

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21108009

研究課題名(和文)デンドリマーによる配位プログラミング

研究課題名(英文)Coordination Programming based on Dendrimers

研究代表者

山元 公寿(Yamamoto, Kimihisa)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：80220458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 90,200,000円、(間接経費) 27,060,000円

研究成果の概要(和文)：ポテンシャルをプログラミングするため、メタ位置換型デンドリマーを設計し、合成した。メタ位置換型デンドリマーはパラ位置換型と比べて緩やかではあるが逆のポテンシャル勾配を有していることが明らかとなった。これにより、金属集積のバリエーションを拡張できた。

デンドリマー型の骨格による被覆がラジカル種の生成を促進することを利用し、光電デバイスの効率を飛躍的に高めることができた。亜鉛ポルフィリンを増感剤とした第4世代のデンドリマーに組み込んだ系では同じ強度の光励起に伴って20倍の感度向上を達成した。分子と分子の界面に樹状分子を挿入するだけで効果的に一方向の電子移動のみを抑制できることを初めて実証した。

研究成果の概要(英文)：Metha-substituted phenylazomethine dendrimers were synthesized based on the molecular design for the potential programming. The metha-substituted phenylazomethine dendrimers shows a smaller reverse potential gradient than that of para-substituted model dendrimers. The dendrimers will expand the variation of the metal-assembling structure. The efficiency of the photoelectric device drastically increases to promote the formation of radical species using shell effect of the dendrimer for the porphyrine center. We achieved sensitivity improvement of 20 times using the fourth generation dendrimer with a zinc porphyrin core. We firstly demonstrated that using the potential-programmed dendrimer promote only one-way electron transfer effectively in the interface of molecules and molecules. The results are expected to widely expand the application.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学・高分子化学

キーワード：Coordination Programming

1. 研究開始当初の背景

次世代の高効率光電変換には、ロスなく電子を放出し長寿命の電荷分離を実現できる分子システムの創製が強く望まれているが、いまだ単純なシステムで実現されていない。

光合成中心の電荷分離寿命は数秒に達するが、現在の人工分子における常温下での最長寿命は300μsecにすぎない。従来まではドナーとアクセプターを単純に連結するアプローチに過ぎず、限界があるためである。

2. 研究の目的

次世代の光電変換材料は単一分子レベルでポテンシャルをプログラムされた単純なシステム構築が鍵とされているが、まさに、研究者独自のこれまでの成果はこの要望に見合う新しい材料と成りえる。 dendritic の配位プログラミングを利用して、全く新しい電荷分離機構にもとづく光電変換素子を目指した。研究者らは独自に開発したフェニルアゾメチン dendritic (DPA) を用いて、その高度に規制、配向された分子アーキテクチャに基づいて強い分子内電子勾配を利用し、DPAが光電変換効率を飛躍的に高める電子整流作用を示すことを実証する。

具体的には本申請では (1) 電子移動過程の解析と制御 (2) 高効率光電変換素子の作製と実証に焦点を絞って班員とも連携して強力に推進する。

3. 研究の方法

本研究で得られるベクトルの揃った電子移動の成果を更に発展させるため、酸化還元電位を考慮した精密ヘテロ金属集積構造の解明を行う。分子内ポテンシャル勾配を増幅させた高速多電子移動過程を構築し、フラッシュフォトリスシスによる光誘起電子移動の直接観測により、ベクトルの揃った高速多電子過程を解明する。DPA を光導電物質の電荷発生材料として活用し、再結合を抑えることによって 100 %に近い電荷発生効率を持つ光電変換分子素子を作製し、機能評価を行う。

4. 研究成果

(1) 電子密度勾配の自在プログラミング

メタ位置換型のフェニルアゾメチン dendritic は従来のパラ位置換型のフェニルアゾメチン dendritic の合成と同様に、四塩化チタンによる脱水縮合と過マンガン酸カリウムを用いた酸化反応の繰り返しにより第4世代までを合成した。

