

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04590

研究課題名(和文) 樹状配列したレドックス分子による傾斜接合界面の構築とキャリア輸送制御

研究課題名(英文) Conical gradient junctions of dendritic redox-active molecular arrays on electrodes

研究代表者

河内 岳大 (Kawauchi, Takehiro)

龍谷大学・理工学部・准教授

研究者番号：70447853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：金属/有機接合は分子エレクトロニクスにおける基本的な「構成要素」である。しかしながら、半導体接合や金属/半導体接合と比較すると、構造制御した金属/有機接合に関する研究報告は極めて少ない。本研究では、有機半導体分子を精密に配列した構造制御有機/金属接合界面の構築について検討した。我々は、ピオローゲン(1,1'-二置換-4,4'-ビピリジリウム塩)およびメルカプトデシル基からなる樹状分子の自己組織化を利用することで、金属表面を起点としてレドックスユニットの濃度勾配が増加するApical-typeと、逆に減少するBasal-typeの「分子」傾斜接合を構築することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Metal/organic junctions with electrical connections are fundamental “building blocks” in molecular electronics. However, the understanding and property control of metal/organic junctions are underdeveloped because no clear-cut strategy exists for the construction of structured metal/organic junctions. Here, we demonstrate such a strategy for the construction of three-dimensional molecular arrays to a metal electrode by exploiting dendritic molecular architecture. Newly designed dendritic molecules consisting of viologens as the framework and mercapto groups as anchor units form unique self-assembled monolayers (SAMs) on a gold surface. The dendritic molecules exhibit a conical shape and closely pack to form cone arrays on the substrate. Differences in the introduction position of the anchor units result in apical- and basal-type cone arrays in which the spatial concentration of the viologen units can be precisely configured in the molecular cones.

研究分野：機能性高分子

キーワード：ナノ表面・界面 自己組織化単分子膜 有機-金属接合 分子配列 電荷輸送

1. 研究開始当初の背景

光合成の電子伝達系は、Z-スキームとしてよく模式化されているように、酸化還元電位の異なる分子を連結し、電子は電位の高い所から低い所へ流れるように輸送されているように見える。人工光合成の研究においても、Marcus 理論に基づき、電子移動前後におけるギブズ自由エネルギー変化 ($-\Delta G_0$) が大きくなるように分子が連結されている。しかしながら光合成の素過程をよく見てみると、必ずしも $-\Delta G_0$ が大きな分子連結ばかりではないことに気付く。光化学系 II の初期過程では反応中心 2 量体からフェオフィチンやいくつかの単量体色素を介在媒体とする超交換相互作用によって電荷分離距離を大きくしている。その後の伝達系、例えばクロロフィルユニット間やシトクロムユニット間などの電子リレー系では、ほぼエネルギーロスのない電子移動平衡がシーケンスをつくり高効率輸送を達成している。驚くべきことは、 $-\Delta G_0$ が 0.15 eV 以下の平衡系であっても、100%の輸送効率を達成していることである。これらの平衡系における電子伝達は、タンパクによるユニットの緻密な空間配列制御により達成されている。

2. 研究の目的

本研究では、この光合成素過程にみられるユニット精密配列に基づく電子リレーシーケンスを、分子デバイスに実装可能な形で人工的に構築することを目指した。我々が着目した構造は、樹状構造である。樹状構造とは、樹木の枝のように幹から遠ざかるにつれ枝分かれしていく構造であり、単純な一次構造であるが、その始点を定めることで構成ユニットの空間分布に勾配をつくることができ、高次構造制御に直結する。有機分子ユニットを樹状に配置して傾斜配列させれば、常に末梢に向かう経路の方が逆移動である幹に戻る経路よりも多くなるので、発生したキャリアを電位エネルギーの損失なく、界面から離れる方向にキャリアを輸送できるのではないかと考えた。この樹状構造に基づくエントロピー駆動型のキャリア輸送を原理実証するため、レドックス活性分子であるピオローゲン (1,1'-二置換-4,4'-ビピリジニウム塩) を樹状に連結した分子を合成し、その電子輸送能や集積化について検討した。

3. 研究の方法

マイクロ波加熱は Anton Paar 製 Monowave300 を用いて行った。電気化学測定用 SAM の作製には、Si 基板上に熱蒸着法もしくはスパッタ法により作製した Au 板を用いた。合成したピオローゲン樹状配列分子のエタノール/アセトニトリル (1/1, v/v) 溶液を 2 mM で調製し、Au 板を室温で浸漬した。Ar 雰囲気下で 48 時間以上静置した後、基板をアセトニトリルで 5 秒間リンスし、 N_2 フロー中で乾燥した。得られた SAM の電気化学測

