

研究概要

ポルフィリンなどの有機 π 電子系化合物に重点をおいて、機能性物質を創出することを目的とする研究を推進している。

1) 縮環型 π 電子化合物の合成と機能解析

高度な広がりをもつ新規 π 共役骨格の創出は、特異な物性（光吸収、発光、酸化還元など）を発現させ、新しい機能性物質の創成につながる。また、従来からの平面的な π 共役の広がりだけでなく、歪みをもつ非平面性の π 共役系は、 π - π スタッキングに影響を与えて、集積構造を制御する要因になるため、重要視されている。このような観点から、様々な芳香環が縮環し、かつ非平面構造を持つ特異な π 電子系を有する新しい機能性有機化合物の合成に取り組んでいる。

a) アズレンが縮環したテトラセンジイミド

有機 π 電子系の基本骨格の代表例として、ナフタレンジイミド(NDI)およびペリレンジイミド(PDI)などの芳香族イミド類が挙げられる。NDIやPDIは、電子アクセプター、 n 型半導体、可視領域の発色団および超分子構造体の構成要素などとして、多くの注目を集めている。一方、4個のベンゼン環が直線的に縮合し、NDIよりも拡張された π 電子系のテトラセンジイミド(TDI)にも優れた電子・光物性が予想されるが、合成方法が限られているために、その報告例は非常に少ないのが現状である。そこで、ナフタレンの構造異性体である10 π 電子系のアズレンが周囲に4個縮環することにより π 電子系が大きく拡張された新しいTDI誘導体(図1、TA-fused TDI:tetraazulene-fused TDI)を設計し、合成した^[1]。アズレンは、ナフタレンと同じ組成(C₁₀H₈)の芳香族化合物であるが、炭化水素でありながら、分極した π 電子構造を有して、1デバイの双極子モーメントを示す。このように特徴的な π 電子系化合物のアズレンとTDIの融合により、新奇な機能性有機 π 電子系化合物の創出が期待される。実際のところ、TA-fused TDIは以下のような優れた特性を有していることが明らかとなった。1) 800から1400 nmの近赤外領域における光吸収、2) 狭いHOMO-LUMOギャップ(約0.9 eV)、3) 4段階の可逆な還元が可能、4) 大きな二光子吸収断面積(2080 GM @950 nm)、5) n 型半導体特性($1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。さらに、テトラセンジイミド(TDI)だけでなく、その他の様々な有機 π 電子系骨格にアズレンを縮合させるという戦略により、新奇 π 電子系化合物の合成およびその物性評価・機能開拓に取り組んでいる。

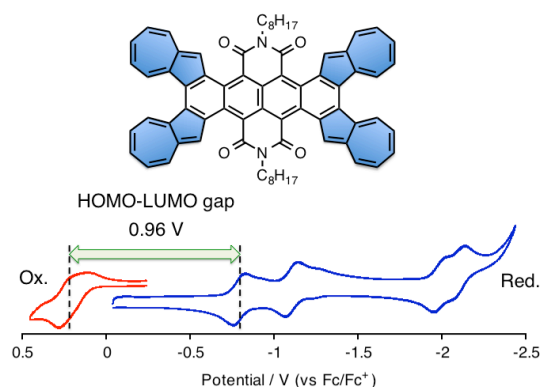


図1 TA-fused TDIの化学構造とそのサイクリックボルタモグラム(CV)

[1] T. Koide, M. Takesue, T. Murafuji, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, K. Terai, M. Suzuki, H. Yamada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, **F. Tani***, An Azulene-Fused Tetracene Diimide with a Small HOMO-LUMO Gap, *ChemPlusChem*, **2017**, 82, 1010-1014.

