

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14067

研究課題名(和文) 会合形成が高度に機能誘発する超分子型光エネルギー変換システムの開発

研究課題名(英文) Construction of aggregation-induced solar energy conversion systems

研究代表者

羽會部 卓 (HASOBE, Taku)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・准教授

研究者番号：70418698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：自己組織化単分子膜法によって金ナノ粒子や金ナノロッドに修飾したペンタセン分子集合体の合成を行い、最近接の分子間によって構築される微小空間を反応場と見なして研究を進めた。具体的に、金表面上のペンタセン分子間は超分子ナノ細孔体と見なすことができ、ペンタセンの電子アクセプターであるC60を良好に内包・集積化できることを蛍光スペクトルによるタイトレーション実験によって明らかにした。また、ペンタセンアルカンチオール修飾金ナノ粒子およびC60の分子集合体のフェムト秒過渡吸収測定では超高速の光誘起電子移動が観測され、湿式セルにおける光電変換特性評価においても良好な光電流発生が可視光領域で観測された。

研究成果の概要(英文)：Supramolecular organization between host and guest molecules utilizing the surface of metal nanomaterials is an interesting research topic in various fields such as optical, energy conversion, biological, and medical applications. Pentacene-alkanethiolate monolayer-protected gold nanoclusters (TP-Cn-X-MPC) and nanorods (TP-Cn-MPR) were successfully synthesized to examine the chain length ($n=7, 11$)-, structural size ($X=S, L$)- and surface shape-dependent structural and photophysical properties. The associate constants (K_{app}) are largely dependent on the sizes of nanoclusters and alkyl chain lengths in TP-Cn-X-MPC ($n=7, 11$), whereas the K_{app} values approximately remain constant in TP-Cn-MPR ($n=7, 11$). Efficient photocurrent generation was successfully observed on SnO₂ films of pentacene and fullerene composites.

研究分野：超分子化学

キーワード：分子集合体

1. 研究開始当初の背景

有機分子の半導体材料としての有用性は近年幅広く認識されており、有機太陽電池・光電変換セルをはじめとする有機系デバイスへの研究展開が盛んに行われている。有機分子は元来ナノメートルサイズ程度の個々に特異な化学構造を有しており、合成化学・超分子化学的アプローチのベースとなる共有結合と非共有結合を巧みに使い分けることによって、単一または複数の構成分子による分子集合体を分子レベルで精密に構造制御できるだけでなく、逆にマクロスコピックに積み上げていくことも可能である。このような超分子的組織化は例えば、光電変換駆動に必須な機能である光吸収及びキャリア生成・移動に適した分子集合体作製にも応用できる。すなわち、適切な距離と配向により構造制御された分子集合体では、単体では現れない特異な光・電子物性の発現が期待できる。

上述の超分子型分子集合体の一つとして、金属ナノ粒子上に色素アルカンチオールを被覆した Monolayer-Protected Clusters (MPCs) が挙げられる。MPCs は、その粒径やアルキル鎖長、表面形状の変化による色素間の距離と配向の制御が可能である。特に、色素間の距離に着目すると、色素同士が近接している場合は会合形成に伴う反応を誘起でき(ケース①)、ある一定の距離がある場合は反応場としてゲスト分子の導入に伴う錯形成(超分子ナノ細孔体)が可能となる(ケース②)。一般に、色素分子を担持した MPCs を光反応系へ展開する場合、最低励起一重項状態 (S_1) に遷移された励起子は金表面との Förster 型の共鳴エネルギー移動により迅速に失活してしまう。この S_1 の励起子を三重項励起状態 (T_1) へ超高速で遷移できれば、励起子の失活の抑制のみならず、長寿命化も期待できる。そこで、我々は上述の①の特長を活かし、MPCs

