

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750120

研究課題名（和文） 電子放出分子カプセル素子の創製

研究課題名（英文） Preparation of an electron releasing nanocapsule

研究代表者

今岡 享稔 (IMAOKA TAKANE)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：80398635

研究成果の概要：

樹木型骨格に発現した電子的勾配を介した、電子の移動のベクトル制御の可能性を示唆し、これが光エネルギー変換の鍵反応である「電荷分離状態」形成に効果的であることを確認した。単一分子に D-A を共有結合で連結した分子について、その合成と電子移動速度の算出を行い、非対称な電子移動減衰を示し、勾配に沿って電子が dendrimer 内部から外側へ移動しやすく、逆方向への移動が抑えられていることが明らかとなった。また、D/A 混合系における分子間電子移動を行うと、同様に常温常圧・均一系において非対称な電子移動が発現し、量子収率の損失なく 10 ms 以上存在できる極めて安定なラジカルイオンペアの生成に成功している。固体中での光励起に伴うキャリア発生を伴った光導電性の発現においても、樹木型骨格が効率向上に大きく寄与していることを突き止めている。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子素子

1. 研究開始当初の背景

剛直骨格によって構成された樹木型分子 (dendrimer) における電子勾配の発見は、光合成タンパクに見られるような電子移動のベクトルを制御できる新しい人工分子の探究という形で本研究着想のきっかけとなっている。原理的には、レドックス鎖にポテンシャルの階段が構築されていれば、鎖中のホッピング型電子移動はどちらか一方へ制御

されるはずである。この原理をドナー、アクセプターそして架橋分子を一行に繋いだ単純なモデルで実験的に実証した例はいくつかあるものの、より安定長寿命な電荷分離状態を達成できるような複雑な高分子構造へ持ち込んだ系は報告されていなかった。本研究は、より単純な、特定の分極構造の繰り返しによって、自発的に上記のような電子的な勾配が発現し、長距離で、高効率長寿命な電

荷分離状態を実現することを実証することが当初の目的であった。

2. 研究の目的

電子勾配の向きと電子移動の方向との相関を明らかにするために、以下の複数の系において、 dendリマーの世代数と電子移動速度の関係を調べる。(1) 電子ドナーが dendリマーのコアにある場合と、逆に外部にある場合との比較。(2) 拡散の影響を排除するため、 dendリマーの末端にアクセプター分子を、コアにドナー分子を結合した単一分子 D-A 連結化合物を合成、世代数相関を測定する。(3) 溶媒の再配向など、電荷分離をアシストするような効果を排除した固体マトリクス中における世代数相関の評価。それぞれを個別の課題として評価し、いずれのケースにおいても dendリマー固有の電子勾配(コアから末端方向)に沿った電子移動(電荷分離)が促進されていることを示すことが目的である。

3. 研究の方法

目的に記した3つのサブテーマそれぞれについて下記の方法で研究を実施した。

(1) 順勾配系と逆勾配系の比較

dendリマーのコアに亜鉛ポルフィリンを組み込んだ分子に対して、電子アクセプターであるナフタレンジイミド誘導体を溶液中にて混合し、亜鉛ポルフィリンの励起にともなう時間分解過渡吸収分光法によって電子移動反応を計測したところ、世代数の増加に従ってコアから外部への電荷分離に相当する電子移動速度定数は減衰するものの、外部からコアへの電荷再結合に相当する速度定数の減衰と比較すると極めて小さいことが判明した。コアから外部への電子移動が樹状骨格によって促進されているという作業仮説に基づき、これを実証するために逆方向の電子移動を検証した。すなわち、 dendリマーのコアに電子アクセプターを、電子ドナーとして亜鉛テトラフェニルポルフィリンを添加した系について、同様の過渡吸収分光測定を行う。

(2) ドナーアクセプター連結系での検証

分子間の電子移動にて樹木型骨格が電荷分離を促進していることを見いだしていることに加えて、分子拡散の過程が入らない一分子系での検証を行った。具体的には、 dendリマーのコアに亜鉛ポルフィリンを、末端に電子アクセプターであるベンゾキノンの誘導体を結合させた分子について、光誘起電子移動と、それに伴う電荷分離反応の速度を定量的に見積もった。

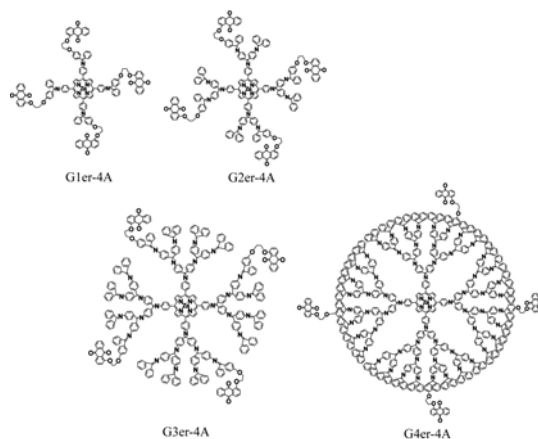


図1 コアに亜鉛ポルフィリン、末端にアントラキノンを修飾したフェニルアゾメチン dendリマー

(3) 分子の拡散や、その他のファクターとして溶媒の再配向など電荷分離へ影響を与える要素を排除して、 dendリマーによって電荷分離が促進されていることを実証する。具体的には固体マトリクスであるポリカーボネート樹脂に(1)で用いた亜鉛ポルフィリンをコアとした dendリマーを、電子アクセプターとしてナフタレンジイミド誘導体を均一分散させ、これを ITO 電極上に薄膜形成、電極の蒸着を行い光導電性の測定を行った。