b) 1,1'-ビアズレン骨格からなるヘリセン化合物

らせん構造を持つヘリセン化合物は、その不斉や拡張 π 電子系を活かした機能性材料への応用が期待され、酸化還元活性を有するヘリセンも合成されている。しかし、そのような酸化還元プロセスにより生成するイオン性ラジカルや中性ラジカルなどの開殻系ヘリセンが安定に単離された例はきわめて限られている^[2]。らせん型構造を持つ不斉ヘリセンのラジカル種は単一の分子内にキラリティと電子スピンの両方を有する(二種類の対称性が破れている)という希有な特徴を有し、基礎科学および工学的応用の両方の観点から興味深い化学種である。本研究では、ヘリセンの安定カチオンラジカル種を与える新しい分子骨格を構築することを目的として、電子供与性の高いイソペンゾチオフェンと1,1'-ビアズレンから構成されるヘリセン(図2、AIBTh: bisazuleno

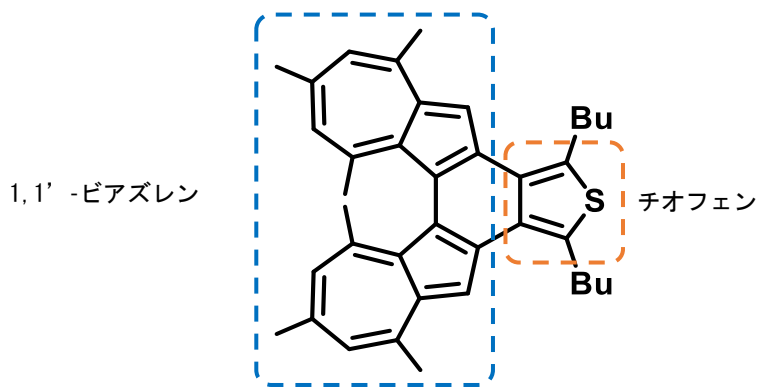


図 2 AIBTh の構造

isobenzothiophene)を設計・合成した^[3]。AIBTh は、鈴木-宮浦クロスカップリング反応および酸化的縮環反応という 2 段階で、ヘリセンとしては短い反応経路で効率よく合成された。単結晶 X 線構造解析により (図 3)、7 員環に置換したメチル基の分子内立体反発に起因するヘリセン構造を確認し、キラル HPLC を用いて光学分割をおこなった。世界初のアズレン骨格を含む不斉ヘリセンである。電気化学測定では、AIBTh は可逆な 2 段階の酸化波と不可逆な 1 段階の還元波を示した。AgPF₆ を酸化剤として用いた AIBTh の一電子酸化反応により、室温、空气中で安定なカチオンラジカルを単離し、その X 線結晶構造や特異な電子構造を明らかにした (図 3)。カチオンラジカルの ESR スペクトル、X 線結晶構造および DFT 計算などに基づいて電子構造を考察した。π 電子系全体に不対電子のスピンの広がりが非局在化し、アズレン部の 7 員環が芳香族性のトロピリウムイオン構造を取る共鳴構造が有利であり、電子構造を規定する主要因と考えられる。また、正電荷の安定化には、チオフェン硫黄原子からの電子供与が有効に働いていることも確認された。

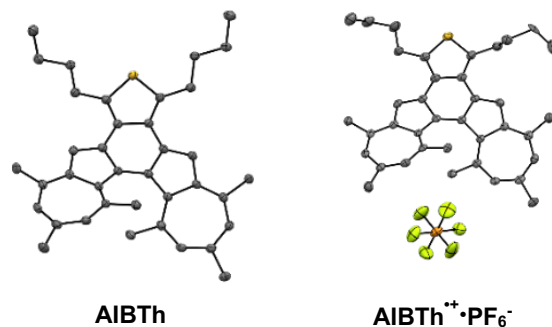


図 3 AIBTh 及び AIBTh^{•+}•PF₆⁻ の結晶構造

- [2] **F. Tani***, M. Narita, T. Murafuji, Helicene Radicals: Molecules Bearing a Combination of Helical Chirality and Unpaired Electron Spin, *ChemPlusChem*, **2020**, 85, 2093-2104.
- [3] M. Narita, T. Teraoka, T. Murafuji, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Mori, H. Uno, S. Kanegawa, O. Sato, K. Goto, **F. Tani***, An Azulene-Based Chiral Helicene and Its Air-Stable Cation Radical, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 1867–1873 (**BCSJ Award**).

