

自己評価報告書

平成23年4月1日現在

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20108009

研究課題名（和文） 自己集合性ポルフィリンによる高次 π 空間の創出と機能性 π 複合体の構築研究課題名（英文） Creation of π -Space and Functional π -Complexes through the Self-Assembly of Porphyrin Compounds

研究代表者

谷 文都 (TANI FUMITO)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：80281195

研究分野：有機化学

キーワード：ポルフィリン、フラレン、超分子、自己集合、 π 電子系、光誘起電子移動、電荷移動、光電変換

1. 研究計画の概要

自己集合性のポルフィリンが与える π 空間にフラレンなどの π 系分子を包接・配列させることによって、新規の機能性 π 複合体を構築することを目的とする。特に、ポルフィリンがドナー、フラレンがアクセプターとなる光誘起電荷分離状態は、長寿命を有することが知られており、ポルフィリン・フラレンの π 複合体を高次 π 空間中で配列させることによって、前例を凌駕する高い効率の光電変換機能の実現が期待される。

具体的な研究項目を以下に列挙する。

- (1) 新規自己集合性ポルフィリン二量体の合成
- (2) 自己集合性ポルフィリン二量体へのフラレン包接挙動の解析と複合体の構造解析
- (3) ポルフィリン二量体—フラレンの π 複合体の光化学ダイナミクス、電荷移動プロセス、光電変換特性の解析

2. 研究の進捗状況

ピリジル基を導入した環状ポルフィリン二量体 (Cyclic Porphyrin Dimer: CPD) について、ニッケル錯体 ($\text{Ni}_2\text{-CPD}_{\text{py}}$) とフリーベース体 ($\text{H}_4\text{-CPD}_{\text{py}}$) の場合の C_{60} の包接挙動と π 複合体の光・電子物性の比較を行った。 $\text{Ni}_2\text{-CPD}_{\text{py}}$ と C_{60} からなる包接錯体 ($\text{C}_{60}\text{C}\text{Ni}_2\text{-CPD}_{\text{py}}$) の結晶構造では、環状ポルフィリン二量体によって形成されたチューブ状構造が確認され、その内部に C_{60} が直線的に配列されていた。フェムト秒レーザーフラッシュフォトリスの結果から、 $\text{C}_{60}\text{C}\text{Ni}_2\text{-CPD}_{\text{py}}$ の結晶は 410 nm での励起によって、三重項励起錯体 $^3\{\text{Ni}_2\text{-CPD}_{\text{py}}\cdots\text{C}_{60}\}^*$ を生成することがわかつ

た。この結晶は、時間分解吸収マイクロ波伝導度測定法により、 C_{60} の一次元配列 (b 軸) に沿って、有機化合物の結晶としては非常に高い電子移動度 ($\Sigma\mu = 7.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示すことが明らかになった。

さらに、 $\text{H}_4\text{-CPD}_{\text{py}}$ と C_{60} からなる包接錯体 ($\text{C}_{60}\text{C}\text{H}_4\text{-CPD}_{\text{py}}$) の結晶構造では、ポルフィリンのナノチューブは形成されなかったが、 b 軸に沿って C_{60} がお互いにファンデルワールス接触しながら (隣接 C_{60} 中心間距離 10.0 Å)、ジグザグに配列していた。 $\text{C}_{60}\text{CH}_4\text{-CPD}_{\text{py}}$ の結晶では、420 nm での励起により、1070 nm に C_{60} のアニオンラジカルに帰属されるピークが確認でき、ポルフィリンから C_{60} への光誘起電子移動が起きて、電荷分離状態が生成していることが分かり、また、 C_{60} のジグザグ配列方向 (b 軸) に沿って、比較的高い電荷移動度 ($\Sigma\mu = 1.3\text{-}1.6 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示すことも明らかになった。

$\text{C}_{60}\text{CNi}_2\text{-CPD}_{\text{py}}$ および $\text{C}_{60}\text{CH}_4\text{-CPD}_{\text{py}}$ を透明電極上に電気泳動法で固定化し、色素増感型の有機太陽電池を作製して、その光電変換特性を測定した。二つの包接錯体を比較すると、 $\text{C}_{60}\text{CH}_4\text{-CPD}_{\text{py}}$ (IPCE_{max}=17%) の方が4倍程度効率が高く、また、700-800 nm の長波長側領域でも、光電変換活性を示すことがわかった。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

