

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月7日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20108010

研究課題名（和文）

高次 π 空間の構造と電子移動機能

研究課題名（英文）

Electron transfer properties and structure of highly elaborated π -space

研究代表者

福住 俊一（FUKUZUMI SHUNICHI）

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：40144430

研究成果の概要（和文）：広い π 共役系を持つカップ積層型ナノカーボン、フラーレン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体の電子移動特性や化学反応特性を明らかにした。さらにそれらを複合化させることにより、高次 π 空間構造を構築し、有機太陽電池へと応用し、光電流発生における IPCE 値が 77% の高い値を示す系を構築した。さらには、長寿命電荷分離系を構築し、光スイッチングデバイスの作成にも成功した。

研究成果の概要（英文）：Electron transfer properties and chemical reactivity of various types of π -conjugated compounds such as cup-stacked nano-sized carbon, fullerene, phthalocyanine and porphyrin derivatives have been clarified. Organic photovoltaics and a photo-switching device have been successfully constructed by elaboration of these π -conjugated compounds.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2010年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2011年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2012年度	12,700,000	3,810,000	16,510,000
総計	68,400,000	20,520,000	88,920,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：（1）基礎化学・物理化学、（2）複合化学・機能物質化学

キーワード： π 電子、 π 曲面、 π 空間、拡張 π 電子系、拡張 π 平面

1. 研究開始当初の背景

π 電子系分子はフラーレン、ナノチューブの発見以来、電子機能材料への応用用途が飛躍的に増大している。しかし、応用に関してはまだ既知の π 化合物の利用が大部分であり、機能開拓と連携した π 電子系分子の開発はまだ始まったばかりと言える。応募者らの研究グループは2次元および3次元 π 電子化合物の電子移動を精密に制御する分子設計・合成・機能解析について膨大な知識とノウハウ

を蓄積してきた。特に緻密に設計された π 化合物を連結した光合成モデルでは電荷分離寿命の世界記録を次々と更新してきた。その際、新たな3次元 π 電子系の開発を行う過程で、 π - π 相互作用を利用すると、容易に π 電子系を複合化して新たに高次 π 空間を創製できることを着想するに至った。例えば、ポルフィリンに歪みを導入することにより、 π - π 相互作用を介して、ナノサイズのほぼ直交するチャンネルが三次元的に形成される。

この「ポルフィリンナノチャンネル」では、ゲスト分子の電子的性質とサイズ、形状が認識され、その内空間への分子包接が行われる。特に、ゲスト分子としては電子供与性分子のみが包接され、プロトン化ポルフィリンとの超分子形成により、ドナー・アクセプター複合結晶を形成することを見いだした(下図)。このような π 電子系の複合化は、他にも様々な組み合わせが可能であり、新たな高次 π 空間の創製及びその機能性材料としての応用展開には大きな可能性がある。

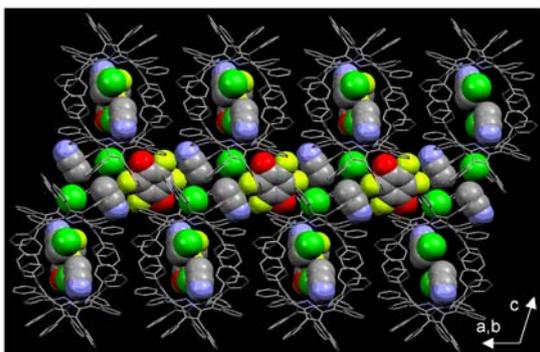


図1. ゲスト分子として電子供与性分子を取り込んだ「ポルフィリンナノチャンネル」の結晶構造

2. 研究の目的

ポルフィリンを集合化した3次元 π 空間として、ポルフィリンデンドリマー、ポルフィリン修飾金属ナノクラスターのみならず、ポルフィリンに歪みを導入することによりナノチューブ、ポルフィリンリング、ポルフィリンボールを創製する。またナノカーボン材料として、フラーレン、カーボンナノチューブの機能化を図るとともに、カップ型ナノカーボン分子などの新規 π 電子系の機能化も推進する。さらに3次元ポルフィリン π 電子系と3次元ナノカーボン系を π - π 相互作用により高次に複合化させる。この組み合わせは多彩なものとなり、その全く新しい高次 π 空間を利用して、有機太陽電池や光スイッチングデバイスをはじめとする新規電子機能性材料開発に向けた応用展開を積極的に行う。

