

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05432

研究課題名(和文) 自己集合性ポルフィリンとフラレン類からなる複合体の配列制御と機能化

研究課題名(英文) Ordered Arrangement and Function of Supramolecular Complexes Composed of Self-Assembling Porphyrins and Fullerenes

研究代表者

谷 文都 (Tani, Fumito)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：80281195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：自己集合性のピリジル基が置換し、ジアセチレン基あるいはフェノチアジン基で架橋された環状ポルフィリン二量体および二量体がC60などのフラレン類を包接した複合体の光励起による電荷分離状態の挙動、色素増感型太陽電池材料としての特性、一重項酸素発生能力などを精査した。その結果、きわめて長い寿命(0.7ミリ秒)を持つ電荷分離状態が生成すること、ピリジル基によって非常に高密度に酸化チタンに固定化でき、環状ポルフィリン二量体の方が複合体よりも特性が良好であること、環状ポルフィリン二量体の方が複合体よりも高い効率で一重項酸素を発生させる能力があることなどを明らかにした。

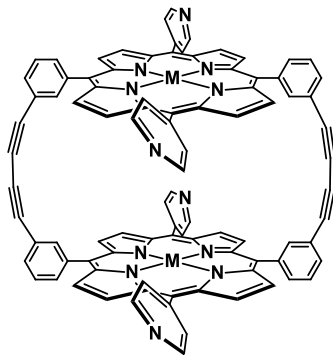
研究成果の概要(英文)：The reaction mechanism of the photoexcited states of supramolecular complexes composed of self-assembling pyridyl-substituted cyclic porphyrin dimers and fullerenes was analyzed to show the formation of charge-separated states that have very long lifetimes (0.7 ms). The photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells that employ the inclusion complex of the porphyrins and C60 fixed on thin film of TiO₂ were evaluated to confirm the high adsorption amount of the complexes due to the effect of the multi-pyridyl anchoring groups and the better performance of the cyclic porphyrin dimers than the complexes. The quantum yield and rate of singlet oxygen generation by the photoexcitation of the supramolecular complexes of the cyclic porphyrin dimers with C60 were determined to clarify the higher activity of the the cyclic porphyrin dimers than the complexes.

研究分野：物理有機化学、構造有機化学、光化学、電気化学、超分子化学、機能物質化学

キーワード：ポルフィリン フラレン 光励起 光誘起電子移動 一重項酸素発生 太陽電池 電荷分離状態 超分子

1. 研究開始当初の背景

我々は自己集合を誘起するピリジル基を導入したポルフィリンの環状二量体 (図1、C₄-CPD) をホスト分子として用いて、フラーレン類を包接した複合体について研究してきた。このホスト分子は、次の三つの機能を併せ持つ。



Ni₂-C₄-CPD : M = Ni

H₄-C₄-CPD : M = H₂

C₄ = ジアセチレン架橋

CPD = Cyclic Porphyrin Dimer

図1. ジアセチレン架橋型環状ポルフィリン二量体

(1) 結晶中、自己集合によってナノチューブ構造体を与える。

(2) π-π相互作用により、内部空孔にフラーレン類を包接する。

(3) ポルフィリンが可視光を強く吸収し、光励起によって電子ドナー性を示す。

この環状ホスト分子の自己集合により形成されたナノチューブ中では、C₆₀ やPCBM(Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester)が直線的に配列される。一方、フラーレン類は、適度な還元電位と電子移動ともなう再配向エネルギーが小さいことから、理想的な電子アクセプター分子のひとつであり、有機太陽電池の材料として有望視されているが、これらの応用のためには、フラーレン類の秩序性の高い配列制御が求められる。我々のポルフィリンの環状二量体をホスト分子にえば、フラーレンの合理的かつ予測可能な配列制御を実現でき、この課題を解決するための方策を与える。また、ポルフィリン-フラーレンのドナー-アクセプター型複合体は、これまで有機太陽電池を目指した研究が活発におこなわれてきたが、フラーレン類を精密に配列した我々の複合体の集合体は、ポルフィリンからフラーレンへの光誘起電子移動とフラーレンの高秩序配列に由来する高い電荷移動度 ($\Sigma\mu > 0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) の両方を示すことを確認しており、有機太陽電池材料としての可能性を有している。

