

研究報告書

「光機能性巨大 π 共役系化合物の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 荒谷 直樹

1. 研究のねらい

本研究課題では、分子設計の自由度が高い有機化学の特長を活かし、光電変換素子として用いることのできる優れた性能をもつ有機分子の開発など、太陽電池の基礎研究として新物質の創製を目的とした。具体的には、1)ポルフィリン化合物を基軸とした平面状および曲面状に共役系の広がった化合物を合成し、その光学特性を評価する。2)ホスト分子としてのポルフィリン多量体とフラレンなどのゲスト分子との相互作用を制御する。3)新たな高機能性色素化合物を創製する、などを中心として展開した。優れた光機能性を有する巨大な π 共役系有機化合物を様々に合成することで、近赤外光を効率的に吸収する化合物の特長を理解し、それを活用する太陽電池の開発、すなわちエネルギー問題の解決につながる新しい化合物群の提案を目指した。

有機合成化学の最大の特徴は、世界に存在しない新しく興味深い化合物を自らデザインして生み出せることであり、研究代表者はその合成力を活かして新しい光機能性材料の創製に取り組んできた。とくに、分子を設計・合成し、それらの光学材料として機能評価や、光機能性を発揮する上で重要な、配列制御、組織化などにも重点を置いて研究を進め、得られた結果を解析し、分子デザインに反映させるという戦略を遂行した。既存の材料における高効率化・長寿命化・低コスト化はすでに多くの研究者によって進められているが、大きなパラダイムシフトを起こすには全く新しい革新的材料の創発が求められ、とりわけ有機化学分野に期待されていることは力量ある合成化学によって魅力的な物性をもつ新物質を世界に発信することである。フラレンやカーボンナノチューブに代表されるカーボン材料は既に実用化レベルに達する非常に優れた化合物であるが、合成デザインしづらい点や溶解性が低いため成型が困難であるなど難点も多い。翻って有機合成的にデザインでき高い溶解性を確保できるカーボンリッチ化学の確立により、これまでには達成し得なかった高効率化・長寿命化・低コスト化を強く期待できる。

本研究の目標は「斬新な機能性 π 共役系の構築」であり、現代有機化学の手法を駆使して、よりデザイン性の高い炭素材料の開発を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、炭素と炭素の結合に徹底的にこだわり、光電変換機能をもつ新物質の創製に全力を挙げて取り組んだ。これまでにない大きな π 共役系をもつ化合物の合成戦略および合成ルートを確立し、その物性を探索してきた。

本研究において取り組む課題を、1)優れた光捕集能を有するポルフィリン多量体の合成、



2) 曲面をもつポルフィリノイドの合成と π 共役系化合物の超分子的な組織体の形成を活かした高効率の電荷分離の達成、3)、挑戦的な π 共役系化合物の合成、に分類し、それぞれの課題についてこれまでの研究成果を報告する。いずれも魅力的な光物性や酸化還元特性を示す。

(2) 詳細

1) 優れた光捕集能を有するポルフィリン多量体の構築

ポルフィリンが光学材料研究の構成要素にふさわしい理由として、ポルフィリン間の電子的な相互作用を様々な結合様式で調整することにより、その吸収スペクトルを大幅に変化させることができることが挙げられる。ポルフィリン間の電子的相関が強くなるにしたがって吸収帯が長波長シフトする。これらの分子を多層的に組み合わせて用いることにより、太陽光を効率的に吸収するデバイスの作成が期待できる。特に縮環系ポルフィリン多量体は近赤外領域の光も吸収するため、他の有機化合物では達成できない効率で光捕集することができる。これらを達成するために、効率的なポルフィリン多量体の合成法を確立した。

i) 内部に空間を有する直接結合型環状6量体亜鉛錯体の合成に成功した(図1左)。また、チューブ状ポルフィリンを合成する目的で、フェニレン架橋環状ポルフィリン6量体亜鉛錯体の合成に挑戦し、ワンポット反応で6量体を得ることに成功した(図1右)。いずれも励起子結合によって広がりのある吸収帯をもつ。