上での高効率な一重項分裂 (SF) 発現に注目した。SF では S_1 のエネルギー [$E(S_1)$] が T_1 のエネルギー [$E(T_1)$] の 2 倍程度 [$E(S_1) \cong 2E(T_1)$] であることが必須であり、分子会合状態において一光子吸収から二つの T_1 を生成する。したがって、三重項量子収率 (Φ_T) が理論的に 200% となり得る。実際に、我々は $E(S_1) \cong 2E(T_1)$ を満たすペンタセンを用いたアルカンチオール修飾金ナノ粒子を合成し、その光物性を評価したところ $\Phi_T = 172\%$ を達成している。しかしながら、ペンタセン MPC についてケース②についての取り組みはこれまでのところない。

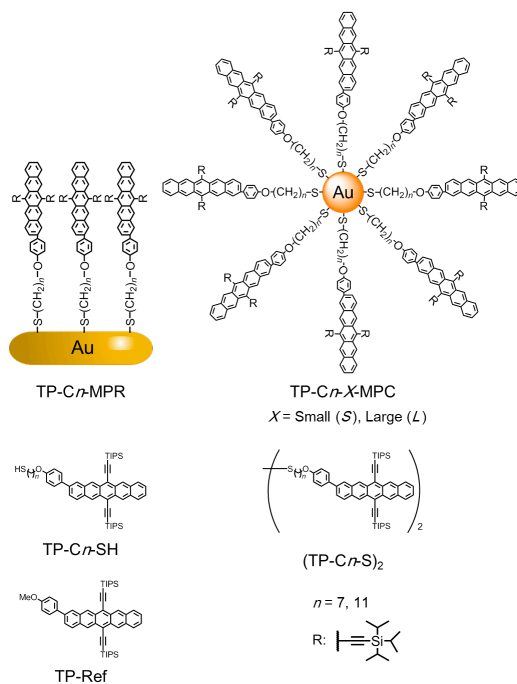


図 1. 本研究で用いる化合物の化学構造 Adapted with permission from *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9043-9052 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01164). Copyright 2017 American Chemical Society.

2. 研究の目的

本研究では、上記の研究成果を踏まえ、未だ検討が行われていない超分子ナノ細孔体のケース②について図 1 に示す化合物を用いて研究を進めることとした。具体的に、ペンタセンアルカンチオールが修飾した金ナノロッド (TP-Cn-MPR $n = 7, 11$) および

金ナノ粒子（粒径とアルキル鎖が異なるもの 4 種類：TP-C_n-S-MPC および TP-C_n-L-MPC $n = 7, 11$ ）、さらにこれらの参照化合物を準備した。ゲスト分子としては代表的な電子アクセプターのフラーレン C₆₀ を用い、基本的な構造および分光特性についても検討を行った。

3. 研究の方法

ペンタセン修飾アルカンチオール (TP-C_n-SH) は 4-ブロモ-*o*-キシレンを出発原料として 6 段階で合成した。次に、既報¹ を参考に臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) により被覆された金ナノロッド (CTAB-MPR) を作製した。最後に、CTAB と TP-C_n-SH の配位子交換反応を行うことでペンタセンアルカンチオールを金ナノロッドへ修飾し、TP-GNR を得ることに成功した。また、参照化合物として TP-Ref とアルカンチオール (C11-SH) を修飾した金ナノロッド (C11-GNR) を用いた。ペンタセン金ナノ粒子 (TP-C_n-X-MPC; $X = S, L$) も当研究室の既報¹ を参考に合成した。これら合成した一連の化合物を用いて、透過型電子顕微鏡による構造解析、定常および時間分解の各種分光スペクトル測定をそれぞれ行った。

4. 研究成果

図 2 には金ナノ粒子の代表例として TP-C7-S-MPC および TP-C7-L-MPC の透過型電子顕微鏡図とそのサイズ解析を示している。一方、図 3 には同様に、金ナノロッドについて TP-C7-MPR および TP-C11-MPR の結果を示している。TP-C7-S-MPC および TP-C7-L-MPC はそれぞれ 1.62 nm および 2.20 nm の平均粒径を有している。TP-C11-S-MPC および TP-C11-L-MPC もほぼ同様の結果であった。一方、金ナノロッドでは、TP-C7-MPR の場

合、短軸 12.3 ± 1.80 nm、長軸 35.7 ± 6.75 nm という結果が得られた。TP-C11-MPR の場合もほぼ同様なサイズであった。

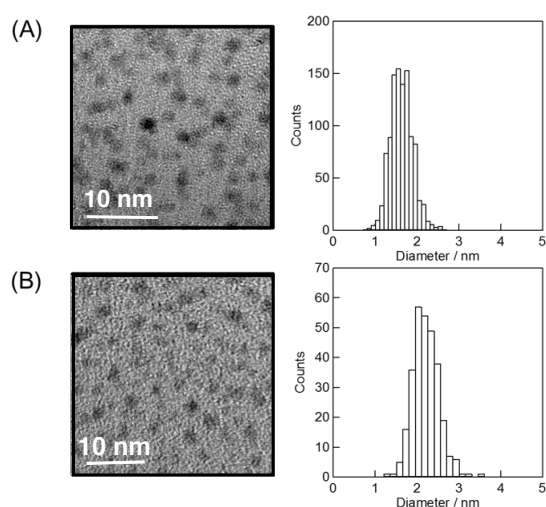


図 2 透過型電子顕微鏡図とそのサイズ解析 (A) TP-C7-S-MPC (B) TP-C7-L-MPC Adapted with permission from *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9043-9052 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01164). Copyright 2017 American Chemical Society.

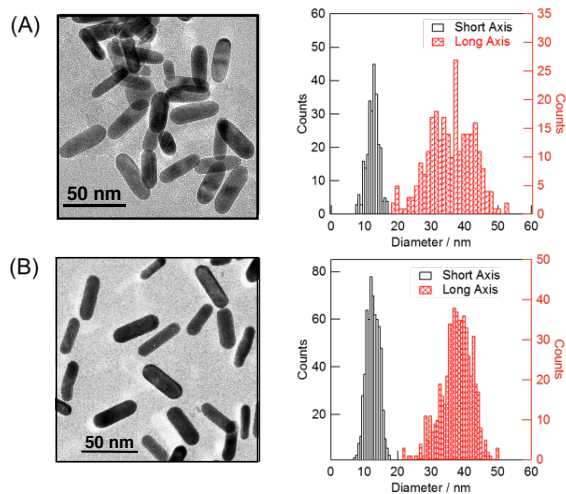


図 3 透過型電子顕微鏡図とそのサイズ解析 (A) TP-C7-MPR (B) TP-C11-MPR Adapted with permission from *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9043-9052 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01164). Copyright 2017 American Chemical Society.

次に、MPCs の錯形成能について系統的に評価するため、TP-C_n-X-MPC と TP-C_n-MPR に対して C₆₀ をゲスト分子とした蛍光消光実験を行った(図 4)。この結果、

C₆₀ の添加に伴う大幅な蛍光消光が観測され、得られた蛍光強度比から会合定数 K_{app} を算出し、TP-C7-S-MPC は $K_{app} = 73,800 \text{ M}^{-1}$ 、TP-C11-S-MPC は $K_{app} = 37,800 \text{ M}^{-1}$ と決定した (表 1)。

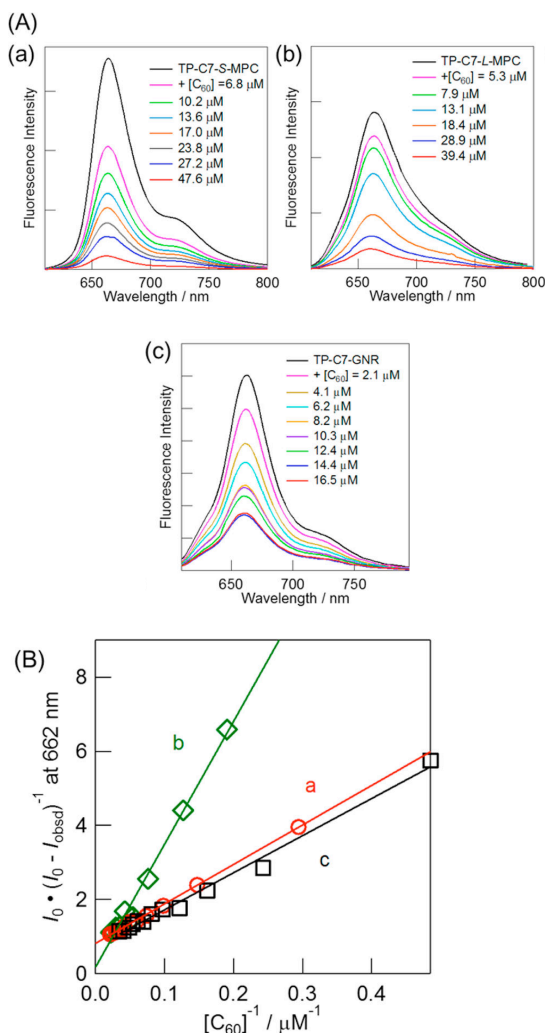


図 4 (A) C₆₀ の様々な濃度による蛍光スペクトルのタイトレーション (a) TP-C7-S-MPC, (b) TP-C7-L-MPC and (c) TP-C7-MPR 励起波長 325 nm. (B) C₆₀ 濃度の逆数に対する $I_0/(I_0 - I_{obsd})$ プロット Adapted with permission from *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9043-9052 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01164). Copyright 2017 American Chemical Society.

この K_{app} の違いを検討するため、内部構造の評価を行った。C₆₀ の直径と TP と C₆₀ の最近接距離を考慮すると、錯形成には少なくとも 10.5 Å の TP 間距離が必要である。TP-C7-S-MPC の TP 間距離が 12.6 Å である

のに対して、TP-C11-S-MPC の TP 間距離は 14.5 Å と相対的に大きく、 K_{app} が分子間距離に依存することを示唆する結果が得られた (図 5)。一方で、TP-C_n-MPR はアルキル鎖長を変えても K_{app} がほぼ一定であり、ナノ粒子とナノロッドの大きな違いが明らかとなった。

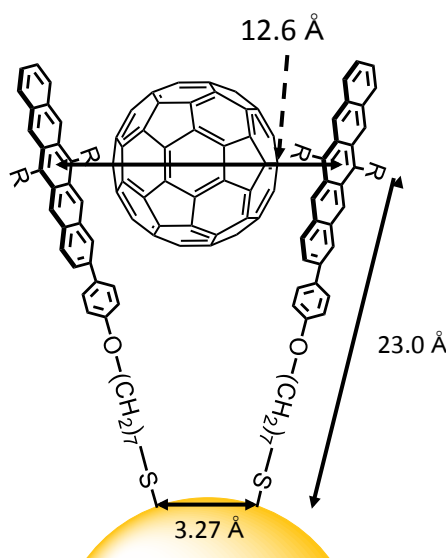


図 5 TP-C7-S-MPC における C₆₀ の内包構造の概略 Adapted with permission from *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9043-9052 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01164). Copyright 2017 American Chemical Society.

また、TP-C7-S-MPC および C₆₀ の分子集合体に対して、フェムト秒過渡吸収測定より照射後ピコ秒オーダーでの超高速光誘起電子移動の観測にも成功している。さらに、酸化スズ透明電極上に TP-C11-S-MPC および C₆₀ の分子集合体を電気泳動法によって薄膜形成させ、湿式セルを用いて光電変換特性の評価を行った。その結果、光電流発生アクションスペクトルでは可視光領域において良好な光電流が観測された。

本研究では、自己組織化単分子膜法によって金ナノ粒子や金ナノロッドに修飾したペンタセン分子集合体の合成を行い、最近接の分子間によって構築される微小空間を反応場と見なして研究を進めた。具体的に、金表面上のペンタセン分子間は超分子ナノ

細孔体と見なすことができ、ペンタセンの電子アクセプターである C₆₀ を良好に内包・集積化できることを蛍光スペクトルによるタイトレーション実験によって明らかにした。金属ナノ粒子ではアルキル鎖長や粒子サイズの違いによって錯形成定数が大きく変わるが、金ナノロッドはアルキル鎖長の変化に関わらずほぼ一定であった。また、TP-C7-S-MPC および C₆₀ の分子集合体のフェムト秒過渡吸収測定では超高速の光誘起電子移動が観測され、湿式セルにおける光電変換特性評価においても良好な光電流発生が可視光領域で観測された。光電変換特性については今後より最適化の必要がある。以上、本研究で示したような超分子化学的手法を用いたナノ細孔体は今後光エネルギー変換、光触媒及びエレクトロニクスなど様々な分野での活用が期待できる。

<引用文献>

- (1) D. Kato, H. Sakai, N. V. Tkachenko, **T. Hasobe**, High-Yield Triplet Excited States in Pentacene Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticle through Singlet Exciton Fission. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 5230-5234 (2016)

5. 主な発表論文等

(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 2 件)

- (1) Kato, D.; Sakai, H.; Araki, Y.; Wada, T.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T., Concentration-Dependent Photophysical Switching in Mixed Self-Assembled Monolayers of Pentacene and Perylenediimide on Gold Nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8695-8706. DOI: 10.1039/C8CP00174J (査読有)

- (2) Kato, D.; Sakai, H.; Saegusa, T.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T., Synthesis, Structural and Photophysical Properties of Pentacene Alkanethiolate Monolayer-Protected Gold Nanoclusters and Nanorods: Supramolecular Intercalation and Photoinduced Electron Transfer with C₆₀. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9043-9052. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01164 (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

- (1) 稲谷 隆太郎・酒井 隼人・TKACHENKO Nikolai・羽曾部 卓 “ペンタセンダイマー修飾 CdSe/ZnS ナノ粒子におけるエネルギー移動と一重項分裂の逐次的反応進行” 日本化学会 第 98 春季年会 日本大学船橋キャンパス 2018 年 3 月
- (2) 三枝 稔幸・酒井 隼人・TKACHENKO Nikolai・羽曾部 卓 “テトラセンアルカンチオール修飾金ナノクラスターの構造制御と一重項分裂を介した長寿命三重項励起子の生成” 日本化学会 第98春季年会 日本大学船橋キャンパス 2018 年 3 月
- (3) 吉野 圭祐、酒井 隼人、羽曾部 卓 “親水性置換基を有するペンタセン誘導体の合成と分光特性” 第 28 回基礎有機化学討論会 九州大学伊都キャンパス 2017 年 9 月
- (4) T. Hasobe and H. Sakai, “High-Yield and Long-Lived Triplet Excited States of Pentacene Alkanethiolate Monolayer Protected Gold Nanoparticles by Singlet Fission” 231st The Electrochemical Society Center Meeting, New Orleans, USA, 2017 年 6 月

- (5) 加藤大貴・酒井 隼人・TKACHENKO
Nikolai・羽曾部 卓 “ペンタセンアル
カンチオール修飾金ナノ粒子の励起
ダイナミクス制御” 日本化学会第 97
春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパ
ス 2017 年 3 月

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽曾部 卓 (HASOBE, Taku)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号：70418698

(2) 連携研究者

酒井 隼人 (SAKAI, Hayato)
慶應義塾大学・理工学部・助教
研究者番号：60708486