合成したメタ位置換型 dendritic の流体力学半径はパラ位置換型と比較して僅かに小さい。メタ位置換型の方が構造上内側への巻き込みが大きいものと考えられる。しかし、分子モデリングの結果と合わせて、分子

内に大きな立体障害が生じておらずパラ位置換型との比較が可能であることを確認した。UV-vis スペクトルを測定したところ、パラ位置換型では世代上昇と共に吸収が長波長シフトするが、メタ位置換型ではこのようなシフトがほとんど見られなかった。共役が切断されていることを示しており、共役を通じて内層へと電子供与が行われているパラ位置換型とは異なる勾配の発現が期待される。

メタ位置換型 dendritic と GaCl₃ との UV-vis タイトレーションをクロロホルム:アセトニトリル=1:1 溶媒中で行った (Fig. 3)。0-8 当量、9-12 当量、12.5-14 当量、14.2-15 当量の滴下中にそれぞれ異なる等吸収点が観測された。等吸収点のシフトに要した GaCl₃ の当量と dendritic の外層からのイミン数が一致したことからメタ位置換型フェニルアゾメチンでは外層からの放射状段階的錯形成が起きていることが明らかとなった。

各世代のメタ位置換型フェニルアゾメチン dendritic とトリフルオロ酢酸 (TFA) とのタイトレーションを塩化メチレン:アセトニトリル=1:1 溶媒中で行った。得られたタイトレーションカーブと理論曲線とのフィッティングを行うことで各層のアゾメチンと TFA との錯形成定数を算出した。内層からの段階的錯形成や全配位座のランダムな錯形成を仮定するとフィッティングが困難であったことから GaCl₃ とのタイトレーションと同様に外層からの放射状段階的な錯形成が起きていることが確認された。得られた各層の TFA との錯形成定数をパラ位置換型の dendritic で求められた過去の測定結果と比較した。メタ位置換型 dendritic はパラ位置換型 dendritic と比べて緩やかではあるが逆のポテンシャル勾配を有していることが明らかとなった。メタ位置換型ではパラ位置換型でみられるような共役を通じた内層への電子供与の連鎖が抑制され、炭素-窒素原子間の電気陰性度の差に基づく外層への誘起的な電子求引性によってこのような逆のポテンシャル勾配が発現したものと考えられる。

(2) 電子移動の制御に基づく光導電素子応答の増幅

このポテンシャルの傾斜を利用することで電子移動の制御、および光電デバイスの高効率化が可能であることを見いだした。亜鉛ポルフィリンをコアに有するフェニルアゾメチン dendritic は、各種溶媒中にて光吸収に伴いポルフィリンコアの励起状態を生成する。電子受容性の分子との共存下では電子移動に伴って電荷分離状態に相当するカチオンラジカルとアニオンラジカルを生成する。

このラジカルイオン対はエネルギー的に

非常に不安定であり、通常は数マイクロ秒程度でアクセプター分子アニオンからポルフィリンカチオンへの逆方向の電子移動が起こり元の基底状態に戻る再結合反応が起こる。 dendroliマー骨格でポルフィリンを被覆することによって、この再結合反応を効果的に減速させることに成功し、数十ミリ秒まで寿命を拡張することができた。この電荷分離速度と逆方向の電子移動に伴う再結合速度を評価したところ、 dendroliマーの世代数を上げていくに従って相対的に再結合がより強い減速を受け、結果「電荷分離 > 再結合」となることが判明した。即ち、 dendroliマーの骨格を介した分子の内部のポルフィリンから外部のアクセプターへの電子移動を促進し、逆方向の電子移動を効果的に抑制していることを意味する。

dendroliマー型の骨格による色素中心(ポルフィリン)の被覆がラジカル種の生成を促進することを利用し、光電デバイスの効率を飛躍的に高めることができる。実際に亜鉛ポルフィリンを増感剤とした光導電セルにおいて低分子の亜鉛ポルフィリンに比べて第4世代の dendroliマーに組み込まれた亜鉛ポルフィリンでは同じ強度の光励起に伴って20倍の感度向上を達成した。

