

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01957

研究課題名(和文)有機材料による多励起子生成反応の新展開：新規材料と逐次反応の実験的探索

研究課題名(英文)New Progress in Multi-Exciton Generation Reactions Using Organic Materials

研究代表者

羽會部 卓 (Hasobe, Taku)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：70418698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：近接二分子間での一光子の吸収過程から二つの三重項励起子を生成する一重項分裂(SF)は光エネルギー変換における高効率化が期待されているが、均一溶液中での高効率SFの報告の多くはペンタセンに限定される。しかしながら、ペンタセンの三重項状態の励起エネルギーは $E(T1) = 0.8 \text{ eV}$ と低く、太陽光発電や光触媒への適用を考えると実用的ではない。そこで本研究ではペンタセンより遙かに高い $E(T1) = 1.3 \text{ eV}$ を有するテトラセンに着目し、高効率SFによる三重項励起子の高効率生成だけでなく、電子移動や一重項酸素発生などの逐次反応系への展開にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の光化学反応では吸収光子数に対するエネルギー変換過程の最大量子収率は100%である。一方、近接二分子間での一光子の吸収過程から二つの三重項励起子を生成する一重項分裂を用いることで量子収率は最大200%となる。本研究では、励起子生成の量子収率を向上させるだけでなく、電子移動や一重項酸素発生などの逐次反応系の構築にも成功した。

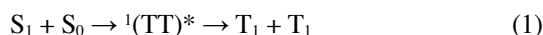
研究成果の概要(英文)：Singlet fission (SF) is a photophysical process in which two individual triplet states generation from one-photon absorption via correlated triplet pair. Most of the examples of highly efficient SF are discussed by using pentacene derivatives. The triplet excitation energy of pentacene is extremely small (0.86 eV) as compared to the conventional organic molecules. Considering the photovoltaic and photocatalytic applications, tetracene is a good candidate because tetracene has a high $E(T1) = 1.3 \text{ eV}$ and a long lifetime of $T1$ ($\tau = 0.63 \text{ ms}$). In this work, we demonstrated high-yield individual triplet excited states together with sequential photoinduced process of SF with electron transfer or singlet oxygen generation. The detail synthesis and evaluation of photoinduced process is discussed here.

研究分野：光化学

キーワード：多励起子生成反応

1. 研究開始当初の背景

分子集合体の光化学は光電変換や光触媒といった光エネルギー変換・エレクトロニクスから光線力学的治療法 (PDT) などの医療用途まで幅広い分野を網羅する。しかしながら、一般に分子集合体の光励起過程の重大な問題点は、単量体と比較して吸収した励起エネルギーが迅速かつ大幅に失活することである (原因: 励起子-励起子消滅等)。そこで、分子集合体における多励起子生成反応 (全スピンは保存) である一重項分裂 (SF) を用いれば、励起子の失活抑制はおろか、生成量子効率の飛躍的な改善(200%)が期待できる (式 1)。近接二分子間で一光子の吸収過程から二つの三重項励起子を生成する SF 進行には 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 $[E(S_1) \geq 2E(T_1)]$ であることが必須であり、アセン系分子であるペンタセンはこの条件を満たす。



今日まで常温かつ均一溶液中で高効率 SF の報告例はペンタセンのみであるが、ペンタセンの最低励起三重項状態(T_1)の励起エネルギー $E(T_1)$ は 0.8 eV と低く、 T_1 状態を介した励起状態の酸化電位 ($D^{+/3}D^*$) も 0 V vs SCE と還元力が極めて弱い。

2. 研究の目的

今後、光エネルギー変換や物質変換として活用するには、SF を逐次反応系に組み込むことが必要不可欠となる。そこで、SF を電子移動や一重項酸素発生等の各過程との融合を目的として ① 新規 SF 材料の実験的評価 および ② 逐次反応の構築 の 2 つを本申請内容の柱とする。本報告書ではテトラセン (Tc) を利用した高効率 SF だけでなく、SF により生成した励起三重項状態の利用による電子移動や一重項酸素の発生について述べる。本稿では主に、Tc 修飾ナノクラスターの系の高効率 SF と一重項酸素発生を中心に結果の詳細を述べる (Figure 1 および Figure 2)。