3. 研究の方法

以下の2つの項目について研究を行った。

- (1) 新規 π 化合物の合成と新規 π 化合物の超分子化による高次 π 空間の創発ならびに電子移動特性の解明
- (2) 太陽電池等新規電子機能性材料をはじめとする機能性材料への応用展開

4. 研究成果

(1) π ドナーと π アクセプターからなる超分子電子移動錯体の結晶構造を明らかにした。この超分子系では、適当なカチオンまたはア

ニオンと相互作用させることにより、超分子における電子移動の方向をスイッチできることを初めて見出し、その結果は *Science* 誌に掲載された。

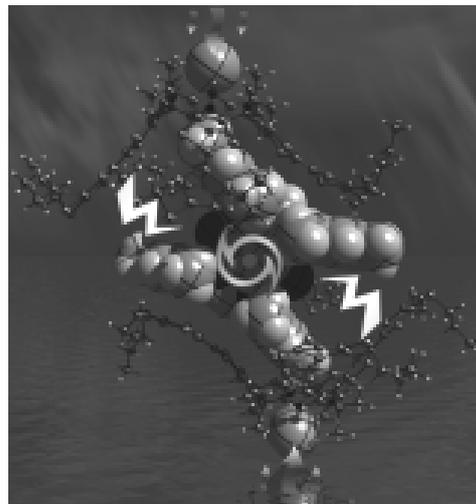


図2. 超分子 π 錯体の電子移動スイッチ制御に初めて成功 (*Science*, 2010, 329, 1324.)

また、リチウムイオン内包フラーレンとポルフィリノイドの超分子錯体の光誘起電荷分離についても研究を行った。効率的な電子移動を行うには連結分子の合成や超分子形成などを行い、ドナーとアクセプターをそれぞれ適切な位置に配置しなければならない。超分子の場合では煩雑な合成操作は必要なく、非極性溶媒中では安定に存在することができる。一方、長い電荷分離寿命を得ることができるのは極性溶媒中であり、溶媒の選択が非常に重要である。本研究では、まず、 $\text{Li}^+@C_{60}$ が非常に優れた電子アクセプター性を有することを見いだした。次に、電子アクセプターとしてカチオンである $\text{Li}^+@C_{60}$ を、電子ドナーとしてアニオン性ポルフィリンであるテトラフェニルポルフィリンテトラスルホン酸塩を組合せることにより、イオン間相互作用および π - π 相互作用によって極性溶媒中でも安定な超分子が形成されることを見いだした。その錯形成定数は配位性溶媒であるベンゾニトリル中においても $3.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ と大きい値を示した。ポルフィリンから $\text{Li}^+@C_{60}$ への超分子内光誘起電荷分離はナノ秒レーザー測定によって観測し、その電荷分離寿命は非共有結合のモノマーポルフィリン/フラーレン超分子系では最長寿命となる $310 \mu\text{s}$ を得ることができた。電子ドナーとして亜鉛クロリンを用いた場合の電荷分離寿命は $170 \mu\text{s}$ 、サイクリックポルフィリン二量体を用いた場合は $670 \mu\text{s}$ となり、安定な電荷分離状態を得ることができた。さらに、

$\text{Li}^+@C_{60}/\text{ZnTPPS}^{4-}$ 超分子を用いた色素増感型太陽電池を作製し、光電変換特性を評価した結果、77%の ICPE 値が観測され、非常に高い性能を有していることが分かった。

さらに、フラーレン誘導体化合物の単結晶試料を合成し、各結晶方位での電気伝導度を調べたところ、最大で7倍もの高い異方性を示すことがわかった。単結晶 X 線結晶構造解析の結果と合わせてフラーレン結晶を用いて高い導電性を得るために必要な条件を明らかとすることができた(*Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11213)。これは、フラーレン誘導体を電極とする高効率な太陽電池を作成するために重要な知見である。

