

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2014～2015
 課題番号：26810024
 研究課題名(和文)有機エレクトロニクス材料を志向した新奇キノイド系巨大 共役分子の創製と機能開発

 研究課題名(英文)Creation of novel large quinoidal conjugated molecular material toward organic electronics

 研究代表者
 石田 真敏(Ishida, Masatoshi)

 九州大学・分子システムデバイス国際リーダー教育センター・助教

 研究者番号：60706951

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：非芳香族性環状 共役系を鍵骨格として、分子エレクトロニクス応用を志向した新規 電子材料の創出を目指した。キノイド型ポルフィリン環で架橋された拡張テトラチアフルバレン誘導体を用いた超分子イオン対錯体の長寿命光誘起電荷分離(最大寿命83ミリ秒)システムの構築を達成した。また更に環拡張ポルフィリン類縁体を基本骨格として、TTF縮環型ルビリン誘導体の合成に成功し、内環窒素部位へのプロトン化による電子アクセプター性の増大及びそれに伴う熱励起電子移動反応の発現を見出した。また環拡張ポルフィリン類を基盤骨格としてパラジウム錯形成を引き金として安定25 ラジカル種の創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized novel nonaromatic π -conjugated macrocycle based on various tetrathiafulvalene-derived structures. The formation of supramolecular ensembles composing of two dicationic porphyrin-bridged extended TTF derivative and a tetraanionic porphyrin derivatives were characterized and achieved the extremely long-lived photoinduced charge separated states ($\tau_{CS} \sim 83$ ms). In a case of TTF-annulated expanded porphyrin, the protonation-induced thermal charge separation between the porphyrin and TTF units was observed. In a similar design principle, we have also succeeded in the preparation of stable radical complex based on a contracted N-confused hexaphyrin derivatives.

研究分野：構造有機化学

キーワード：共役 ポルフィリン テトラチアフルバレン ラジカル

1. 研究開始当初の背景

近年、多様なコンセプトからなる特異な光物性および電気化学特性を有する電子共役化合物の合成化学が目覚ましく発展しており、有機 EL や有機トランジスタ、有機太陽電池などをはじめとした有機エレクトロニクスの実現を志向した機能性電子材料の開発が盛んに行われている。

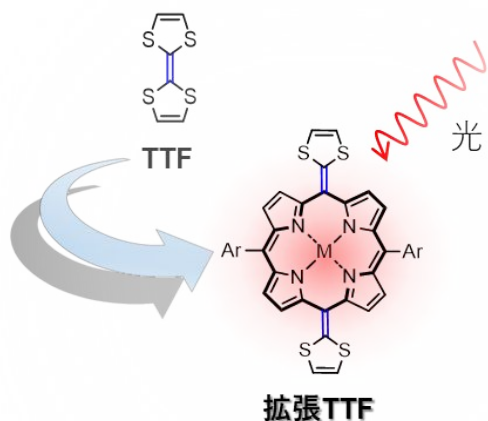
目的に合わせた機能を実現するには、機能の根幹を担う電子共役系分子およびその集合構造体の設計・精密制御・最適化が重要な因子の一つである。上記の理由の基、新規

電子共役系有機材料を創製する有機合成化学を基盤とした研究開発に高い注目が集まっている。

本研究代表者は、これまでヘテロアヌレン系共役化合物である“ポルフィリン”分子を基本骨格に有する新奇共役系化合物群の合成およびその光・電子物性の評価、太陽電池などの応用展開を行ってきた。特に Hückel 4n 系反芳香族ポルフィリン誘導体やキノイド系(非)芳香族性ポルフィリン誘導体など、非定常な電子構造を有する大環状電子共役分子の創出とその反応物性について着目して研究を行ってきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、キノイド型非芳香族性分子を基盤骨格とした新規共役ポルフィリン化合物の創製とその構造物性および反応特性の解明にある。その例として、電子供与性のテトラチアフルバレン (TTF) のキノイド構造に着目し、ポルフィリノイド骨格を複合させた新奇共役分子の創出とそれらの超分子クラスター化および更なる分子骨格の拡張展開による光機能性マテリアル群の開拓を目指した。