定は IVIUM 製 Compactstat を用い、100 mM $NaNO_3$ 水溶液中で SCE を参照電極、Pt を対極として行った。

4. 研究成果

(a) マイクロ波加熱を用いたピオローゲン樹状配列分子の迅速合成

分子を樹状に連結する「 dendrimer 合成」は一般的に煩雑で時間がかかるが、我々は官能基の不活化と活性化プロセスを経る必要のない簡便かつ迅速なピオローゲン樹状配列分子の合成法を確立した。例として、 ω -メルカプトデシル基を有するピオローゲン樹状配列分子の合成について述べる (図 1)。チオール部位をアセチル基 (Ac) で保護した $AcS(CH_2)_{10}Br$ を出発原料とし、4,4'-bipyridyl の連結によるピオローゲン骨格の導入および 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene (TBMB) による分岐構造の導入反応を繰り返すことで高世代の樹状配列分子を合成した。一般的なオイルバス加熱による合成法では分子内および分子間での副反応が併発するため、購入可能な TBMB は使用できず、部分的に OH 基に変換したものを用いる必要があった。また、高世代のものほど反応には時間がかかり (第 3 世代では数日の反応時間) Br 化というステップが必要になってしまう。我々は、マイクロ波加熱を用いることで TBMB を使用しても副反応を抑制し、不溶化することなく目的の *N*-ベンジル化体を 10 分程度で合成できることを見出した。保護基であるアセチルチオ基は酸処理により容易にメルカプト基に変換することができる。本手法により、 ω -メルカプトデシル基を樹状構造の頂点部 (A1, A2, A3, 数字は世代数) または基底部 (B1, B2, B3) に組み込んだ世代数 1~3 のピオローゲン樹状配列分子を短時間で収率良く合成することが可能となった。

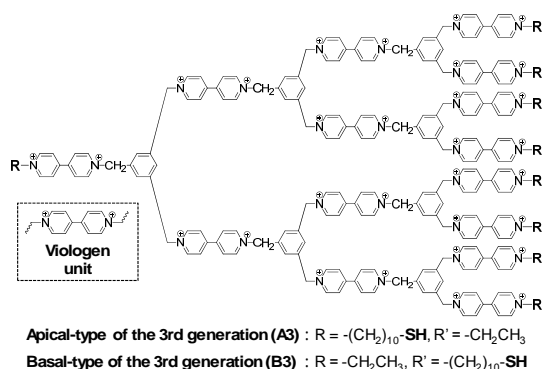


図 1. 第 3 世代ピオローゲン樹状配列分子の化学構造.

(b) ビレンを導入したピオローゲン樹状配列分子のレーザー励起時間分解分光測定

樹状構造に基づくエントロピー駆動型のキャリア輸送を原理実証するため、ピオローゲン樹状構造の頂点部に電子供与体である

ピレンを連結し、溶液中でのレーザー励起時間分解分光測定を行った。その結果、ピレンの光誘起電子移動により生成するピオローゲンカチオンラジカルが、樹状構造の世代の増加に従い、ユニット間の自己電子交換 (self-exchange) によりピレンへの逆電子移動が抑制されることがわかった (図 2)。第 3 世代のものでは 50 ps 以上の寿命を持つカチオンラジカルの濃度が約 10 倍にもなり、想定した樹状構造によるキャリア輸送が確認できた (Rutgers 大学の Piotrowiak 教授との共同研究)。さらに興味深いことに、光合成中心と同様、隣接したピオローゲン間の LUMO 軌道を介した超交換相互作用に基づく長距離輸送を示唆する結果が得られ、多数の樹が寄り集まった構造の優位性も示唆された。

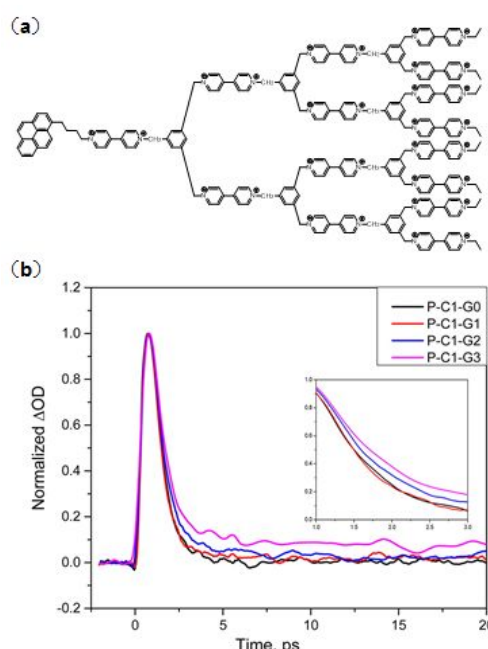


図 2 ピレンを連結した第 3 世代ピオローゲン樹状配列分子 (a)。励起ピレンからの電子移動により生成したピオローゲンカチオンラジカル (600 nm) の過渡吸収減衰曲線 (b)。