(2) 有機太陽電池の構築は以下の手順で行った。ナトリウムナフタレニドによって還元したカップ型ナノカーボンと4-ヨードアニリンを DMF 中、30 °C で反応させることで、アニリン基を修飾したカップ型ナノカーボンを得た。次に、テトラキスカルボキシフェニルポルフィリンの末端カルボン酸を塩化チオニルで処理後、アニリン修飾したカップ型ナノカーボンおよびオクタデシルアミンと反応させ、目的のポルフィリン修飾カップ型ナノカーボン $[\text{CNC}-(\text{H}_2\text{P})_n]$ を得た。 $\text{CNC}-(\text{H}_2\text{P})_n$ の DMF 懸濁液を光照射してポルフィリン部位を励起すると、分子内光誘起電子移動により電荷分離状態が生成し、470 nm および 620-800 nm 付近にポルフィリンラジカルカチオンに由来する過渡吸収スペクトルが観測された。470 nm の過渡吸収の減衰から求めた電荷分離寿命は 0.64 ± 0.01 ms であり、非常に長寿命であることがわかった。電極として $\text{OTE}/\text{SnO}_2/\text{CNC}-(\text{H}_2\text{P})_n$ を用いた場合、光電流発生における IPCE 値はバイアス電圧下で最大 11.0% となった。

ポルフィリンナノチャンネル(PNC)には有機伝導体の材料としてよく用いられる優れた電子供与性を示すテトラチアフルバレン(TTF)をゲスト分子として取り込むことができた(PNC-TTF)。PNC-TTF 結晶に、2端子法で端子付けし、伝導度測定を行った結果、電気伝導度には、PNC-TTF 結晶の方向依存性があり、 π - π 相互作用が存在する c 軸方向と c 軸に垂直な方向とでは c 軸方向に約10倍大きい伝導性が見られた。また、PNC-TTF を用いた太陽電池の IPCE 特性を検討した結果、IPCE 値は 460nm で最大となり、10.1% となった。IPCE スペクトルは吸収スペクトルと良い一致を示した。

さらに、新しく開発した長寿命電荷分離分子を用いた光スイッチデバイスの作成に成功している (*Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 95, 252901/1)。また、ポルフィリン二量体の簡便な合成法の開発にも成功している。本研究を

継続することにより、これまでに開発した π 電子系化合物を用いて画期的なデバイス開発に繋がることを期待できる。

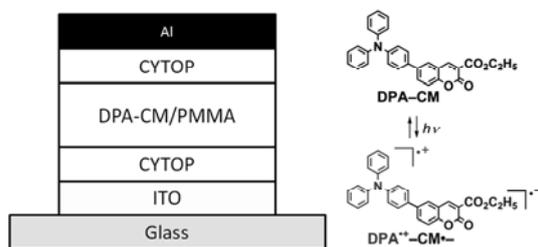


図3. 長寿命電荷分離分子 (DPA-CM) を利用した光スイッチデバイスの構造

サドル型のひずみを持つフタロシアニンにおいてメソ位がプロトン化されることによりその酸化還元挙動が変化することを見出した(*Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 728)。このフタロシアニンのメソ位プロトン化による酸化還元電位の正側シフトは、過酸化水素還元のための電極触媒としての機能を向上させ、過酸化水素燃料電池の性能を大幅に向上させることがわかった。

この他にも、バナジルポルフィリン錯体をビルディングブロックとして剛直な一次元細孔構造を持つ配位性高分子の合成を行った。この配位性高分子への 77 K での窒素吸着測定を行ったところ、非常に強く窒素が結合し、室温まで昇温しても窒素分子が外れないことを単結晶 X 線構造解析の結果から明らかとした。今後、新規 π 化合物の新たな気体吸蔵材料への応用展開が期待できる (*Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12826)。

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 262 件)

- ① Masatoshi Ishida, Soo-Jin Kim, Christian Preihs, Kei Ohkubo, Jong Min Lim, Byung Sun Lee, Jung Su Park, Vincent M. Lynch, Vladimir V. Roznyatovskiy, Tridib Sarma, Pradeepta K. Panda, Chang-Hee Lee, Shunichi Fukuzumi, Dongho Kim, Jonathan L. Sessler, Protonation-coupled redox reactions in planar antiaromatic *meso*-pentafluorophenyl-substituted *o*-phenylene-bridged annulated rosarins, *Nature Chemistry*, 査読有, 5, (2013), 15-20
- ② Tetsuro Murahashi, Katsunori Shirato, Azusa Fukushima, Kohei Takase, Tomoyoshi Suenobu, Shunichi Fukuzumi, Sensusuke Ogoshi, Hideo Kurosawa, Redox-induced reversible metal assembly through translocation and reversible

ligand coupling in tetranuclear metal sandwich frameworks, *Nature Chemistry*, 査読有, 4, (2012), 52-58