2) 有機π電子系の自己集積体に基づく光エネルギー変換系の構築

C₆₀ などのフラレン類は理想的な電子アクセプターとして知られ、有機太陽電池の材料として有望視されている。太陽電池の効率向上に有利と考えられるフラレンの直線的配列を実現するために、ポルフィリンの環状二量体の自己集合によって形成されるナノチューブ構造に着目した (図 4、5)。ポルフィリンは、天然の光合成の最重要色素であるクロロフィルの構造類縁体であり、強い光吸収能を持ち、かつフラレンに対する電子ドナーおよびホスト分子として働く。図 6 に示すような自己集合性のピリ

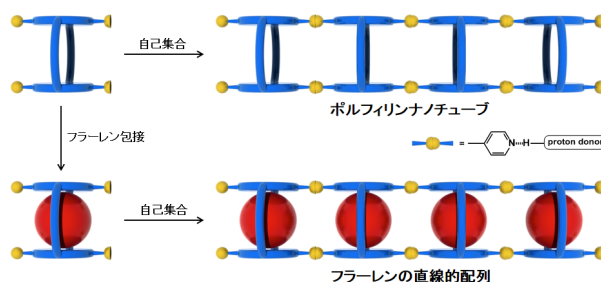


図 4 ポルフィリンナノチューブとフラレンの直線的配列の形成 (模式図)

ジル基を導入した環状ポルフィリン二量体(CPD:Cyclic Porphyrin Dimer) のニッケル錯体とフリーベース体がフラレン類を包接した π 複合体について、その超分子構造や集積構造を解析し、有機太陽電池材料としての3つの基本的要件(強い光吸収、長寿命の光誘起電荷分離状態の形成、高い電荷輸送能)を満たすことを明らかにした。以下に詳細を説明する。

ブタジイン基で架橋したニッケル体($\text{Ni}_2\text{-C}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}$)と C_{60} の π 複合体($\text{C}_{60}\subset\text{Ni}_2\text{-C}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}$)の結晶構造では、環状分子が一つの方向に積み重なって、チューブ状集合体が形成され、内部空間に、 C_{60} が1次元的に配列されていることがわかった(図5)^[4]。さらに、このような π 複合体の結晶は、

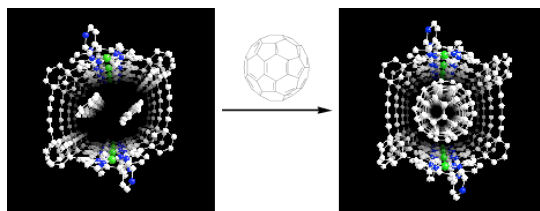


図5 ポルフィリンナノチューブとそのナノチューブに包接された C_{60} (正面図)

フラレンの秩序性高い配列を反映し、非常に高い電荷輸送能($\Sigma\mu = 0.72 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を有する^[5]。また、 $\text{H}_4\text{-C}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}$ と C_{60} の π 複合体($\text{C}_{60}\subset\text{H}_4\text{-C}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}$)の場合は、光励起によって、ポルフィリンから C_{60} への電子移動が起こり、電荷分離状態が生成していることが分かった。 $\text{C}_{60}\subset\text{H}_4\text{-C}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}$ を透明電極上に固定化した有機太陽電池を作成して、光電変換活性があることも確認した^[6]。

また、 C_{60} 以外のフラレン類(C_{70} , PCBM, $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$)についても、この環状ポルフィリン二量体との π 複合体との特徴的な超分子構造^[7,8]や超長寿命(サブミリ秒)の光誘起電荷分離状態を確認した^[9]。

さらに、ブタジイン基の代わりにフェノチアジン基で架橋した環状ポルフィリン二量体(図6、 $\text{M}_2\text{-Ptz-CPD}_{\text{Py}}$)も新たに合成した。フェノチアジン基による架橋によって、フリーベース体($\text{H}_4\text{-Ptz-CPD}_{\text{Py}}$)は C_{60} 包接に最適な構造を取り、会合定数が 10^6 M^{-1} を越える世界最高の C_{60} 親和性を示し、 C_{60} との π 複合体($\text{C}_{60}\subset\text{H}_4\text{-Ptz-CPD}_{\text{Py}}$)の結晶は、自己集合ポルフィリンナノチューブ中の C_{60} の直線配列を与えた^[10]。また、これらの二量体とフラレンとの複合体(C_{60} , PCBM $\subset\text{M}_2\text{-Ptz-CPD}_{\text{Py}}$)を光励起すると、フェノチアジンカチオン、フラレンアニオンからなる新しい超長寿命(サブミリ秒)の光誘起電荷分離状態が生成することも確認した^[11]。