(c) 有機半導体分子の傾斜配列による新しい接合界面の構築

次に、樹状配列分子の電極上への集積化について検討した。まず、樹状構造の頂点部 (Apical type, **A**) および基底部 (Basal type, **B**) にチオール基を導入した一連のピオローゲン樹状配列分子について、重アセトニトリル中での PFG-NMR による拡散係数測定を行った。剛体球モデルに基づいた樹状分子の流体力学的半径を求めたところ、MM 計算により見積もった分子半径と良好一致を示し、樹状分子は溶液中では広がったコンフォメーションであることがわかった。

第 3 世代の樹状構造の基底部にチオール基を導入した分子 (**B3**) のエタノール/アセトニトリル溶液に Au 板を浸漬し、自己組織化単分子膜 (**B3-SAM**) を作製した。100 mM NaNO₃

中における **B3-SAM** のサイクリックボルタムメトリー (CV) 測定では、 $E_{1/2} = -402$ mV (vs. SCE) にピオローゲンユニットの 1 電子目のレドックス応答が観測された。ピーク電流密度はスキャン速度に対して 1 次で比例したことから、表面に固定された分子の電極反応であることが確認できた。ピオローゲンユニットが一つだけのもの (**Vio**)、**B1**、**B2** についても同様に Au 上に SAM を作製し、電気化学測定により評価した。応答したピオローゲンユニットのクーロン数から樹状分子の表面被覆量 (Γ_D) 及び 1 樹状分子あたりの占有面積 (S_D) を求めた (表 1)。ピオローゲンユニットが基板に垂直配向して最密充填構造をとることが知られている **Vio-SAM** の S_D は 40 Å² であった。**B1**~**B3** と世代が増加するに従い S_D は増加した。**Bn-SAM** は 1 樹状分子中に複数のチオール基を有する多座化合物である。そこで、チオール基の占有面積 (言い換えれば基底部のピオローゲンユニットの占有面積, S_p) を求めたところ、**B1-SAM** では 50 Å² となり、**Vio-SAM** の S_D (40 Å²) と良く一致した。興味深いことに、**B2**、**B3** と世代が増加しても S_p は変化しなかった。この結果は、**Bn-SAM** ではメルカプトデシル基が連結した基底部のピオローゲンユニットが **Vio-SAM** と同様の充填構造をとり、その他のピオローゲンが勾配を持って積み上がったピラミッド状であることを示唆する (図 3a)。**B3-SAM** の XPS 測定を行ったところ、フリーの-SH は観測されず、8 本の ω-メルカプトデシル基が全て Au に結合していることが確認できた。

表 1. Characterization of SAMs prepared with viologen-arranged molecules.

	Γ_D^a	S_D^a	S_p^a
	mol cm ⁻²	Å ²	Å ²
Vio	4.1×10^{-10}	40	-
B1	1.7×10^{-10}	99	50
B2	8.1×10^{-11}	206	51
B3	4.3×10^{-11}	385	48
A1	1.8×10^{-10}	94	47
A2	1.1×10^{-10}	153	38
A3	0.7×10^{-10}	253	32

Γ_D , surface density of the molecule. S_D , area occupied by one molecule. S_p , area occupied by one peripheral viologen unit.

^a Determined by chronocoulometry with the potential step from -650 mV to -200 mV vs. SCE in 100 mM NaNO₃.

ω-メルカプトデシル基を樹状構造の頂点部に導入した **An** でも同様に SAM を作製し、電気化学測定を行った。世代の増加に従って S_D は増加し、**A3-SAM** では 253 Å² となった。この値は液中での拡散係数測定から予想される分子断面積 (506 Å²) よりも小さく、嵩高い樹状構造をテイルに有する **An** であっても比較的密にパッキングしていることがわかった。**A1**、**A2**、**A3-SAM** における基底部ピオローゲンユニットの占有面積 S_p はそれぞれ 47、38、32 Å² となり、**Vio-SAM** の S_p (40 Å²) に近い値となったことから、**Bn-SAM** と