③ Shunichi Fukuzumi, Takashi Kishi, Hiroaki Kotani, Yong-Min Lee, Wonwoo Nam, Highly efficient photocatalytic oxygenation reactions using water as an oxygen source, *Nature Chemistry*, 査読有, 3, (2011), 38-41

④ Shunichi Fukuzumi, Yuma Morimoto, Hiroaki Kotani, Panče Naumov, Yong-Min Lee, Wonwoo Nam, Crystal structure of a metal ion-bound oxoiron(IV) complex and implications for biological electron transfer, *Nature Chemistry*, 査読有, 2, (2010), 756-759

⑤ Jung Su Park, Elizabeth Kamas, Kei Ohkubo, Ping Chen, Karl M. Kadish, Shunichi Fukuzumi, Christopher Bielski, Todd W. Hudnall, Vincent M. Lynch, and Jonathan L. Sessler, Ion-Mediated Electron Transfer in a Supramolecular Donor-Acceptor Ensemble, *Science*, 査読有, 329, (2010), 1324-1327

[学会発表] (計 282 件)

① 福住俊一, Photocatalytic Hydrogen Production and CO₂ Fixation with Hydrogen, Eurasia 12 conference on chemical sciences, 2012.4.18, Corfu (ギリシャ)

② 福住俊一, Artificial Photosynthesis for Sustainable Fuel Production, 221st ECS Meeting, 2012.5.7, シアトル (米国)

③ 福住俊一, Photocatalytic Production of Hydrogen Peroxide and Its Fuel Cells, GRC on Inorganic Reaction Mechanisms in 2013, 2013.3.5, ヒューストン (米国)

[図書] (計 11 件)

① 福住俊一編, 朝倉書店, 生命環境化学入門, (2011), 1-13, 69-96

② Shunichi Fukuzumi, World Science, "HANDBOOK OF CARBON NANO MATERIALS, Vol. 2: Electron Transfer and Application", (2011), 519-543

③ Shunichi Fukuzumi, Hiroaki Kotani, RSC Publishing, "Proton-Coupled Electron Transfer, A Carrefour of Chemical Reactivity Traditions", (2013), 89-125

[産業財産権]

○出願状況 (計 8 件)

① 名称: 過酸化水素製造方法、過酸化水素製造用キットおよび燃料電池
発明者: 福住俊一、末延知義、加藤慧、洪達超

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号: 2011-141280

出願年月日: 2011年6月25日

国内外の別: 国内

② 名称: 芳香族化合物の酸化反応生成物の製造方法

発明者: 大久保敬、福住俊一、水島健太郎

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号: 2009-213811

出願年月日: 2009年9月15日

国内外の別: 国内

③ 名称: 光照射によって誘電率が変化する膜およびそれを用いた電子デバイス

発明者: 福住俊一、大久保敬、村上元信、村田英幸、酒井平祐

権利者: 大阪大学、北陸先端科学技術大学院大学

種類: 特許

番号: 2009-205923

出願年月日: 2009年9月7日

国内外の別: 国内

④ 名称: カップ型ナノカーボンの製造方法およびカップ型ナノカーボン

発明者: 福住俊一、齊藤健二、末延知義

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号: 2008-256900

出願年月日: 2008年10月1日

国内外の別: 国内

⑤ 名称: 新規 9-置換アクリジニウム誘導体、および 9-置換アクリジニウム誘導体を用いた芳香族アルデヒドと過酸化水素の同時製造方法

発明者: 大久保敬

権利者: 東京化成工業株式会社

種類: 特許

番号: 2008-255128

出願年月日: 2008年9月3日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

http://www.pi-space.jp/research_area/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福住 俊一 (FUKUZUMI SHUNICHI)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号: 40144430

(2) 研究分担者

小島 隆彦 (KOJIMA TAKAHIKO)

筑波大学・数理物質科学研究科・教授

研究者番号: 20264012