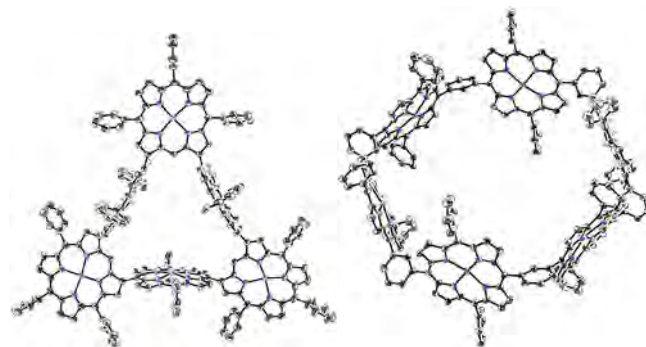


図1 直接結合型(左)およびフェニレン架橋(右)環状ポルフィリン6量体亜鉛錯体のX線結晶構造

ii) 異なる2種類の置換基をもつポルフィリン多量体(ドナー-アクセプター系)を縮環ポルフィリンに変換し、二光子吸収断面積を測定したところ、3量体が27,000 GM (1700 nm 励起)という巨大な値を示した。また、アクセプターポルフィリンを導入することで、その酸化電位を制御できることを実験的に確認した。

2) 曲面をもつポルフィリン多量体の合成とこれを利用した効率的な電荷分離が期待されるフラレン類の配列制御

光電変換材料に求められる条件として、光吸収のあとに続き効率的な電荷分離をするための分子設計が重要である。有機薄膜太陽電池の電子輸送部分にはその優れた電子物性からフラレン類がよく用いられる。光捕集部分に可視光から近赤外にかけて広範な波長の光を吸収することができるポルフィリン多量体を組み込むことで、効率的な光吸収と電荷分離の達成を目指した。ポルフィリンに代表される π 共役系化合物はそのほとんどが剛直な平面であるが、曲面 π 共役系の電子状態は非常に興味深いものであり、フラレンとの相性を考慮して、平面 π 共役系であるポルフィリンに曲面を導入することを試みた。凹曲面-凸曲面の特異的な相互作用を用いることで、フラレン(C_{60})との組織体の構造を制御することができる

ために、より高度なデバイスデザインが可能となり、これまでにない戦略で集積化が達成できると考えた。非常に特殊な構造をもつポルフィリン多量体とフラレン分子との相互作用を解明し、その電子状態や電荷分離についての理解も深まると予想できた。まず、チオフェン架橋ポルフィリン4量体の結晶構造から π 電子で囲まれた2カ所の空間を確認し、そこへ2つの C_{60} 分子を挟み込むことに成功した。次に、ピリジン架橋ポルフィリン2量体がなめらかな曲面をもち、 C_{60} 分子と溶液中及び固体中で会合することを明らかにした。

更に発展として、ポルフィリン環4枚を鈴木-宮浦クロスカップリングを用いて滑らかな曲面をもつ中空のチューブ状につなぎ合わせることに成功した(図2)。これと同類の単層カーボンナノチューブ(直径 1.4 nm)は、蒸発したフラレンと混ぜておくだけで、フラレンがその中空の空間に入り込み、できる構造はサヤエンドウのような形をしていることからピーポッドと呼ばれる。上述のポルフィリンチューブの直径もピッタリ1.4 nmであり、溶液中でフラレンと混ぜるとポルフィリンチューブの中にフラレンが入り込む。これらの超分子構造は溶液中でも結晶中でも解析に成功している。今後は異なる径や長さをもつ真のチューブの合成に期待がもたれる。

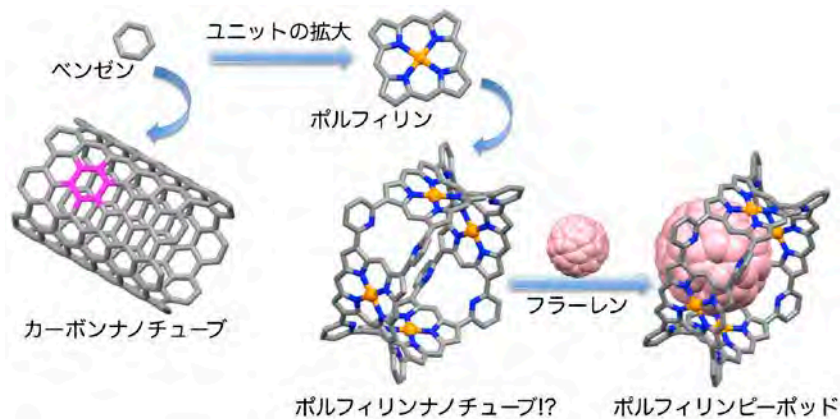


図2 ポルフィリンチューブおよびポルフィリンピーポッドの合成

3) 挑戦的な π 共役系化合物の合成

ポルフィリンとヘキサフィリンが直接繋がった化合物の合成に成功し、さらに、これを強く酸化することで、大きく共役系の広がった新規縮環ポルフィリノイドを得ることに成功した(図3)。その構造を反映して吸収スペクトルは1300 nmを越え、吸収末端は1600 nmに達した。