4. 研究成果

(1) 分子間電子移動の速度定数をフェニルアゾメチン dendリマーの亜鉛ポルフィリンコア-ナフタレンジイミド誘導体(順勾配)との間で算出した場合と、逆に亜鉛テトラフェニルポルフィリン-フェニルアゾメチン dendリマーのナフタレンジイミドコア(逆勾配)との間で算出した場合とで、それぞれの世代数依存性を図に示す。世代数が増加するに従って順勾配の系では電荷分離が電荷再結合に対して相対的に優先するが、逆勾配の系では電荷再結合が優先することが判明した。このことは、フェニルアゾメチンの樹木型骨格がコア(焦点)から末端方向への電子移動を優先しているからであると判断される。

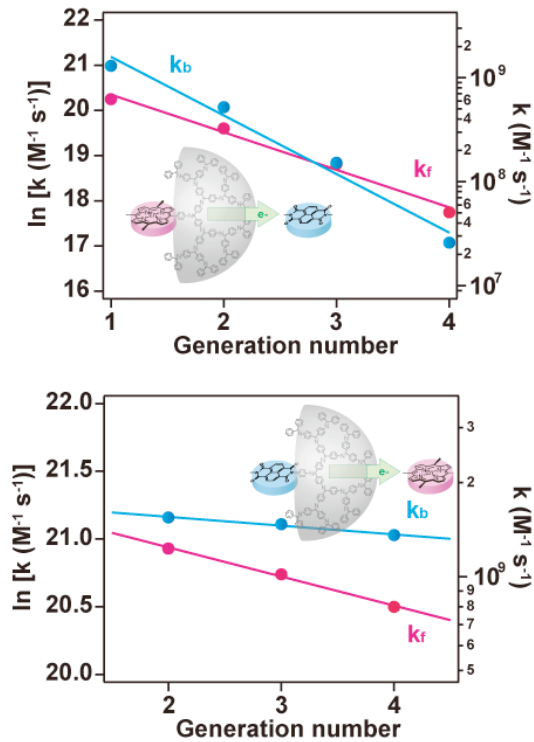


図2 順勾配系および逆勾配系における電荷分離 (k_f) と電荷再結合 (k_b) の速度定数

(2) 共有結合で連結したドナーアクセプター連結型 dendrimer において、コアに亜鉛ポルフィリン、末端に電子アクセプターであるナフトキノンを連結した分子について、電子移動速度定数を評価した結果、分子間電子移動のときに観測されていたコア→末端の電子移動が優先する、世代増加に伴う電荷分離の促進が観測された。分子内電子移動においても同様に電子移動の異方性を示す傾向が得られたことについて、この性質が dendrimer 樹状骨格固有のものであり、分子間電子移動で観測されていた異方性と電荷分離反応の促進が、単純な分子拡散過程や衝突頻度因子による結果ではないことを実証する

成果である。

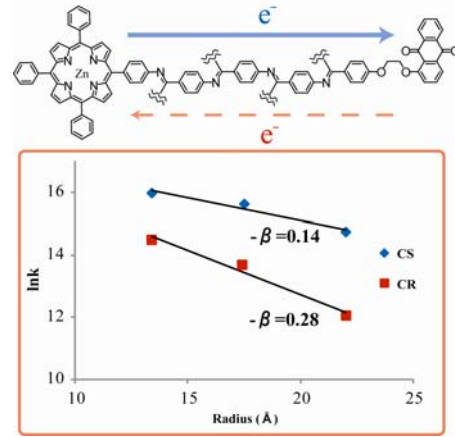


図3 フェニルアゾメチン dendrimer 骨格を介した電子移動反応の速度定数世代数依存性

(3) 固体マトリクス中において、dendrimer のコアである亜鉛ポルフィリンを励起することによって、飛び出した電子が導電キャリアとして作用し、薄膜の導電性が一時的に上昇する光導電性の挙動が観測された。この光電流は、dendrimer の世代数増加に伴って向上し、第4世代においては、dendrimer 構造を持たない亜鉛テトラフェニルポルフィリンの系と比較して20倍の感度となった。dendrimer と電子輸送材料であるナフタレンジイミドのみからなる超薄膜での実験においてもこの性質が発現した。対照実験として従来のベンジルエーテル骨格を持った dendrimer を使用して、同様に亜鉛ポルフィリンコアの励起に伴う光導電特性を評価すると、特性はフェニルアゾメチン骨格のものと比較して著しく低下した。以上の結果より、フェニルアゾメチン dendrimer による光増感特性の向上が固体中においても発現することを実証した。