2. 研究の目的

自己集合性のポルフィリンの環状二量体とフラーレンから合成した複合体を精密に配列させて、有機太陽電池を構築するための材料へと展開する。最適にデザインされた新しいポルフィリン・フラーレン複合体を合成し、その集積構造の解析および光・電子物性の評価をおこない、新規構造の有機太陽電池への足がかりとする

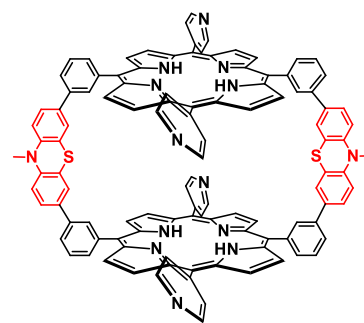
3. 研究の方法

新しいフェノチアジン架橋型の環状ポルフィリン二量体とフラーレン類との複合体の光化学ダイナミクスおよび電荷輸送能などの基本的な光・電子物性の解析をおこなった。また、複合体が半導体薄膜に固定化された透明電極を用いた色素増感型有機太陽電池の作成と光電変換特性の評価をおこなった。環状ポルフィリン二量体やそのフラーレン複合体の新しい機能として、光励起による一重項酸素発生に着目し、一重項酸素発生量子収率および発生速度を求めた。

4. 研究成果

(1) 溶液中の複合体の光化学

フェノチアジン架橋の環状ポルフィリン二量体 (図2) とC60 やPCBM との複合体を光励起すると、フェノチアジンからフラーレンへの電子移動が生じ、フェノチアジンのカチオンラジカルとフラーレンのアニオンラジカルからなる電荷分離状態が生成した。この電荷分離状態は、ポルフィリン、フラーレン、フェノチアジンの励起三重項状態よりもエネルギーが低いため、三重項経路の減衰が起きず、また、スピン状態が三重項のため、基底一重項状態への減衰がスピン禁制となるため、きわめて長い寿命(0.7 ミリ秒)を持っていた。



H₄-Ptz-CPD

図2. フェノチアジン架橋型環状ポルフィリン二量体

(2) 色素増感型太陽電池の特性

ピリジル基を有する環状ポルフィリン二量体とその二量体がフラーレンC60を包接した複合体を透明電極上の酸化チタン薄膜に固定化した色素増感型太陽電池の特性を評価

した。ピリジル基によって、二量体は高密度に酸化チタン表面に固定化され、この密度は従来のピリジル基含有色素の値を大きく凌駕していた。光電変換特性の評価では、フェノチアジン架橋二量体の方がジアセチレン架橋二量体よりも優れていた。また、二量体単独とフラーレン複合体を比較すると、いずれの二量体においても、二量体単独の方が光電変換特性に優れていた。複合体の場合、ポルフィリンとフラーレンの間で光誘起電子移動および逆電子移動が起きるため、ポルフィリンから酸化チタンへの電子注入の効率が低下すると考えられる。

(3) 一重項酸素発生能の評価

上記のポルフィリン二量体とそのC60複合体の一重項酸素発生能力を評価するため、一重項酸素発生の量子効率および発生速度を測定した。一重項酸素発生の量子効率は、環状ポルフィリン二量体については62%、複合体については52%であった。複合体の一重項酸素発生の量子効率が環状ポルフィリン二量体よりも低い理由は光励起後にC60アニオンラジカルポルフィリンカチオンラジカルの電荷分離状態が生成し、ポルフィリンの三重項励起状態の生成効率が低下するからであると考えられる