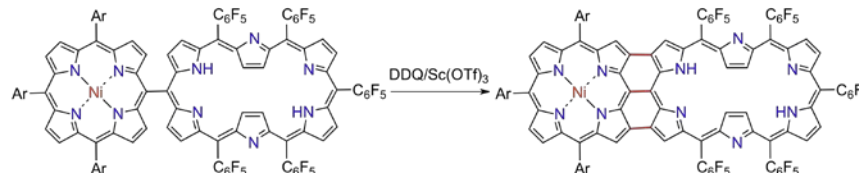


図3 ポルフィリン-ヘキサフィリン縮環体の合成

ほかに、i) ポルフィリンの多量化反応として非常に有用な酸化的カップリング反応が、コロールにも適用でき、直接結合型コロール多量体が得られることを発見した。ii) 効率良く近赤外領域の光を吸収する材料を合成する目的で、フェニレンを介してヘキサフィリンが繋がった2量体の合成に成功した。iii) β 位に結合したピリジンの配位能を利用して、ポルフィリンの外

周部に Pt(II)を介してフェニルアセチレンを結合することに成功し、二光子吸収断面積を測定した。これをヨウ素で酸化することでイソポルフィリンになることを見出した。芳香族性はなく、吸収帯が 1200 nm 付近にまで伸びていることを明らかにした(図4)。iv) ポルフィリンとヘキサフィリンが共役系を共有した化合物の合成に成功した。ポルフィリン側は 18 π 系の芳香族、ヘキサフィリン側は 28 π 系の反芳香族化合物である。

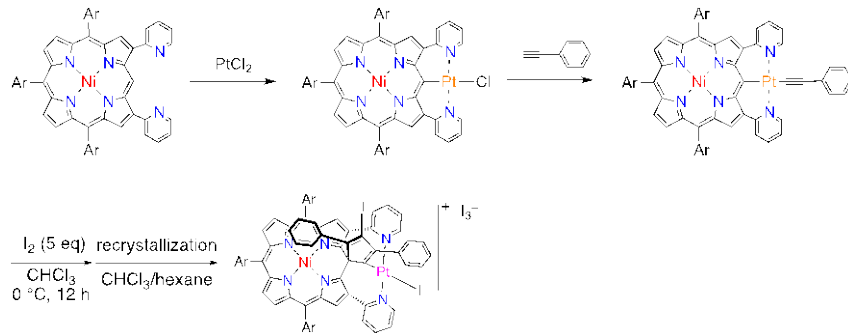


図4 イソポルフィリンの合成

また、アントラセン縮環ヘキサフィリンの合成に成功しX線結晶構造解析によって分子構造を明らかにした。非常に鋭い吸収帯が 1400 nm を超える。大きく広がった π 共役系と堅牢な骨格をもつことから、電気化学測定にて最大で 7 つの可逆な酸化還元波を観測した(図5)。2光子吸収断面積を測定し、その値が縮環前から 3 倍になることを明らかにした。