3. 研究の方法

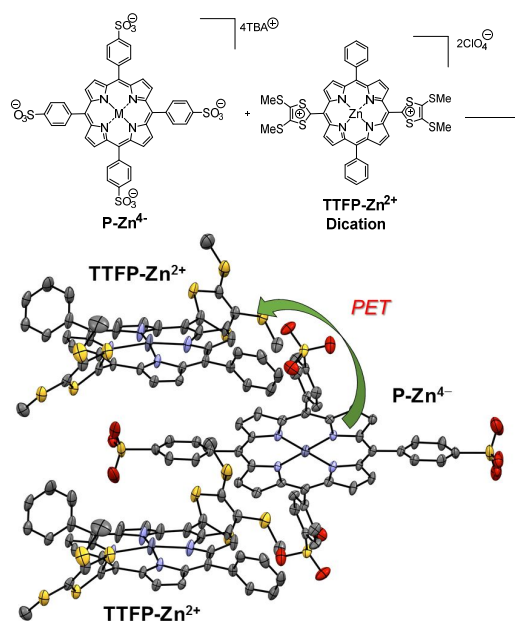
鍵化合物として、TTF 部位を組み込んだポルフィリン類縁体を種々合成し、それ自身の電子ドナー性を電気化学測定により評価し、電子アクセプター性のポルフィリン誘導体との超分子錯体の形成とその光誘起電荷分離挙動について各種分光測定によって同定・検討した。また巨大共役系環拡張ポル

フィリン類縁体を基本骨格として、金属錯体の合成を行い、それら化合物の構造、分光測定による光学特性について検討した。上記の結果について理論計算を合わせて評価した。

4. 研究成果

(1)ポルフィリン架橋拡張 TTF 分子との超分子電荷移動錯体の創出

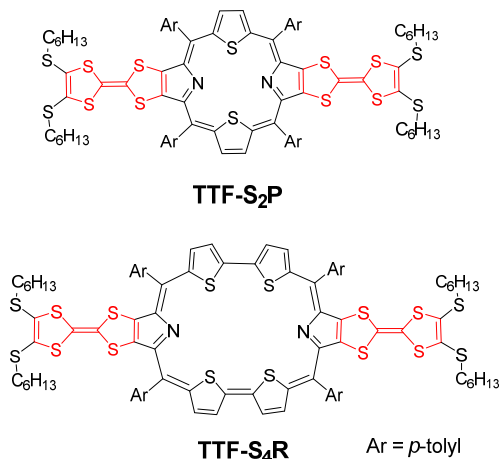
ポルフィリンの母骨格を有する拡張型 TTF 分子 (TTFP) は広範な領域の光捕集能および光安定性を有する電子ドナー性化合物であることを報告しており、今回、電子アクセプター性の分子との超分子型電荷移動 (CT) 錯体の光励起ダイナミクスについて検討した。TTFP は特異な酸化還元特性を示し、容易に二電子酸化されて中性キノイド構造から、安定な 18 共役ポルフィリンジカチオン種を生じる。静電的イオン対相互作用を駆動力としてテトラアニオン性のポルフィリンとの 1 : 2 錯体を安定に形成することを見出した。さらに時間分解分光法による光励起ダイナミクスについて検討したところ、アニオン性ポルフィリンから励起三重項 [TTFP²⁺]^{*} への電子移動が起こり、非常に長寿命な光電荷分離状態 (最大寿命 83ms) が安定化されることが過渡吸収および EPR 分光法により明らかとした。