は構造が反転した逆コーン型構造が示唆された(図 3b)。すなわち、アンカーユニットの導入位置が異なるビオローゲン樹状配列分子の自己組織化により、金表面上のビオローゲンユニットを分子レベルで精密に3次元配列 (= 電極界面に垂直な方向に密度傾斜) することに成功した。

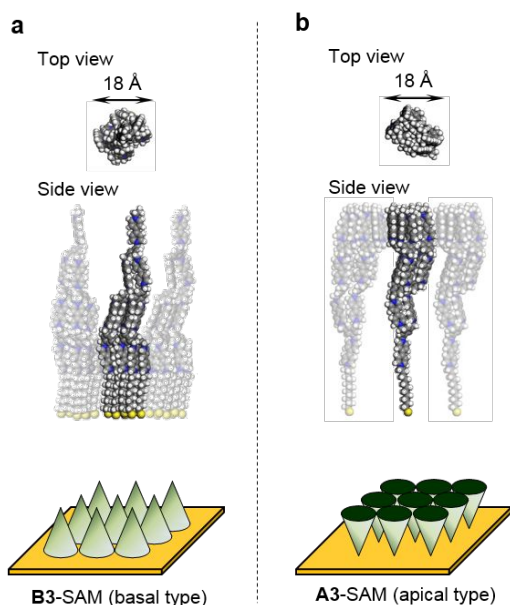


図 3. ω -メルカプトデシル基を頂点部または基底部に導入した第3世代ビオローゲン樹状配列分子が形成する SAM の模式図。

(d) ω -メルカプトデシル基を有するビオローゲン樹状配列分子の Au 表面における特異的吸脱着挙動

ビオローゲン樹状配列分子はポリカチオンであり、嵩高い樹状構造であるため、通常のアルカンチオール吸脱着とは異なる挙動を示すことが予想された。そこで、 ω -メルカプトデシル基を有するビオローゲン樹状配列分子の吸脱着挙動について、世代や分岐の向きの影響を詳細に検討した。

まず、Au 上への吸着について、浸漬時間の影響を調べた。エタノール/アセトニトリル溶液 (2 mM) を浸漬液とし、所定の浸漬時間経過後に得られた SAM の分子吸着量 (Γ) を電気化学測定により求めた。ビオローゲンユニットが1つだけの **Vio** では、数分で Γ は増加するものの飽和に達するには数時間が必要であった。この2段階での吸着挙動は典型的なアルカンチオールの SAM 形成時にも見られ、表面吸着と再配列に相当すると考えられる。一方、樹状分子 (**A1**~**A3**) では5分以内に飽和吸着量 (Γ_s) に達し、再配列に相当する挙動は見られなかった。かさ高い樹状構造により、デシル基の van der Waals 相互作用による再配列が阻害されたものと考えられる。

A3 は分子間のクーロン反発が大きく、かつ嵩高い樹状構造であるためデシル基の Van der Waals 相互作用の影響が小さい。これらの

ことから、通常のアルカンチオールの SAM と比較して、樹状分子は脱離し易いと考えられる。そこで飽和した **A3**-SAM を水中に室温で静置した後、サイクリックボルタメトリー (CV) を測定したところ、ビオローゲン由来の応答が経時に伴い減少し、樹状分子が脱離していることが確認できた。オクタデカンチオール水中での脱離率は2日後でも10%程度と報告されているのに対し、樹状分子の脱離率は2時間後には約80%にもなり、極めて脱離しやすいことがわかった(図4)。誘電率の低いアセトニトリル中では脱離がより進行した。興味深いことに NaNO_3 水溶液中では脱離が大きく抑制され、アルカンチオールと同程度に安定な SAM が得られることがわかった。一方、200 mM グルコース水溶液中では水のみと同程度に脱離が進行した。これらの結果から、脱離挙動においては分子間のクーロン反発が支配的であると結論付けることができる。この脱離現象を利用することで、ビオローゲン樹状分子の被覆率を制御することが可能となった。ビオローゲンはカチオン性であり、対アニオンを、 PtCl_4 、 PdCl_4 、 CuCl_4 などに容易に変換することができる。従って、脱離によって被覆率を制御した SAM は、アニオン性分子やナノ粒子を基板上に規則配列するためのサイズチューナブルなテンプレートとしての利用が期待できる。