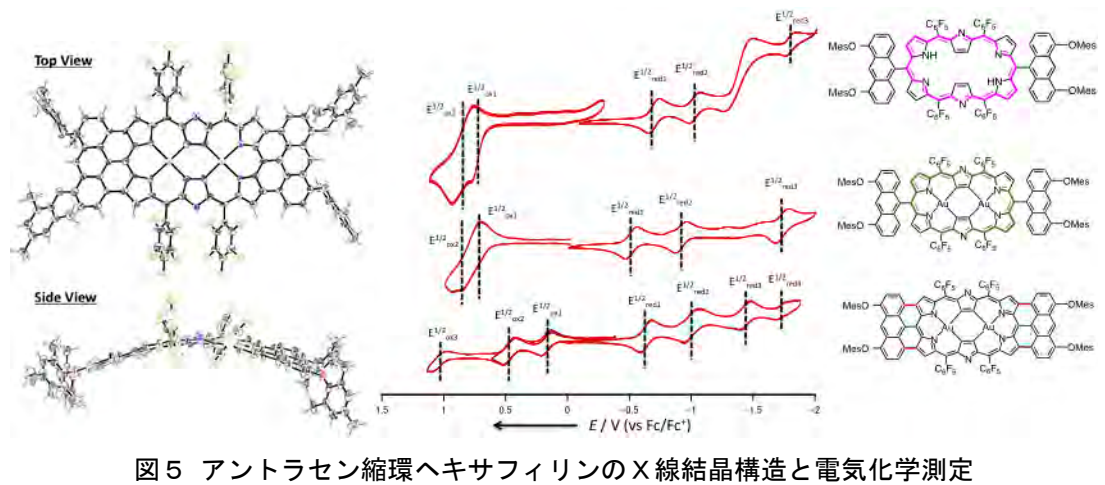


図5 アントラセン縮環ヘキサフィリンのX線結晶構造と電気化学測定

3. 今後の展開

有効に共役系の繋がった巨大 π 共役系分子の合成は今後も更に勢いを増して行われる。特に巨大な二光子吸収断面積を示す化合物など魅力的な光機能性をもつ化合物群をこれからも生産し続ける。有機合成技術力を活かし、従来は構造の制御が困難な化合物群のテーラーメイドを実現する。例えばカーボンナノチューブ合成における直径やカイラリティ制御は未だに困難であるが、筒状ポルフィリン4量体は、長さや径が完全に分子設計できるため物性が一義的に決まる。内部空間もフラウレンの取り込みなどに利用可能なため、複合体としての機能化も大いに期待できる。そこで、水素結合などを利用して、真の超分子チューブの合成に挑戦する。また、様々な曲面状をもつポルフィリン多量体およびお椀型ベンゾサブポルフィリンの合成により、まったく

官能基をもたないフラレン類を固体状態で配向制御できつつある。ポルフィリンの中心金属等を調整することにより、薄膜太陽電池などへの応用が強く期待できる。

電子求引性部位を導入したポルフィリンテープは、その導入量によって酸化還元電位が微妙にコントロールできるため、色素増感太陽電池の構成要素として面白い。変換効率そのものが低くとも、今までは取り逃している近赤外領域の光エネルギーを取り込むことができることは意義深い。研究者の従前のスタイルにはなかったこれらの視点はまさに異分野交流の賜であり、今回のさきがけ研究に研究者自身が求めていたものでもあった。さきがけ研究者間の共同研究を活かし、いよいよデバイス化に挑む。

4. 自己評価

従前の概念にとらわれず、有機化学の真の限界を自らの手で実験的に明らかにしてきた。一見特殊な芳香族化合物に思われるポルフィリンが、実は通常のアレーンと同じく有機合成反応の基質として取り扱えることを見出し、遷移金属を利用したクロスカップリング反応により縦横無尽にポルフィリンを配置し、三次元的にポルフィリン多量体を構築する強力な手法を確立した。

本研究では、膨大な数の化合物を合成することにより、分野の異なる研究者の注意を引きつけ、有益なアドバイスを受けながら研究を進めた。研究計画で提案したチューブ状の化合物やフラレン類の配向制御については予定通り実施できた。また、これまではポルフィリンの光化学にばかり注目してきたが、酸化還元電位についても着目する意識がついたことで、今後の応用研究への大きな足掛かりを得た。

「巨大ポルフィリンアレイの有機合成と機能開拓」の業績に対して第60回日本化学会進歩賞および平成24年文部科学大臣表彰若手科学者賞の栄誉に浴した。研究成果は積極的に国際誌に投稿している。また、一部の成果については国際誌の表紙も飾り、他誌でハイライト記事として紹介されるなど、世界的に注目度が高くなっている。さきがけ研究採択以後、国内外の関連の学会から招待講演への依頼が多くなり、当該分野における活躍が世界的に認められてきている。