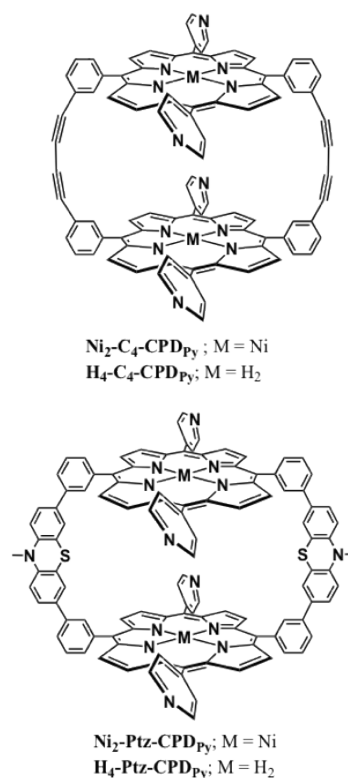


図6 環状ポルフィリン二量体の構造

[4] H. Nobukuni, Y. Shimazaki, **F. Tani***, Y. Naruta, A Nanotube of Cyclic Porphyrin Dimers Connected by Nonclassical Hydrogen Bonds and Its Inclusion C_{60} in a Linear Arrangement, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8975-8978 (**Hot Paper**).

[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 C_{60} Molecules, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 19694-19699.

[6] 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 C_{60} , *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16,

11611-11623.

- [7] H. Nobukuni, T. Kamimura, H. Uno, Y. Shimazaki, Y. Naruta, **F. Tani***, Supramolecular Structures of Inclusion Complexes of C₇₀ and Cyclic Porphyrin Dimers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, 84, 1321-1328 (**BCSJ Award**).
- [8] H. Nobukuni, T. Kamimura, H. Uno, Y. Shimazaki, Y. Naruta, **F. Tani***, Supramolecular Structures of Inclusion Complexes of Cyclic Porphyrin Dimers and [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, 85, 862-868. (**Selected Paper**)
- [9] T. Kamimura, K. Ohkubo, Y. Kawashima, H. Nobukuni, Y. Naruta, **F. Tani***, S. Fukuzumi, Submillisecond-lived photoinduced charge separation in inclusion complexes composed of Li⁺@C₆₀ and cyclic porphyrin dimers, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 1451-1461.
- [10] K. Sakaguchi, T. Kamimura, H. Uno, S. Mori, S. Ozako, H. Nobukuni, M. Ishida, **F. Tani***, Phenothiazine-Bridged Cyclic Porphyrin Dimers as High-Affinity Hosts for Fullerenes and Linear Array of C₆₀ in Self-Assembled Porphyrin Nanotube, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 2980-2992.
- [11] 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.

3) 有機化合物の分子性結晶を用いる新規炭素材料の合成

近年、有機金属構造体、共有結合性有機多孔体、多孔性有機分子性結晶など、分子レベルで精密な設計が可能な多孔性物質群が注目を集めている。また、これらの物質群を原料とした新規炭素材料の調製もおこなわれている。得られる炭素材料は前駆体の構造をある程度反映しているものの、前駆体の結晶構造は炭素化の過程で崩壊してしまうのが一般的である。細孔を有する多孔性物質や炭素系材料の期待される機能として、触媒作用があげられる。例えば、金属原子を導入した炭素系触媒は、熱や薬品に強く、導電性を有するという利点があるが、構造が乱雑であり、金属原子が凝集