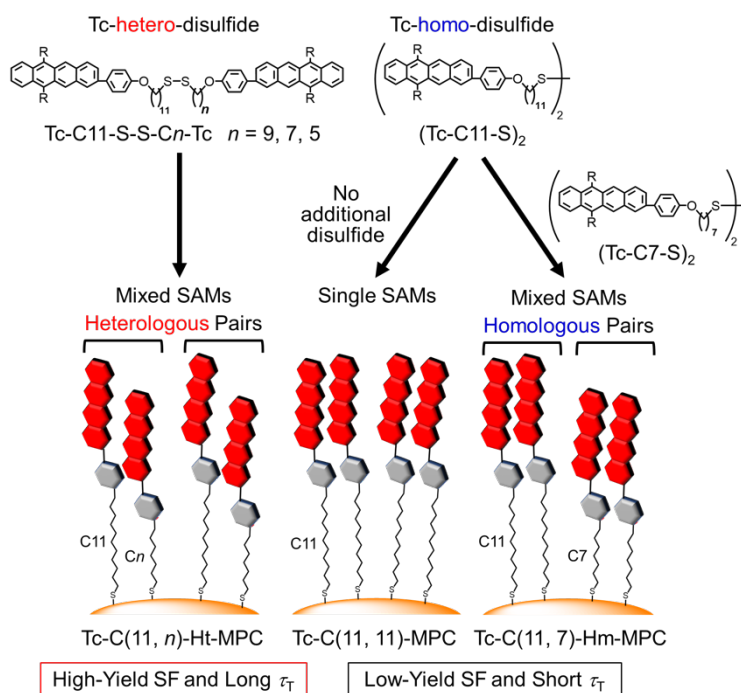


Figure 1. Schematic illustration of organization process of Tc units on MPCs. Red- and gray-colored Units demonstrate Tc and linker chain units, respectively.

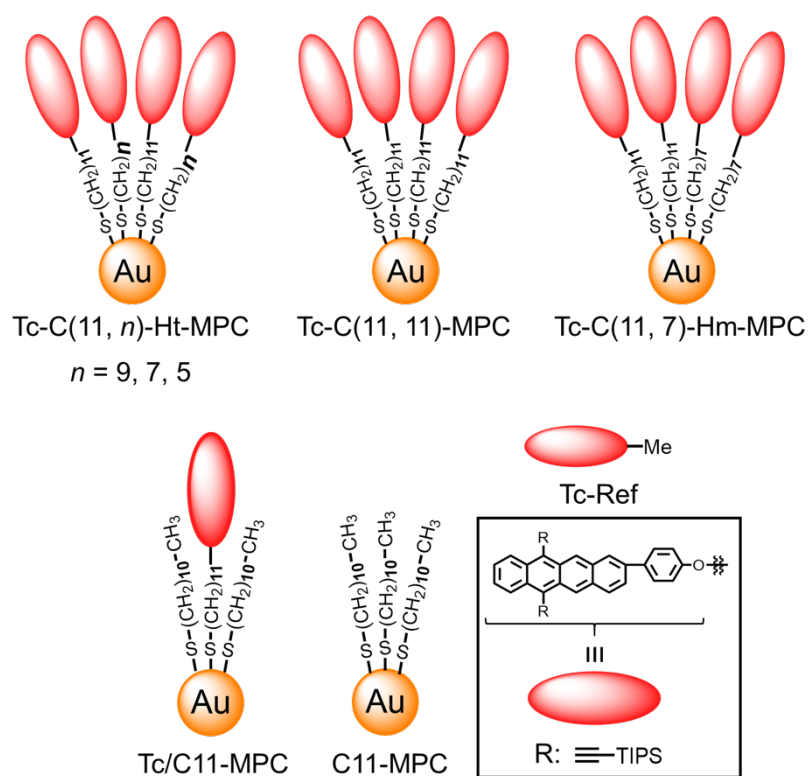


Figure 2. Structures of Tc-Ht-C(11,*n*)-MPCs (*n* = 9, 7, 5) and reference materials in this study.

3. 研究の方法

本研究で用いた Tc アルカンチオール修飾金ナノクラスター(MPC)の化合物構造およびその合成過程については、それぞれ Figure 2 および Figure 3 に記している。金クラスター表面上に異なるアルキル鎖長を有する Tc アルカンチオールを近接的に修飾させ、Tc 間の相互作用の制御を目的に、アルキル鎖長の異なるヘテロジスルフィド Tc-C11-S-S-*C_n*-Tc (*n* = 5, 7, 9) を合成した。MPC の作製は Brust 法に従い、Tc-(11, *n*)-Ht-MPCs を合成した。一方で、アルキル鎖長の等しいホモジスルフィド (Tc-C_{*m*}-S)₂ (*m* = 7, 11) を合成し、Tc-(11, *n*)-Ht-MPCs の参照系として、2 種のホモジスルフィドから構成される混合 SAM の Tc-C(11, 7)-Hm-MPC を合成した。また、(Tc-C11-S)₂ から単一 SAM の Tc-C(11, 11)-MPC を合成した。各種 MPCs の構造解析を透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定と質量分析により行った。最後に、過渡吸収分光により励起ダイナミクス評価を行った。