5. 研究総括の見解

荒谷博士は、卓越した有機合成技術を武器に、科学に対する鋭い感性をもって世界にない新しい縮合多環分子系の開発を提案し本さきがけ研究に採択された。研究期間は3年間であったが期待通り、次々と新しい分子系を開発し驚きと感動を与え続け、十分な研究成果を上げたと高く評価できる。その研究展開の様子は、躍動感、リズム感にあふれるという印象を周囲に与えるほどである。他研究者への大きな刺激ともなった。巨大ポルフィリンアレイの合成実績を基礎に、1)優れた光捕集能を有するポルフィリン多量体の合成、2)曲面をもつポルフィリノイドの合成と π 共役系化合物の超分子的な組織体の形成を活かした高効率の電荷分離の達成、3)、挑戦的な π 共役系化合物の合成、それぞれの研究項目で新しい分子系を開発し、自由自在に目的分子系、設計した分子系の合成に成功している。従来は、「これまででない分子系を合成する」という視点で自己増殖的に研究展開してきた感があるが、本さきがけ領域に加わったことで、従来に比してより多数の異分野研究者との交流による刺激、触発を受け、分子系の機能性、応用性、他分野との連携などの視点が加味されたと考えられる。今後の大い

なる展開が期待される。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表 (全 31 報)

1. K. Naoda, H. Mori, N. Aratani, B. S. Lee, D. Kim, A. Osuka, Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 9856–9859. (selected as Inside Cover Picture) (Highlighted in *Synfacts*: 2012, 1318)
2. S. Anabuki, H. Shinokubo, N. Aratani, A. Osuka, A meso-Spiro[Cyclopentadiene-Isoporphyrin] from a Phenylethynyl Porphyrin Platinum(II) Pincer Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3174–3177.
3. T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, Porphyrin-hexaphyrin hybrid tapes, *Chem. Sci.*, 2011, 2, 1414–1418.
4. J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, A Porphyrin Nanobarrel That Encapsulates C₆₀, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 16356–16357.
5. J. Song, N. Aratani, J. H. Heo, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, Directly Pd(II)-Bridged Porphyrin Belts with Remarkable Curvatures, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 11868–11869

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表 (国際会議 12 件、国内学会 40 件)

【国際会議 招待講演】

- Naoki Aratani, Takayuki Tanaka, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka, Hybrid Porphyrin Tapes: Creation of Multi-Porphyrinic Systems with Large Two-Photon Absorption Properties, International Symposium on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), Jeju, Korea, July 1–6, 2012.
- Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Novel Fullerene Receptors based on Multi-Porphyrin Arrays, The first symposium on “Carbon Nanoforms”, Toledo, Spain, June 2–3 2011.
- Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Construction of Multi-porphyrin Arrays via Pd-catalyzed Coupling Reactions, 219th Meeting of the Electrochemical Society, Montréal, Canada, May 2011.
- Naoki Aratani, Jianxin Song, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Construction of Various Shaped Multi-porphyrin Arrays via Transition-metal Catalyzed Coupling Reactions, International Symposium on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), New Mexico, 6 July 2010.

【国内学会 招待講演】

- 荒谷直樹、光機能性巨大ポルフィリンアレイの構築、奈良先端未来開拓コロキウム 奈良先端科学技術大学院大学 平成 24 年 12 月 7 日
- 荒谷直樹、巨大ポルフィリンアレイの有機合成と機能開拓、日本化学会第 92 春季年会日



本化学会進歩賞受賞講演 慶応大学 平成 24 年 3 月 26 日

- 荒谷直樹、構造の明確な巨大ポルフィリンアレイの化学、第 3 回 Chembio ハイブリッドレクチャー 東京大学 平成 22 年 11 月 6 日
- 荒谷直樹、様々な形状をもつ巨大ポルフィリンアレイの化学、有機金属若手研究者の会 東京大学 平成 22 年 9 月 15 日
- 荒谷直樹、構造の明確な巨大ポルフィリンアレイの構築、日本化学会第 90 春季年会若い世代の特別講演会 近畿大学 平成 22 年 3 月 27 日

【受賞】

2010年 第 24 回若い世代の特別講演会講演(日本化学会第 90 春季年会)

2011年 第 60 回日本化学会進歩賞

2012年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

2012年 日本化学会欧文誌 BCSJ賞

【著作物】

- N. Aratani, A. Osuka, Synthetic Strategies Toward Multiporphyrinic Architectures, Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard Eds. World Scientific: New Jersey, 2010, Vol. 1, Chapter 1. 1-132.
- 荒谷直樹、光機能性巨大 π 共役系化合物の創製、新エネルギーへの挑戦: 人工光合成をめざして、化学経済, 2011, 58, 62.
- 荒谷直樹、構造の明確な巨大分子を創る、飛翔する若手研究者、化学と工業, 2010, 63, 905.

【アウトリーチ活動】

サイエンスカフェ～化学と珈琲と音楽と～、平成 23 年 2 月 26 日