(2)TTF-縮環ピロールを構成要素とした環拡張ポルフィリン類の合成

TTF の電子ドナー性を核置換された環拡張ポルフィリンへ付与した新たな誘導体を合成し、その分子内電荷移動性質について検討した。ピロールの代わりにチオフェン環を置換したことでアクセプターの LUMO のエネルギーを低下させ、電子移動反応の駆動力を促進させることができると期待された。更にピチオフェンで架橋させた環拡張ヘキサフィリンの一種であるルビリン誘導体では、更に

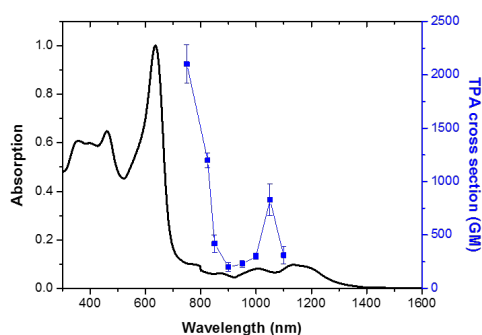
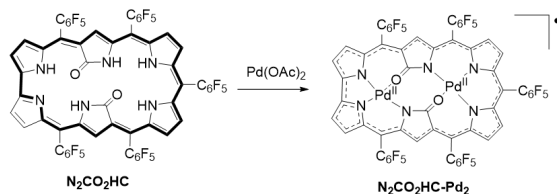
HOMO-LUMO エネルギーの狭小化が起こり、近赤外吸収 CT 遷移帯が観測された。分子軌道計算により分子内 CT 特性が観測され、さらに環内のイミン窒素部位をトリフルオロ酢酸でプロトン化すると更に電子不足な性質から熱励起電子移動反応が起こることが吸収および EPR スペクトルより示唆された。



その他、自己集合性 TTF 縮環ポルフィリン誘導体の亜鉛錯体において、ピリジン置換された電子アクセプターフラレンとの複合錯体において、高速光誘起電子移動が生じることも見出した。

(3) 巨大 骨格の融合による開殻電子構造の安定化

上記のように、巨大 共役基本骨格を基盤プラットフォームとして熱力学的および速度論的な安定化効果を期待した。さらにポルフィリンの金属捕捉能に着目し、金属イオンの安定酸化数と 共役配位子の配位原子価環境のミスマッチを巧みに利用することで、配位子のレッドクスイノセンス性に起因した電子的に柔軟な開殻性金属錯体の合成が達成されると考えた。本研究では、縮環した二重 N-混乱型ヘキサフィリン誘導体の酸化還元能と金属錯形成能を利用することで、パラジウム(II)イオンを作用させることで開殻中性 ラジカル錯体が生成すること見



出した。各種 EPR 測定、磁化率測定および理論計算によって、高安定性 ラジカル種が生成することを同定した。興味深いことに、二光子吸収断面積を Z スキャン法にて見積もったところ、通常の閉殻ヘキサフィリンパラジウム錯体と比較して顕著に多くなることを明らかとした。この開殻 電子骨格に由来する分極構造が非線形光学特性を発現させることを示唆した結果である。

その他、縮環型環拡張ヘキサフィリン誘導体のプロトン化による基底開殻ビジラジカル電子構造について評価した。

以上、本研究では酸化還元活性な TTF 部位を組み込んだポルフィリン系分子群の新規開発および電荷移動特性について検討し、超分子的な対イオン形成による長寿命電荷分離システムの創出が達成された。またこのような大きな 共役骨格を緻密に制御された電子系開殻分子へと展開させて、安定 ラジカル錯体・ビラジカル化学種の合成とその非線形光学性質を明らかとした。フレキシブルな電子構造を持つ巨大 共役骨格を巧みに利用することで、今後、有機薄膜太陽電池材料等への有機エレクトロニクス応用を志向した革新的設計が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