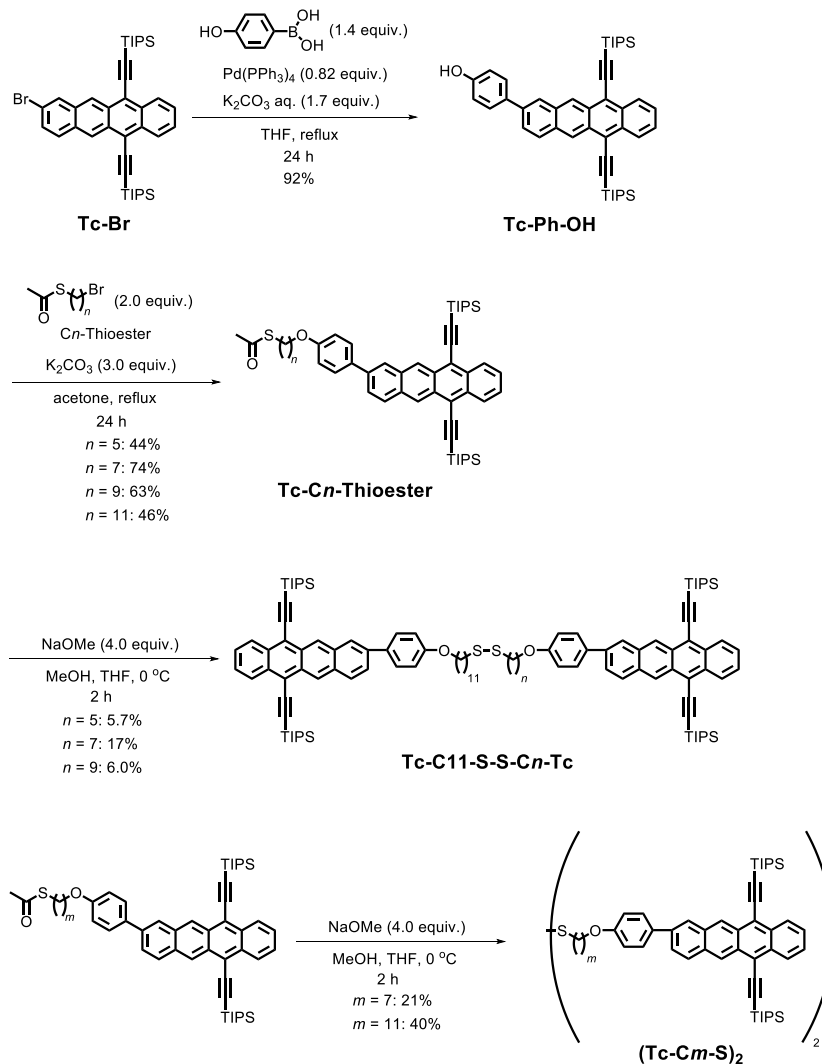


Figure 3. Synthetic routes of Tc-C11-S-S-Cn-Tc and (Tc-Cm-S)₂.

4. 研究成果

質量分析の結果から Tc-C(11,7)-Ht-MPC の平均粒径は 1.5 ± 0.14 nm であり、他の MPC も同様であった。加えて、質量分析から分子量は 74000~76000 程度であり、過去の報告例から Au₁₄₄(SR)₆₀ のモデルに最も近い結果が得られた。次に、各種 MPCs の励起ダイナミクス評価を目的に、フェムト秒過渡吸収測定 (fsTA) 測定をトルエン溶液中で行った。Figure 4 に示す Tc-C(11,7)-Ht-MPC では、650nm 以降の励起一重項に対応する吸収帯は、迅速に減衰するが、励起一重項および三重項が重複する 520nm 付近の吸収帯は、減衰曲線からも明らかなように 20 ps から 1000 ps において緩やかな増大が観測され SF の明確な進行を確認した。一方、Tc-C(11,7)-Hm-MPC および Tc-C(11,11)-MPC では、上記の各吸収帯は、共に単調に減衰する。さらに、SF の量子収率 (Φ_{SF}) では、Tc-C(11,7)-Hm-MPC は $24 \pm 1\%$ 、Tc-C(11,11)-MPC は $22 \pm 3\%$ であるのに対し、Tc-C(11,7)-Ht-MPC では $89 \pm 4\%$ であり、金クラスター表面上の Tc 間の配向制御が明らかに SF の高効率化に起因すると結論づけることができた (Figure 1 を参照)。ただし、 Φ_{SF} の最高値は 100% とする。

