakamoto “Functional “bottom-up” metal complex nanosheets” International Conference on Small Science (ICSS 2015), Phuket (Thailand), November 7, 2015.

[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：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/sakamoto.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

坂本 良太 (SAKAMOTO RYOTA)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：80453843