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計15件)

1. Y. Ooyama, T. Enoki, J. Ohshita, T. Kamimura, S. Ozako, T. Koide and F. Tani, Singlet oxygen generation properties of an inclusion complex of cyclic free-base porphyrin dimer and fullerene C₆₀, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 18690-18695. DOI: 10.1039/C7RA02699D、査読有り
2. H. Nishihara, T. Hirota, K. Matsuura, M. Ohwada, N. Hoshino, T. Akutagawa, T. Higuchi, H. Jinnai, Y. Koseki, H. Kasai, Y. Matsuo, J. Maruyama, Y. Hayasaka, H. Konaka, Y. Yamada, S. Yamaguchi, K. Kamiya, T. Kamimura, H. Nobukuni, F. Tani, Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from organic crystals, *Nature Commun.*, **2017**, *8*, DOI: 10.1038/s41467-017-00152-z 査読有り
3. Y. Ooyama, K. Uenaka, T. Kamimura, S. Ozako, M. Kanda, T. Koide, F. Tani, Dye-sensitized solar cell based on an inclusion complex of a cyclic porphyrin dimer bearing four 4-pyridyl groups and fullerene C₆₀, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 16150-16158. DOI: 10.1039/C6RA01131D、査読有り
4. T. Kamimura, K. Ohkubo, Y. Kawashima, S. Ozako, K. Sakaguchi, S. Fukuzumi, F. Tani, Long-Lived Photoinduced Charge Separation in Inclusion Complexes

Composed of a Phenothiazine-Bridged Cyclic Porphyrin Dimer and Fullerenes, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 25634-25650. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09147、査読有り

〔学会発表〕(計64件)

1. F. Tani, Two Harvests from One Metalloporphyrin Complex, International Symposium on Materials for Chemistry and Engineering (IMCE 2018), 2018. 3. 16, 福岡市, 招待講演
2. 大山陽介・上中康史・上村拓也・尾迫秀和・神田正弘・小出太郎・谷文都, 環状ポルフィリン二量体およびフラーレン包接錯体を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性, 2016年光化学討論会, 2016. 9. 8, 東京
3. F. Tani and H. Nobukuni, K. Sakaguchi, T. Kamimura, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016, 2016. 9. 5, 福岡市
4. F. Tani, Supramolecular structures and photoelectronic properties of inclusion complexes of self-assembling cyclic porphyrin dimers and fullerenes, The 70th Fujihara Seminar New Development of Physical Organic Chemistry: Construction of Chemical principles Determining Structures, Reactions, and Properties, 2016. 4. 19, 福岡市, 招待講演
5. F. Tani, Supramolecular Structures and Photoelectronic Properties of Inclusion Complexes Composed of Self-Assembling Cyclic Porphyrin Dimers and Fullerenes, International Symposium on Construction and Application of Functional Molecules/Systems, 2015. 10. 19, Yilan, Taiwan, 招待講演

〔図書〕(計1件)

F. Tani, H. Nobukuni, K. Sakaguchi, T. Kamimura, Supramolecular Structures and Photoelectronic Properties of π -Complexes Composed of Self-Assembling Cyclic Porphyrin Dimers and Fullerenes, in *Chemical Science of π -Electron Systems*, T. Akasaka, A. Osuka, S. Fukuzumi, H. Kandori, Y. Aso, Y. ed., Springer, Japan, **2015**, p. 423-442.

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ:

<http://tajigen.cm.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

福住俊一 (FUKUZUMI, Shunichi)

名城大学大学院・理工学研究科・特任教授
研究者番号：40144430

大久保 敬 (OHKUBO, Kei)

大阪大学・高等共創研究院・教授
研究者番号：00379140

(4) 研究協力者

上村拓也 (KAMIMURA, Takuya)

尾迫秀和 (OZAKO, Shuwa)

大山陽介 (OOYAMA, Yousuke)

小出太郎 (KOIDE, Taro)