次に、独立した三重項励起子の量子収率 (Φ_T) を評価するため、酸素飽和溶液中での一重項酸素の発光スペクトル評価を行った。一重項酸素の発光スペクトルは 1270 nm に観測されることが知られており、参照化合物である Tc-Ref と比較することで各系における三重項量子収率を評価した。その結果、Tc-C(11,7)-Ht-MPC では $\Phi_T = 158 \pm 5\%$ まで達し、近接二分子間の配向制御に伴う高効率な三重項励起子の生成に成功した (Figure 5)。ただし、 Φ_T の最高値は 200% とする。

また、その他の系として、ビフェニル基で連結したテトラセンダイマーも同様に別途合成した。ベンズニトリル溶液中での過渡吸収スペクトルでは $\Phi_T = 175 \pm 5\%$ を実現しただけでなく、

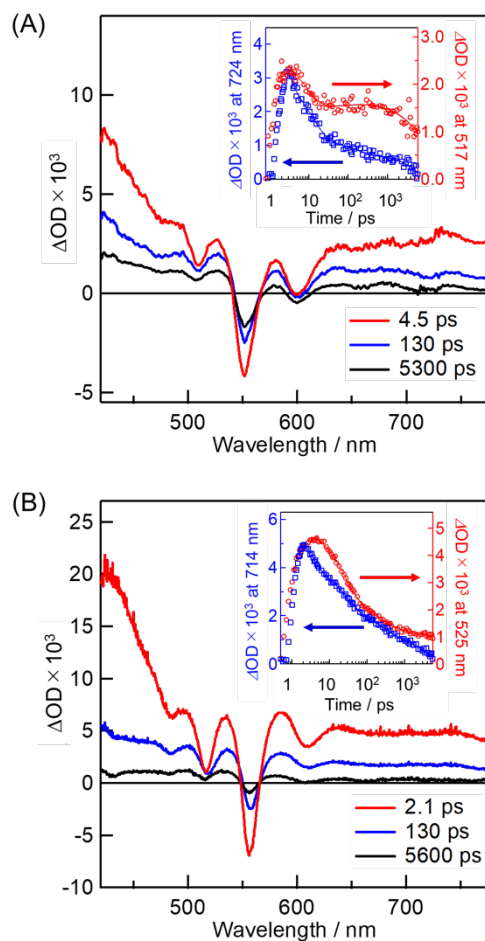


Figure 4. fsTA spectra of (A) Tc-C(11,7)-Ht-MPC and (B) Tc-C(11,11)-MPC in toluene. The excitation wavelength: 350 nm.

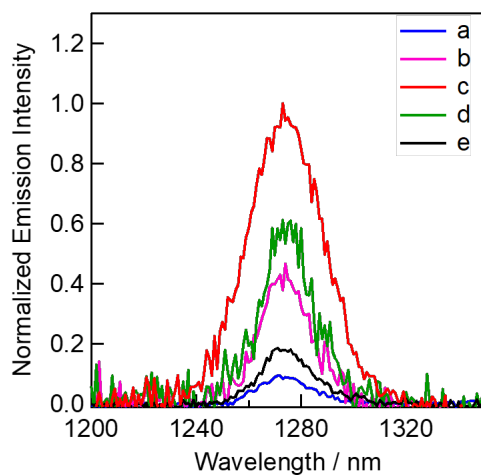


Figure 5. Singlet-oxygen emission spectra of (a) Tc-C(11,11)-MPC (blue line), (b) Tc-C(11,9)-Ht-MPC (pink line), (c) Tc-C(11,7)-Ht-MPC (red line), (d) Tc-C(11,5)-Ht-MPC (green line) and (e) Tc-Ref (black line) in toluene ($\lambda_{ex} = 350$ nm).