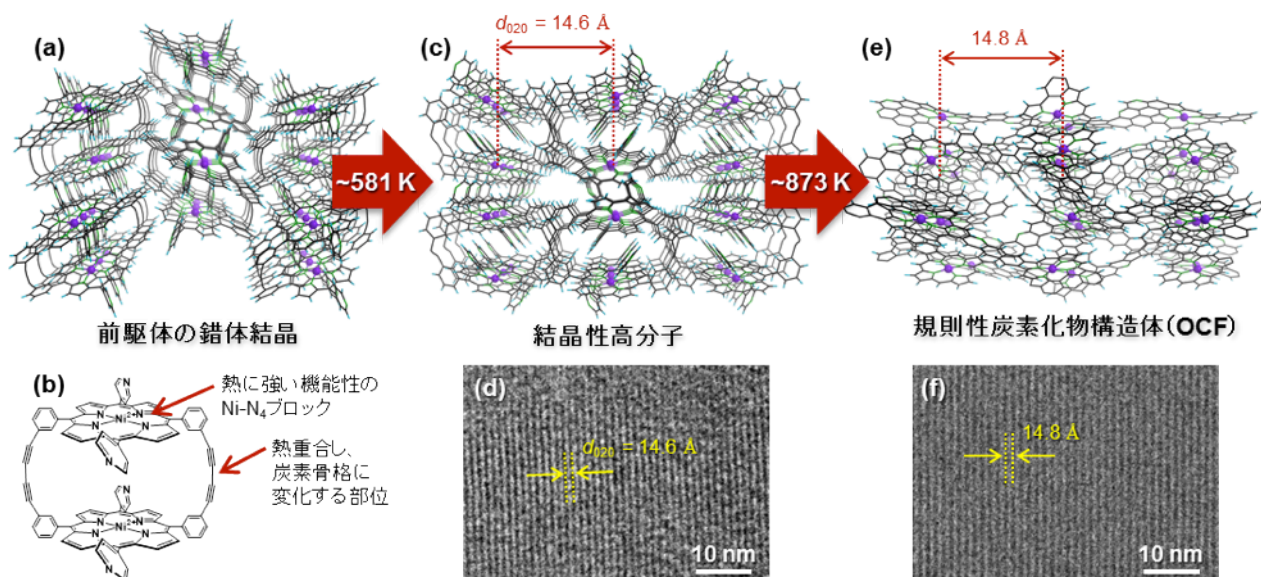


図7 OCFの調製スキーム; (a) 前駆体の錯体結晶の構造, (b)は(a)を構成する錯体分子の構造, (c)は(a)の熱重合により生じる結晶性高分子の構造, (d)は(c)のTEM写真, (e)は(c)の炭素化により生じるOCFの構造, (f)は(e)のTEM写真. (a, c, e)の構造図中、炭素は黒色、窒素は緑色、水素は水色で示しており、Niは紫色の球で表している。

する傾向があり、活性が低いという問題がある。一方、金属原子が秩序性高く配列した触媒としては、金属錯体触媒があり、高活性であるが、熱や薬品に弱く、導電性がないという欠点がある。そこで、金属原子が整然と配列した炭素系触媒は、錯体触媒と炭素系触媒の両方の利点を併せ持つ理想的な触媒であると期待され、現在の環境・エネルギー分野で求められている様々な応用へと展開できる。このような観点から、分子内に空孔を有する有機金属化合物（金属錯体）として、**2**）の研究でも用いた環状ポルフィリン二量体（図6、**Ni₂-C₄-CPD_{Py}**）に着目した。この化合物の結晶を高温で炭素化すると、ジアセチレン鎖が重合することによって、長周期規則構造とポルフィリン中心の分子構造が保たれた炭素化物が得られることを見いだした^[12]。炭素化物のTEM画像では、図7に示すような整然とした長周期構造が確認された。また、XPSやXAFSによる分析から、ニッケルは凝集することなく、原子レベルで分散したままで、窒素4原子が配位した構造であることもわかった。有機分子性結晶の炭素化により、分子レベルの規則構造が反映された高い構造秩序性を有する炭素材料が得られたのは、本研究が世界初である。今後は、ニッケル以外の種々の金属や熱重合性置換基を導入したポルフィリン金属錯体を設計・合成し、その炭素化物の構造および触媒機能を検討する。

[12] 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.

九州大学からのプレスリリース（2017年7月25日）
<http://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/148>