- 1) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, M. Ishida, C. Preihs, B. Chen, W. T. Borden, D. Kim, J. L. Sessler, Formation of Ground State Triplet Diradicals from Annulated Rosarin Derivatives by Triprotonation, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9780-9783. DOI: 10.1021/jacs.5b05309 査読有
- 2) Y. Hisamune, K. Nishimura, K. Isakari, M. Ishida, S. Mori, S. Karasawa, T. Kato, S. Lee, D. Kim, H. Furuta, Stable Radical from a Contracted Doubly N-Confused Hexaphyrin by Double Palladium Metalation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7323-7327. DOI: 10.1002/anie.201502285 査読有
- 3) C. M. Davis, K. Ohkubo, I.-T. Ho, Z. Zhang, M. Ishida, Y. Fang, V. M. Lynch, K. M. Kadish, J. L. Sessler, S. Fukuzumi, Near-infrared-induced electron transfer of an uranyl macrocyclic complex without energy transfer to dioxygen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6757-6760. DOI: 10.1039/C5CC00903K 査読有
- 4) R. Bolligarda, M. Ishida, V. S. Shetti, K. Yamasumi, H. Furuta, C. -H. Lee, Intramolecular charge transfer character in tetrathiafulvalene-annulated

porphyrinoids: Effects on core modification and protonation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8699-8705. DOI: 10.1039/C4CP05385K 査読有

- 5) W. Zeng, S. Lee, M. Son, M. Ishida, K. Furukawa, P. Hu, Z. Sun, D. Kim, J. Wu, Phenalenyl-fused Porphyrins with Different Ground States, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2427-2433. DOI: 10.1039/C4SC03866E 査読有
- 6) A. Jana, H. B. Gobeze, M. Ishida, T. Mori, K. Ariga, J. P. Hill, F. D'Souza, Breaking aggregation in a tetrathiafulvalene-fused zinc porphyrin by metal-ligand coordination to form a donor-acceptor hybrid for ultrafast charge separation and charge stabilization, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 359-367. DOI: 10.1039/C4DT03157A 査読有
- 7) N. L. Bill, M. Ishida, Y. Kawashima, K. Ohkubo, Y. M. Sung, V. Lynch, J. M. Lim, D. Kim, J. L. Sessler, S. Fukuzumi, Long-Lived Charge-Separated States Produced in Supramolecular Complexes between Anionic and Cationic Porphyrins, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3888-3896. DOI: 10.1039/C4SC00803K 査読有

〔学会発表〕(計 25 件)

- 1) M. Ishida, Bis-metal Complexes of Doubly N-Confused Hexaphyrins: Low-band Gap and Open-Shell Molecules, 4th International Symposium of Molecular Systems, 2016年03月22日, Kyushu University
- 2) 石田 真敏, ~魅力ある新奇有機電子系の構築に向けて~ピリジン環を構成骨格に含んだハイブリッドシクロピロール誘導体の合成と物性、有機合成協会九州山口支部・第2回講演会、2015年11月20日,住友化学(大分)
- 3) 石田 真敏, "N-混乱"環拡張ポルフィリノイドの配位化学~構造・光物性・磁気特性~, 構造有機化学若手研究者 ミニシンポジウム, 2015年09月01日,九州大学
- 4) M. Ishida, H. Furuta, D. Kim, J. L. Sessler, Multiple Redox and Electronic States of Porphyrinoid Macrocycles: Structure-Property Relationship between Aromatic, Antiaromatic and Nonaromatic Radical Species, 8th Singapore International Chemistry Conference, 2014年12月14-17日, Singapore
- 5) M. Ishida, D. Hwang, J. L. Sessler, D. Kim, -Functionalized Push-Pull Structured Porphyrin Sensitizers for

Dye-sensitized Solar Cells, 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2014年6月23-26日, Istanbul

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~furutalab/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
石田 真敏 (ISHIDA MASATOSHI)
九州大学分子システムデバイス国際リーダー教育センター・助教
研究者番号: 60706951