

自己評価報告書

平成 23 年 5 月 6 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） Highly Elaborated π -Space Structure and Electron Transfer Function

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

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学、複合化学・機能物質化学

キーワード：電子移動、 π 電子、機能性材料、超分子化学、ポリフィリン

1. 研究計画の概要

本研究は新しい π 化合物の創製、その高次 π 空間の構築、さらにデバイスへの応用展開を行うことを目的とする。特に「歪んだ π 電子系 π - π 相互作用」を利用して様々な形状の π 空間を創製する。まずは、ひずみを持たせたポルフィリン錯体をはじめ、種々の π 化合物を超分子化することで高次 π 空間の創出を行う。さらにこれらの高性能高次 π 空間超分子を利用したデバイス化を進める。デバイス作成の際には、これらの高次 π 空間の特徴を生かしながらデバイス化するのに適した性状とするため、ヘテロポリ酸やナノ微粒子との複合化が必要であり、その手法についても検討する。これらの超分子の優れたエネルギー移動および電子移動特性を最大限活かし、新規電子機能性材料（有機太陽電池、光スイッチングデバイス、EL、単分子デバイス）として積極的に応用展開を行う。

2. 研究の進捗状況

高次 π 空間の創発を機能と結びつける研究を行った。

(1)新規 π 化合物の合成とその超分子化による高次 π 空間の創発

これまでに π 電子の優れた電子移動特性を活かした研究で大きな成果が出ている。例えば 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（図1a）。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。また、サドル型ゆがみを有するポルフィリン錯体をビルディングブロックに用いた、安定なドナー・アクセプター π 超分子錯体の光電

荷分離機能を明らかとした。さらに、領域内では、有機 π ラジカルのEL機能、単層カーボンナノチューブの新しい π 空間ネットワーク、人工細胞膜の高次集積 π 空間の創発も進展している。

(2)新規化合物の機能化、デバイス化

デバイス開発については、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。このほかにも、領域内では、常温印刷で電気回路を形成できる導電性 π 接合金ナノ粒子の開発に世界で初めて成功した例や、サブミクロンチャンネルを有する高速応答3次元 π 系有機トランジスタの開発などの成果が得られている。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のが期待できる。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

これまでにひずみを持たせたポルフィリン錯体をはじめ、種々の π 化合物を超分子化することで高次 π 空間の創出に成功しており、平成23年度に行われた中間評価でも非常に高い評価を得ている。

4. 今後の研究の推進方策

(1)フタロシアニン系超分子錯体の合成

これまでに広い π 電子系を持つ分子として、ポルフィリン錯体を用いその超分子化を図ってきた。ポルフィリンと同様に広い π 電子共役系を持つ化合物として、フタロシアニンが知られている。一般に、フタロシアニン錯体は、ポルフィリン錯体よりも安定性が高く、有機半導体などの電子材料として利用される

など、デバイス化に適している。フタロシアニンとポルフィリンの構造上の大きな違いは、メソ位に窒素が存在していることである。この窒素を、プロトンや金属イオンなどのカチオンと相互作用させることで、フタロシアニン環の電子状態の制御や超分子化が可能になると考えられる。本研究では、フタロシアニン環のメソ位窒素の近傍に水素結合形成可能な置換基を導入し、フタロシアニン環のメソ位をプロトン化することでフタロシアニン環ならびに中心金属の性質がどのように変化するかを、可視紫外吸収スペクトルや電気化学的手法を用いて調べる。また、デバイスへの応用を目指し、電子ドナーあるいはアクセプターとしての性質を過渡吸収スペクトル測定により明らかとする。さらに、置換基を嵩高いものとするのでフタロシアニン環にひずみを導入し、その影響を調べる。

(2)電子移動酸化を利用したポルフィリン多量体合成法の開発

ポルフィリン分子のメソ位を結合させることにより合成されるポルフィリン多量体は、ポルフィリン化合物の持つ π 共役系が拡張された構造を持つ。しかし、その合成は容易でなく、反応に長時間を要する、あるいは、収率が低いといった問題点があり新しい合成法の開発が望まれている。応募者らは、これまでにポルフィリンを電子移動酸化することで生じるポルフィリンラジカルカチオンが特異的に二量化することを見出ししてきた。この知見を生かし、デバイス化に有用なポルフィリン多量体の新しい合成手法を開発する。予備実験の結果では、すでに良好な結果が得られている。

(3)フタロシアニン・ポルフィリン多量体デバイス化のための複合化の検討

過渡吸収スペクトル測定を行うことで、上記のフタロシアニン錯体ならびにポルフィリン錯体の電子移動特性を明らかとし、光スイッチングデバイス、有機トランジスタ、太陽電池へのデバイス化を検討する。その際、これまでに合成してきた3次元 π 電子系ナノカーボン材料に加えてヘテロポリ酸やナノ微粒子上での複合化を検討する。

本研究の成果は、これまで以上に国際的にインパクトのある学術誌に発表し、その結果マスコミにより多く取り上げられることにより社会・国民に発信できるようにする。もちろんホームページを充実させて、随時新しい研究成果をアップデートして情報発信を積極的に行う。国際会議を主催するだけでなく、その場合、一般公開の講演会も実施して情報発信に努める。

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130件) 全て査読あり

① S. Fukuzumi, T. Kishi, H. Kotani, Y. M. Lee, W. Nam, Highly Efficient Photocatalytic Oxygenation Reactions Using Water as an Oxygen Source, *Nature Chem*, **3**, 38-41 (2011).

② J. S. Park, E. Karnas, K. Ohkubo, P. Chen, K. M. Kadish, S. Fukuzumi, C. W. Bielawski, T. W. Hudnall, V. M. Lynch, J. L. Sessler, Ion-Mediated Electron Transfer in a Supramolecular Donor-Acceptor Ensemble, *Science*, **329**, 1324-1327 (2010).

[学会発表] (計44件) 全て招待講演

① S. Fukuzumi, "Electron-Transfer Catalytic Oxygenation of Substrates with Water as an Oxygen Source Using Manganese Porphyrins", The Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), New Mexico, USA, July 5 2010

[図書] (計9件)

① S. Fukuzumi, "Artificial Photosynthetic Systems Composed of Porphyrins and Phthalocyanines", *Handbook of Porphyrin Science*, ed. by K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, World Scientific, New York, 183-243 (2010)

[産業財産権]

○出願状況 (計7件)

①
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
種類: 特願
番号: 2009-205923
出願年月日: 2009年9月7日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/mlset010/fukuweb/index_j.html