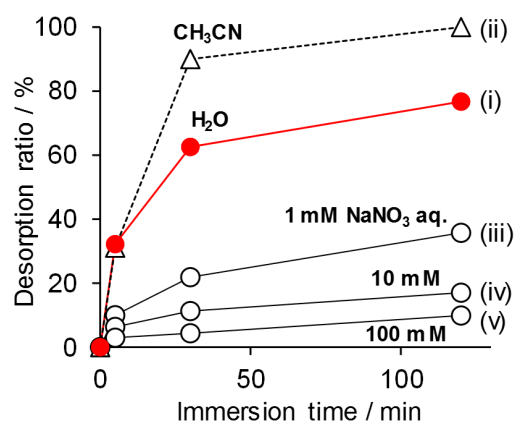


図 4. Changes in desorption ratio of **A3**-SAM by immersing into H_2O (i), MeCN (ii), NaNO_3 aqueous solutions at 1 (iii), 10 (iv), and 100 mM (v) with the immersion time.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件, いずれも査読有)

[1] Takehiro Kawauchi, Takahiro Kojima, Hiroshi Sakaguchi, Tomokazu Iyoda "Electrostatic Repulsion-Induced Desorption of Dendritic Viologen-Arranged Molecules Anchored on a Gold Surface through a Gold-Thiolate Bond Leading to a Tunable Molecular Template" *Langmuir*, **2018**, 34, 6420–6472, DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00858.
 [2] Zheng Gong, Jianhua Bao, Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda, Takehiro Kawauchi, Piotr

Piotrowiak “Generation Dependent Ultrafast Charge Separation and Recombination in a Pyrene-Viologen Family of Dendrons” *The Journal of Physical Chemistry B*, **2016**, *120*, 4286–4295, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01844.

[3] Takehiro Kawauchi, Yuki Oguchi, Jun Sawayama, Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda “Microwave-Assisted Synthesis of Dendritic Viologen-Arranged Molecules with an ω -Mercaptoalkyl Group and Their Self-Assembled Monolayers Complexed with Various Anions” *Macromolecules*, **2015**, *48*, 8090–8097, DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01679.

[4] Takehiro Kawauchi, Yuki Oguchi, Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda “Conical Gradient Junctions of Dendritic Viologen Arrays on Electrodes” *Scientific Reports*, **2015**, *5*, 11122, DOI: 10.1038/srep11122.

〔学会発表〕(計 13 件)

[1] 西田周平、河内岳大 “チオール基を有するピオローゲン樹状配列分子の金表面における吸脱着挙動” 第 67 回高分子学会年次大会, 2018 年 5 月, 名古屋市

[2] Takehiro Kawauchi “Functional synthetic polymers based on controlled primary structure” NSF-JSPS ICC Meeting (invited), 2017/07/06, Rutgers University (USA)

[3] 河内岳大 “生体高分子に迫る(？) 精密合成高分子” 滋賀材料技術フォーラム(招待講演), 2017 年 6 月 7 日, 滋賀県工業技術総合センター

[4] 河内岳大 “高分子鎖の精密一次構造制御による分子機能の発現” 化学・物質工学セミナー, 2016 年 11 月 8 日, 長崎大

[5] 河内岳大, 山口章久, 野瀬啓二, 彌田智一 “金ナノロッド間を共役系高分子により連結した分子グリッド配線” 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月, 旭川市

[6] 河内岳大, 小口有希, 長井圭治, 彌田智一 “チオール基を有するピオローゲン樹状配列分子の自己組織化” 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月, 旭川市

[7] 河内岳大, 小口有希, 長井圭治, 彌田智一 “チオール基を有するピオローゲン樹状配列分子の金基板上への特異的自己組織化” 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月, 横浜市

[8] 河内岳大, 山口章久, 野瀬啓二, 彌田智一 “ π 共役系高分子による金ナノロッドアレイ電極の配線” 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月, 横浜市

[9] 河内岳大 “一次構造制御した合成高分子が発現する分子機能” 高分子学会中国四国支部高分子研究会(招待), 2016 年 6 月 24 日, 徳島大

[10] 河内岳大 “高分子鎖の精密一次構造制御による分子機能の発現” 学術講演会, 2016 年 6 月 20 日, 山形大

[11] 河内岳大, 山口章久, 彌田智一 “金ナノ

ロッドアレイを中継電極とした π 共役高分子による分子グリッド配線” 第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月, 神戸市

[12] 河内岳大, 小口有希, 長井圭治, 彌田智一 “金電極上にレドックス活性分子を傾斜配列した自己組織化膜の作製” 第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月, 仙台市

[13] 河内岳大, 小口有希, 長井圭治, 彌田智一 “マイクロ波加熱によるチオール基を有するピオローゲン樹状配列分子の合成とそれらが形成する SAM の特性” 第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月, 仙台市

〔その他〕

<http://www.chem.ryukoku.ac.jp/kawauchi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河内 岳大 (KAWAUCHI TAKEHIRO)

龍谷大学・理工学部・准教授

研究者番号：70447853