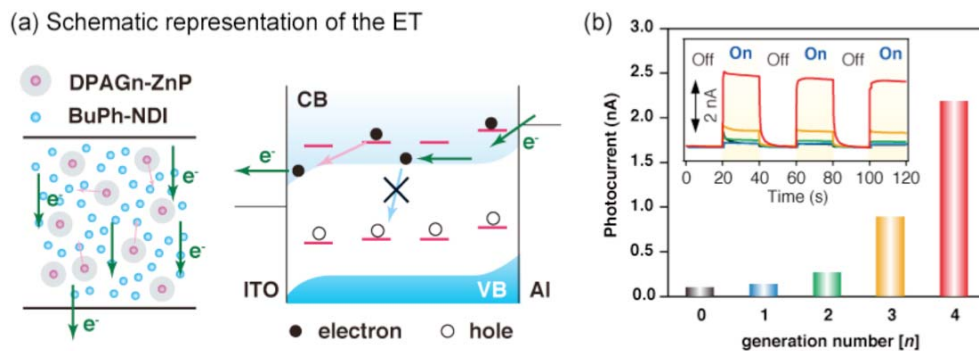


図4 dendrimer 型増感剤を組み込んだ光導電材料の特性の世代数依存性

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 3 件) * 査読有

1. "Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions" K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sono, *Nature Chem.* (2009) in press.
2. "Nanocage catalysts—rhodium nanoclusters encapsulated with dendrimers as accessible and stable catalysts for olefin and nitroarene hydrogenations" I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, T. Imaoka, K. Yamamoto, H. Nishihara *Chem. Commun.*, 5716-5718 (2008).
3. "Additive-free synthesis of poly(phenylene oxide): Aerobic oxidative polymerization in a base-condensed dendrimer capsule" K. Yamamoto, Y. Kawana, M. Tsuji, M. Hayashi, T. Imaoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9256-9257 (2007)

[学会発表] (計 25 件)

1. 今岡 享稔 「色素包摂 dendrimer の光誘起電子移動と光増感素子」日本化学会第 89 春季年会(日本大学船橋キャンパス) 2009. 3. 29.
2. 今岡 享稔 「光電効果を促進する樹木型構造と電荷分離反応」第 57 回高分子討論会(大阪市立大学) 2008. 9. 24.
3. T. Imaoka 「Photoinduced Electron Transfer Reaction of Rigid and Hetero-Atom Containing Dendrimers」Yamada Conference 2008 (Awaji, Japan) 2008. 9. 3.
4. 今岡 享稔 「Dendrimer 型ホスト分子の結合ポケットによる分子形状認識能の発現」第57回高分子学会年次大会(パシフィコ横浜) 2008. 5. 30.
5. 今岡 享稔 「剛直樹状高分子の微小反応場における長寿命電荷分離」電気化学第 75 回大会(山梨大学) 2008. 3. 30.
6. T. Imaoka 「A rigid π -Conjugating Dendrimer as Highly Sensitive Photoelectric Materials」Asia International Symposium in CSJ 88th

Annual Meeting (Tokyo, Japan)
2008. 3. 28.

7. 今岡 享稔 「集積型銅錯体を触媒とした塩基の添加を必要としないフェノールの酸素酸化重合」日本化学会第 88 春季年会(立教大学) 2008. 3. 27.
8. T. Imaoka 「A Shape-persistent Macromolecular Host for Fine Control of Metal-assembling」PPC-10 (Kobe, Japan) 2007. 12. 6.
9. 今岡 享稔 「剛直樹状高分子からなる超薄膜の光導電特性」第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学) 2007. 8. 28.
10. T. Imaoka 「Efficient Production of Highly Stable Radical-Ion-Pair separated with a Rigid π -Conjugating Dendrimer Shell」MMC-12 (Fukuoka, Japan) 2007. 8. 28.
11. T. Imaoka 「Efficient Production of Highly Stable Radical-Ion-Pair with a Rigid π -Conjugating Dendrimer Shell」BMC-IX2007 (Xilinhot, China) 2007. 7. 29.
12. 今岡 享稔 「 π 共役 dendrimer の内部電子勾配を活用した光電材料」第 56 回高分子年次大会(京都国際会館) 2007. 5. 31.

他 13 件

[図書] (計 1 件)

1. T. Imaoka, K. Yamamoto, Fine-decoration of Metal Ions in Dendritic Molecules for Advanced Metal-Organic Hybrid Materials in *BOTTOM-UP NANOFABRICATION* eds. By K. Ariga, H. S. Nalwa, Vol.2, Page 407-422. American Scientific Publisher, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: フェニルアゾメチン dendrimer 金属錯体と白金-異種金属複合ナノ粒子微粒子な

らびに燃料電池触媒

発明者：山元公寿、今岡享稔、加藤英明、竹永正裕

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2008-152311

出願年月日：2008年6月10日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今岡 享稔 (IMAOKA TAKANE)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：80398635

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし