

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750022

研究課題名(和文)有機色素ナノ粒子の光エレクトロニクス物性と電子移動

研究課題名(英文)Photo-electronic properties and electron transfer of organic-dye nano particles

研究代表者

三浦 智明(Miura, Tomoaki)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：80582204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：次世代光機能性材料として注目されている有機色素ナノ集合体の光および電子的物性に関する基礎的な知見を得るために、電子供与性ポルフィリン 電子受容性ナフタレンジイミド(NDI)との間の会合体形成および電子移動に関する研究を行った。水溶液中にてアニオン性NDIとカチオン性ポルフィリンとの間で10の5乗を超える高効率な会合定数が見いだされた。分子構造および環境場依存性から、会合体形成は主に疎水性相互作用によって引き起こされ、クーロン力の影響を強く受けていることが明らかとなった。また、分光研究から会合体中におけるピコ秒オーダー以上の高速電子移動および逆電子移動が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Supramolecular complex between water soluble porphyrins (donor) and naphthalene di imides (NDI, acceptor) was studied for the elucidation of basic mechanisms involved in photo-functional or ganic molecular assemblies. Efficient complex formation with an association constant over 10 to the 5th po wer is observed for complexes between a cationic porphyrin and anionic NDIs in an aqueous solution. It has been concluded from structural and environmental effect on the complex formation that the main driving fo rce is the hydrophobic interaction, which is strongly affected by the coulomb interaction. Spectroscopic s tudies indicate the fast forward and back electron transfer in the assembly, of which the time constants a re shorter than a few picoseconds.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：有機色素集合体 光誘起電子移動 水溶性アクセプター 疎水性相互作用 クーロン力

## 1. 研究開始当初の背景

次世代有機機能性材料の機能向上において、分子レベルで物質集合体の内部構造を制御することによる、物質間相互作用の制御がブレイクスルーを生み出す鍵として注目されている。特に有機薄膜太陽電池では集合体薄膜内での電子ドナー(D)および電子アクセプター(A)の適切な配置が重要であるが、分子レベルで任意の構造を精密制御する手法は見いだされていない。

このような背景から非共有結合性の弱い分子間相互作用に着目した超分子化学的な手法に基づき、ポルフィリンなどの機能性有機色素を集合化させ、光、電子物性の向上を図る研究が近年多く行われている。このような系では $\pi$ 軌道のスタッキングに由来した特徴的な光・電子物性が観測される。しかし、集合体形成初期過程において、分子間相互作用の寄与を定量的に評価した例はほとんど知られておらず、様々な構造の分子を合成し、**trial and error** で集合化させる研究が多くを占めていると言える。

このような研究例では一般的に、有機溶媒を用いた溶液プロセスを用いて有機化合物を集合化させる。一方で環境負荷が低い水を用いた集合体作製も近年注目されているが、研究例は限られている。水中では疎水性相互作用など、特有の相互作用による集合化が期待されるが、複数種の分子間相互作用の寄与を系統的に評価した例はほとんど知られていない。

有機分子集合体における光電変換では励起子の移動、D-A 界面における電荷分離、キャリアの移動という3段階の過程が重要となるが、D-A 集合体において電荷分離および再結合を支配する因子については統一的な見解が得られていない。特に、一部の薄膜系において非常に高い電荷分離収率が報告されているが、その微視的メカニズムに関して多くの議論がなされている。ここでの問題点として、関与するD-Aの2分子間の相互作用と、それぞれのユニットが積層していることにより発現する効果とを分けて観測できていないことが上げられる。

以上のような背景から、水中におけるD-A型集合体の形成メカニズムおよび電子移動メカニズムを分子論的に明らかにする基礎研究が重要となる。そのためには、メソスケール(数10 nm - 数 $\mu$ m)の集合体ではなく、数分子レベルの集合体を水中にて形成し、集合体形成および集合体内での電子移動を定量的に評価することが重要な意味を持つ。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は水中における有機分子集合体の形成メカニズムおよび集合体における電子移動メカニズムを物理化学的に明らかにすることである。特に数分子レベルの集合体に着目し、定量的な測定による詳細な議論を行う。ここから、より高機能を発現でき

る分子集合体開発に関する分子科学的指針を得ることが本研究の目標である。

## 3. 研究の方法

次の3つのアプローチによる研究を行った。

- 1) ポルフィリンナノ粒子のアクセプタープローブ表面修飾による光・電子物性の評価
- 2) 水溶性ポルフィリン-水溶性アクセプター間の超分子会合体形成および電子移動の評価
- 3) ミセル表面のアクセプター修飾による、界面電子移動評価

これらの系において必要に応じて有機合成を行いつつ、集合体作製を行った。作製した集合体に関して、分光学的な手法を用いて会合メカニズムおよび電子移動メカニズムの解明を行った。

## 4. 研究成果

### 1) ポルフィリンナノ粒子のアクセプタープローブ表面修飾による光・電子物性の評価

水溶液に分散させたメソスコピック有機色素微結晶体の光・電子物性を評価するために、電子移動活性なプローブ分子による表面修飾を試みた。D性の有機色素である亜鉛テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)の安定な水分散を最沈法によって作製した。光散乱、電子顕微鏡により粒径100 nmの微結晶体を確認した。A型プローブ分子としてピリジル配位部位と水溶性のイソフタル基を持つnaphthal diimide(NDI)であるpy-NDI-ip(図1)を合成した。配位結合の効果を実証するため、イソフタル基を2つ持つip-NDI-ipも合成し、カチオン性ポルフィリン(ZnTMPyP)モノマーとの会合実験を行った。2)に詳述するが、どちらのNDIにおいても非常に高効率な会合体形成が観測されたが、ピリジル-Zn配位結合は非常に弱いことが明らかとなった。そこで本計画は見直すこととしたが、得られた高い会合定数は興味深く、より詳細な研究は本研究の目的とも一致しているため、2)に示す研究を行った。

### 2) 水溶性ポルフィリン-水溶性アクセプター間の超分子会合体形成および電子移動の評価

アニオン性NDIとZnTMPyPはリン酸緩衝液(pH=7)中にて会合体を形成することが、吸収、蛍光スペクトルのNDI濃度依存性から明らかとなった。図1に示すような顕著な蛍光消光からポルフィリン-NDI間の電子移動が示唆された。蛍光消光は2段階の会合モデルで解析され、 $K_1 > 3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_2 = 0.6 \cdot 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ という水溶液中のD-A会合体としては非常に高い会合定数が得られた。図1に推定される会合体構造を示す。

そこでNDIのアニオン性置換基数およびポルフィリンの正負電荷を変えた4種類の組み合わせで会合実験を行った(表1)。

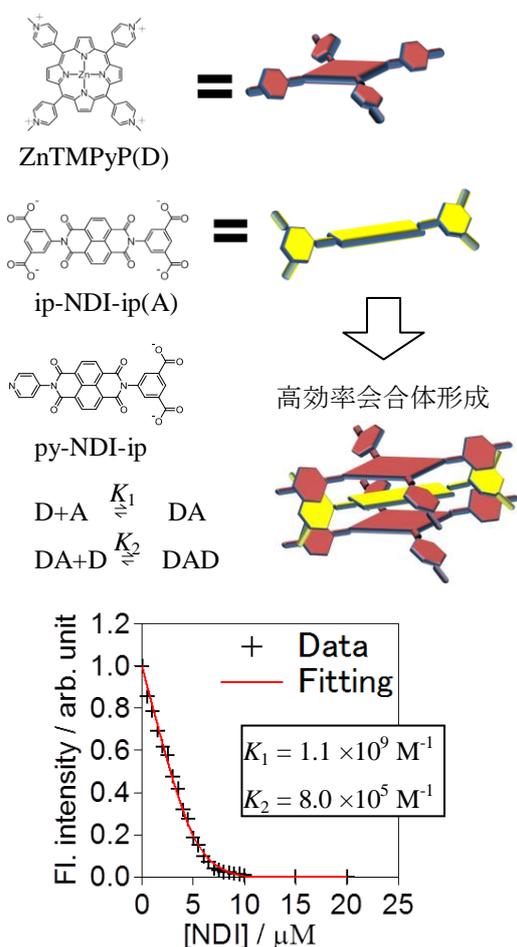


図 1. (上)カチオン性ポルフィリンとアニオン性 NDI の構造と水中における会合体の推定構造。(下)ZnTMPyP 蛍光強度の ip-NDI-ip 依存性と 2 段階会合モデルによる fitting 結果。

表 1. 会合定数( $M^{-1}$ )の置換基効果

	ip-NDI-ip (4 価アニオン)	py-NDI-ip (2 価アニオン)
ZnTMPyP (カチオン)	$K_1 > 3 \times 10^7$ $K_2 = 0.6-1.0 \times 10^6$	$K_1 = 1.1-1.7 \times 10^6$ $K_2 = 1.0-1.6 \times 10^5$
ZnTCPP (アニオン)	$K_1 = 1.2 \times 10^4$	$K_1 = 6.0 \times 10^4$

ZnTMPyP と ip-NDI-ip および py-NDI-ip との会合定数の比較から、会合において正負電荷間のクーロン力が大きな影響を与えていることが明らかとなった。しかし、アニオン性ポルフィリン(Zn tetracarboxyphenyl porphyrin, ZnTCPP)との間にも  $10^4 M^{-1}$  程度の一段階会合が見られることから、主な相互作用は疎水性相互作用であることが示唆された。このことは、カルボン酸が電離せず、クーロン力の働かない有機溶媒中での測定からも支持された。すなわち、従来主な相互作用と言われてきた $\pi$ スタッキングや D-A 間の電荷移動相互作用は、芳香環部位の疎水性相互作用に比べてはるかに小さいことが明らかとなった。

さらに、会合定数は緩衝液のイオン強度と負の相関がみられることが分かり、純水中では高次の会合体形成が起こることが明らかとなった。これはイオンによるクーロン力の遮蔽効果によるものと考えられる。

以上の結果から、水中において D-A 会合体を作製する際は、疎水性相互作用と多点のクーロン力を活用することにより、会合体内部構造を精密制御できる可能性が開かれた。また、イオン強度により会合体形成を速度論的に制御し、メソスコピックな構造制御を行う可能性も示されたと言え、当該分野における材料開発において重要な指針を示すことができた。

フェムト秒時間分解分光からは装置の問題により電荷分離状態の選択的観測ができなかったが、ピコ秒スケール以内での高速電荷分離および再結合を強く示す結果が得られた。この結果は、類似の化合物(アニオン性ポルフィリンおよびカチオン性ペリレンジイミド)を用いた高次積層体において報告されている比較的長い電荷分離寿命( $\sim 2$  ns)とは対照的である。すなわち、高次積層体における、電荷分離直後のホッピングまたは非局在化が高効率電荷取り出しにおいて重要であることが示された。

### 3) ミセル表面のアクセプター修飾による、界面電子移動評価

水中における分子集合体を用いた新たな光エネルギー変換系を目指し、二分子膜類似不均一環境場における電子移動系の研究を行った。中性ミセル(TX-100)ケージの親水性界面に長鎖アルキルビオロゲンアクセプターを固定することに成功し、ケージサイズ(数 nm) はビオロゲン濃度によって制御できることが明らかとなった。

ここに疎水性の多環芳香族ホストとしてコロネンを導入し、時間分解分光および磁場効果を用いて電子移動ダイナミクスの検討を行った。ここから、ミセル系ではあまり観測されない、一重項電荷分離状態に由来する負の磁場効果の観測に成功した(図 2)。磁場効果のケージサイズ依存性から、D-A 間距離の伸長が一重項電荷分離状態の長寿命化において重要であることが示された。

しかし、磁場効果の解析から求まる再結合

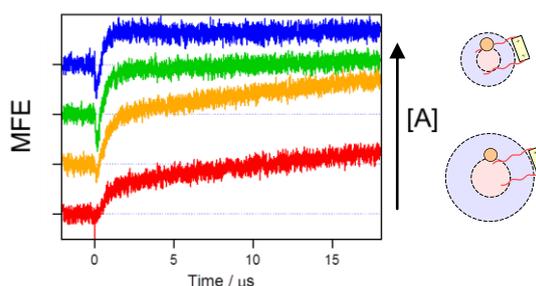


図 2. コロネン-長鎖アルキルビオロゲン吸着ミセル系におけるラジカル収量に対する磁場効果のビオロゲン濃度依存性 (0.2 - 1.8 mM)

速度は  $10^8 \text{ s}^{-1}$  オーダーと大きく、ケージ内拡散による衝突対の寄与によるものと考えられる。すなわち、ケージ内拡散の制御が一重項電荷分離状態の長寿命化において鍵となることが示された。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1) T. Miura, “Supramolecular Control of the Spin-Dependent Dynamics of Long-Lived Charge-Separated States at the Micellar Interface As Studied by Magnetic Field Effect” *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, 6443–6454.

2) M. T. Colvin, R. Carmieli, T. Miura, S. Richert, D. M. Gardner, A. L. Smeigh, S. M. Dyar, S. M. Conron, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, “Electron Spin Polarization Transfer from Photogenerated Spin-Correlated Radical Pairs to a Stable Radical Observer Spin” *J. Phys. Chem. A* 2013, 117, 5314–5325.

〔学会発表〕(計 11 件)

1) 望月皓・三浦智明・羽曾部卓 「水溶性ポルフィリンおよびナフタレンジイミド誘導体の会合体形成における溶媒環境場の効果と光誘起電子移動特性」日本化学会第 94 春季年会 2014/3/27-30, 名古屋

2) 望月皓・三浦智明・羽曾部卓 「水溶液中におけるポルフィリン及びナフタレンジイミド誘導体の高効率超分子会合体形成機構」第 24 回基礎有機化学討論会 2013/9/5-7, 東京

3) T. Miura, K. Maeda, H. Murai, T. Ikoma “Supramolecular Control of Spin-Dependent Electron Transfer Dynamics in Micellar Supercages as Studied by Magnetic Field Effects” The 13th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, 2013/4/22-26, Bad Hofgastein, Austria.

4) 望月皓・三浦智明・羽曾部卓 「水溶液中におけるポルフィリン及びナフタレンジイミド誘導体の高効率会合体形成及び光誘起電子移動特性」日本化学会第 93 春季年会 2013/3/22-25, 草津

5) 三浦智明・前田公憲・村井久雄 「超分子的アプローチによる段階的電荷分離系の構築および電荷分離状態のスピンダイナミクス」第 51 回電子スピンサイエンス学会年会 2012/11/1-3, 札幌

6) 三浦智明 「非イオン性ミセルを反応場とした長寿命一重項電荷分離系構築と磁場効果によるラジカル対ダイナミクス解析」2012 年光化学討論会 2012/9/12-14, 東京

7) T. Miura “Importance of Spin Dynamics for Mechanistic Studies on Electron Transfer in Donor-Bridge-Acceptor and Related Systems” 2012 年光化学討論会国際シンポジウム 2012/9/12-14, 東京

8) T. Miura “Spin Dynamics of a Long-lived Singlet Born Radical Ion Pair Created in an

Acceptor-adsorbed Micellar Super-cage” The 2nd International Symposium on Electron Spin Science, 2012/7/23-25, Matsushima.

9) 三浦智明・羽曾部卓 「長鎖アルキルピオローゲン-ミセル複合体における光誘起電子移動とスピンダイナミクス」日本化学会第 92 春季年会 2012/3/25-28, 横浜

10) 三浦智明・羽曾部卓 「疎水相互作用を利用した長寿命電荷分離系構築の試みおよび電荷分離状態のスピンダイナミクス」第 50 回電子スピンサイエンス学会年会 2011/11/16-18, 仙台

11) T. Miura, M. R. Wasielewski “Extracting Molecular Motion That Gates Charge Transport among Molecular Wires from the Spin Dynamics of the Radical Pair” The 12th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, 2011/5/15-20, Noordwijk, Netherlands.

〔その他〕

受賞

1) The International EPR Society Young Investigator Award 2014.

2) 2013 年度電子スピンサイエンス学会奨励賞

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

三浦 智明 (MIURA Tomoaki)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：1000080582204