分子と分子の界面に樹状分子を挿入するだけで効果的に一方の電子移動のみを抑制できることを初めて実証した。同原理を拡張することによって太陽電池等へも応用が可能であると期待される。

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 5 件)

- 1) Masashi Takahashi, Takane Imaoka, Yushi Hongo, Kimihisa Yamamoto, "Highly-Active and Poison-Tolerant Pt₁₂ Subnanocluster Catalyst for Reductive Amination of Aldehydes with Amines", Dalton Trans. 査読有, 42, 15919, 2013
DOI: 10.1039/C3DT52099D
- 2) アルブレヒト健, 山元 公寿, “ dendroliマーとエレクトロニクス”, 高分子論文集, 査読有, 69, 251-259, 2012
DOI: https://www.jstage.jst.go.jp/article/koron/69/6/69_2012-0003/_article/-char/ja/
- 3) Albrecht Ken, Pernites Roderick Felipe, Mary Jane, Advincula Rigoberto C., Yamamoto, Kimihisa, “Patterning

Carbazole-Phenylazomethine Dendrimer Films”, Macromolecules, 査読有, 45, 1288-1295, 2012
DOI: 10.1021/ma202485h

- 4) Imaoka Takane, Kawana Yuki, Yamamoto Kimihisa, “Copper-Containing Bimetallic Complexes as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidative Coupling Polymerization”, Polymers Advanced Technologies, 査読有, 22, 1261-1265, 2011
DOI: 10.1002/pat.1955
- 5) Yousuke Ochi, Mana Suzuki, Takane Imaoka, Masaki Murata, Hiroshi Nishihara, Yasuaki Einaga, and Kimihisa Yamamoto, “Controlled Storage of Ferrocene Derivatives as Redox-Active Molecules in Dendrimers”, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 132, 5061-5069, 2010

[学会発表] (計 7 件)

- 1) Kimihisa Yamamoto, “Fine-controlled Metal-assembling Using a Dendrimer Reactor”, Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation (招待講演), 2014年3月10日-11日, Gakushi-Kaikan, Hiroshima University
- 2) Kimihisa Yamamoto, “Formation of Subnano Pt Particles using a Dendrimer Reactor”, 2nd International Conference on Nanotek and Expo“(Nanotek-2012) (招待講演), 2012年12月3日-5日, Philadelphia Center City, USA
- 3) Kimihisa Yamamoto, “Coordination Programming In Dendrimers”, France-Japan Coordination Chemistry Symposium(招待講演), 2011年6月28日-7月2日, Rennes, France
- 4) Kimihisa Yamamoto, “Fine Control of Metal Assembly in Dendrimers”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) (招待講演), 2010年12月15日-20日, Hawaii, USA
- 5) Kimihisa Yamamoto, “Synthesis of Fine-controlled Metallodendrimers”, 6th International Symposium On High-Tech Polymer Materials (HTPM-VI) (招待講演), 2010年11月7日-11日, Xiamen City, China

- 6) Kimihisa Yamamoto, “Synthesis of Fine-controlled Metallodendrimers”, the 11th Eurasia Conference on Chemical Science (招待講演), 2010年10月6日-10日, Dead Sea, Jordan
- 7) Kimihisa Yamamoto, “Suprametallo-dendrimers based on Fine-controlled Metal-assembly”, 5th Forum on New Materials (CIMTEC) (招待講演), 2010年6月13日-18日, Montecatini, Italy

[その他]

6. 研究組織

(1)研究代表者

山元 公寿 (YAMAMOTO, Kimihisa)
東京工業大学・資源化学研究所・教授
研究者番号：80220458

(2)研究分担者

田 旺帝 (CHUN, Wang Jae)
国際基督教大学・教養学部・准教授
研究者番号：40344501

(3)研究分担者

今岡 享稔 (IMAOKA, Takane)
東京工業大学・資源化学研究所・准教授
研究者番号：80398635

(4)連携研究者

山下 建 (YAMASHITA, Ken)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号：50599561