当初の計画に含まれていた、ポルフィリン—フラレンの π 複合体の超分子構造、光化学ダイナミクス、電荷移動プロセス、光電変換特性の解析などに成功し、かなり優れた物性

を示すことが明らかになった。

ただし、ポルフィリン二量体の構造および光電変換デバイスの作製については、まだ進歩の余地が多く残されており、今後の検討課題である。

4. 今後の研究の推進方策

上記の検討課題を考慮し、以下の方策を進める予定である。

(1) フラーレン C₆₀ や C₇₀ の包接を安定化させるべく、二つのポルフィリン間の距離を伸長した新規のポルフィリン二量体の合成を行う。光エネルギー利用効率の向上を目指して、長波長側の吸収強度を高めたπ電子系拡張型新規のポルフィリン二量体の合成を行う。

(2) π複合体の結晶構造に見られるような秩序性高い配列を持つ修飾電極を作製し、その光電変換デバイスとしての特性解析を行う。

5. 代表的な研究成果

(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 5 件) すべて査読あり

1. H. Nobukuni, Y. Shimazaki, H. Uno, Y. Naruta, K. Ohkubo, T. Kojima, S. Fukuzumi, S. Seki, H. Sakai, T. Hasobe, F. Tani, Supramolecular Structures and Photoelectronic Properties of the Inclusion Complex of a Cyclic Free-Base Porphyrin Dimer and C₆₀, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 11611-11623.
2. M. Ishida, S. Karasawa, H. Uno, F. Tani, Y. Naruta, Protonation-Induced Formation of a Stable Singlet Biradicaloid Derived from a Modified Sapphyrin Analogue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *50*, 5906-5909.
3. M. Ishida, Y. Naruta, F. Tani, Copper(II) and Nickel(II) Hexafluorophosphate Complexes Derived from a Monoanionic Porphyrin Analogue: Solvato- and Thermochromism of the Ni Complexes by Spin Interconversion, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2651-2659.
4. M. Ishida, Y. Naruta, F. Tani, A Novel Porphyrin-related Macrocyclic with an Embedded 1,10-Phenanthroline Moiety as a Fluorescent Mg (II) Ion Sensor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 91-94.
5. H. Nobukuni, F. Tani, Y. Shimazaki, Y. Naruta, K. Ohkubo, T. Nakanishi, T. Kojima, S. Fukuzumi, S. Seki, Anisotropic High Electron Mobility and Photodynamics of a Self-Assembled Porphyrin Nanotube Including

C₆₀ Molecules, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 19694-19699.

[学会発表] (計 5 件)

1. F. Tani, Supramolecular Structures and Photoelectronic Properties of Inclusion Complexes of Self-Assembling Cyclic Porphyrin Dimers and Fullerene C₆₀, The 5th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, October 18-19, **2010**, Taipei, Taiwan. (招待講演)
2. F. Tani, H. Nobukuni, 以下 8 名, Supramolecular Structures and Photoelectronic Properties of Inclusion Complexes of Self-Assembling Cyclic Porphyrin Dimers and Fullerenes, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, July 4-9, **2010**, Kyoto, Japan.
3. H. Nobukuni, F. Tani, 以下 10 名, Supramolecular Structures and Photoelectronic Properties of Cyclic Porphyrin Dimers Including Fullerene Derivatives, 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, July 4-9, **2010**, New Mexico, USA.
4. F. Tani, H. Nobukuni, 以下 8 名, Supramolecular Structures and Photoelectrochemical Properties of Self-Assembled Porphyrin Nanotubes Including Fullerenes, 217th Electrochemical Society Meeting, April 25-30, **2010**, Vancouver, Canada.
5. F. Tani, A Self-Assembled Nanotube of Cyclic Porphyrin Dimers and Its Inclusion of C₆₀ in a Linear Arrangement Affording Supramolecular Peapod, The 4th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, August 17-19, **2009**, Fukuoka, Japan. (招待講演)