クロラニルを電子受容体とした分子間電子移動において電子移動の量子収率 $\Phi_{ET} = 173 \pm 5\%$ を達成し、SF を介した量論的に電子移動に始めて成功した。

以上のように、本研究では SF による三重項励起子の高効率生成だけでなく、量論的な二電子移動や高効率一重項酸素の発生に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Saegusa, H. Sakai, H. Nagashima, S. Nakamura, Y. Kobori, N. V. Tkachenko, T. Hasobe	4. 巻 141
2. 論文標題 Controlled Orientations of Neighboring Tetracene Units by Mixed Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoclusters for High-Yield and Long-Lived Triplet Excited States through Singlet Fission	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 14720-14727
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b06567	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 H. Ito, H. Sakai, H. Suzuki, J. Kawamata, T. Hasobe	4. 巻 26
2. 論文標題 Systematic Control of Structural and Photophysical Properties of Extended Mono and Bis BODIPY Derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 316-325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904282	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Kotani, T. Miyazaki, E. Aoki, H. Sakai, T. Hasobe, T. Kojima	4. 巻 3
2. 論文標題 Efficient Near-Infrared Light-Driven Hydrogen Evolution Catalyzed by a Saddle-Distorted Porphyrin as a Photocatalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS. Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 3193-3197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Shunta, Sakai Hayato, Nagashima Hiroki, Kobori Yasuhiro, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 4
2. 論文標題 Quantitative Sequential Photoenergy Conversion Process from Singlet Fission to Intermolecular Two-Electron Transfers Utilizing Tetracene Dimer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 26 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenrgylett.8b01964	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuroda Kiyonori, Yazaki Kohei, Tanaka Yuya, Akita Munetaka, Sakai Hayato, Hasobe Taku, Tkachenko Nikolai V., Yoshizawa Michito	4. 巻 58
2. 論文標題 A Pentacene-based Nanotube Displaying Enriched Electrochemical and Photochemical Activities	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 1115 ~ 1119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201812976	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakai Hayato, Inaya Ryutarō, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 24
2. 論文標題 High Yield Generation of Triplet Excited States by an Efficient Sequential Photoinduced Process from Energy Transfer to Singlet Fission in Pentacene Modified CdSe/ZnS Quantum Dots	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 17062 ~ 17071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201803257	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakai Hayato, Inaya Ryutarō, Nagashima Hiroki, Nakamura Shunta, Kobori Yasuhiro, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 9
2. 論文標題 Multiexciton Dynamics Depending on Intramolecular Orientations in Pentacene Dimers: Recombination and Dissociation of Correlated Triplet Pairs	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3354 ~ 3360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b01184	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 多重分子による協同的励起状態制御と電気化学測定
3. 学会等名 2019電気化学会秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 多重分子の協同的相互作用による励起状態制御の新展開
3. 学会等名 東工大 超分子分析化学セミナー9 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Hasobe and H. Sakai
2. 発表標題 Construction of Organic and Inorganic Hybrid Nanomaterials utilizing Acene Derivatives for Efficient Singlet Fission
3. 学会等名 235th The Electrochemical Society Center Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taku Hasobe
2. 発表標題 High-yield singlet fission and sequential photoinduced process in acene-based molecular assemblies
3. 学会等名 International Workshop Photofunctional Materials Using Spin Degrees of Freedom: Interplay among synthesis, measurement, and theory. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Hasobe and Hayato Sakai
2. 発表標題 Structural and Photophysical Properties of Pentacene-based Self-assembled Monolayers on Gold Nanomaterials
3. 学会等名 233rd The Electrochemical Society Center Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 光機能発現に向けた有機材料の設計戦略と応用展開
3. 学会等名 電気化学会関東支部主催 第54回学際領域セミナー「光電気化学的応用のためのナノマテリアル設計」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 二次元 共役分子および集合体の励起ダイナミクス制御
3. 学会等名 日本化学会低次元系光機能材料研究会 第7回研究講演会 二次元構造を有する 電子系の光・電子機能 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北野 麻奈・酒井 隼人・羽曾部 卓
2. 発表標題 量子ドット表面にアルカンチオール単分子膜を介して化学修飾したテトラセン誘導体の合成および光物性評価
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三枝 稔幸・酒井 隼人・トカチェンコ ニコライ・羽曾部 卓
2. 発表標題 テトラセンアルカンチオール修飾金ナノクラスターにおける一重項分裂の制御と反応展開
3. 学会等名 2018光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 NAKAMURA, Shunta; SAKAI, Hayato; NAGASHIMA, Hiroki; KOBORI, Yasuhiro; TKACHENKO, Nikolai; HASOBE, Taku
2. 発表標題 Observation of Quantitative Intermolecular Two-Electron Transfer Process through Highly Efficient Singlet Fission in Tetracene Dimer
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関