

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750152

研究課題名(和文) 高次構造と内部ポテンシャル制御に着目した新高分子半導体の開発

研究課題名(英文) Macromolecular semiconductors designed based on the higher-order structure and intramolecular potential gradient

研究代表者

今岡 享稔 (IMAOKA TAKANE)

東京工業大学・資源科学研究所・助教

研究者番号：80398635

研究成果の概要(和文)：コアに亜鉛ポルフィリン、末端にナフタレンイミドを修飾した dendritic 光誘起電子移動を過渡吸収分光測定により詳細に調べた。第1世代と第4世代を比較すると、電荷分離状態であるラジカルイオンから基底状態への電荷再結合反応速度は高世代化によって 3.1×10^6 (s^{-1}) から 0.45×10^6 (s^{-1}) と 15% まで低下していることが判明した。この際の速度減衰を dendritic 流体力学半径の変化から換算するとアテネーションファクターで $\beta = -0.1 \text{ \AA}^{-1}$ に相当する値となる。電気化学測定などから求められている電子移動速度の減衰などから考えると比較的良い一致を示している。一方、一重項励起状態からラジカルイオン状態への電荷分離反応速度は高世代化によって 0.2×10^9 (s^{-1}) から 0.45×10^9 (s^{-1}) と予想に反して2倍に増加した。この増加の理由は現在の所確実な説明がないが、電荷分離反応においては下り傾斜の勾配を有する dendritic 部位の軌道を介した電荷移動が生起していると考えられる。また、電子勾配を有するフェニルアゾメチン dendritic と比較するために、同等の結合様式を有しており窒素原子を炭素原子に置き換えたフェニレンビニレン dendritic を用いて電子移動の検討を行った。Dendritic の世代数と、電荷分離、再結合それぞれの電子移動速度を測定すると、フェニルアゾメチンでは非対称な減衰を示すのに対して、フェニレンビニレンでは等価な減衰を示した。フェニルアゾメチン骨格が世代数増加に伴って相対的にコアから外部への電子移動が促進される挙動が改めて示された。

研究成果の概要(英文)：Dendrimers having a zinc porphyrin core and naphthalenediimide termini were examined. The charge-recombination reaction attenuated from 3.1×10^6 (s^{-1}) to 0.45×10^6 (s^{-1}) with the generation number increase from 1 to 4. In contrast, the charge-separation reaction unexpectedly increased from 0.2×10^9 (s^{-1}) to 0.45×10^9 (s^{-1}). These results are explained as the result of mediated electron transfer through the π -bonds with a potential down gradient.

To determine the effect of the potential gradient, phenylenevinylene dendrimers with no gradient were also studied. A DFT (B3LYP/6-31G) calculation showed an electron gradient only induced in the phenylazomethine dendrimer, which has heteroatoms (nitrogen) and rigid- π -conjugating backbones. The phenylazomethine dendrimer showed an asymmetric character of the electro transfer, In contrast, the phenylenevinylene dendrimer did not show such character in their electron transfer reactions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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

光合成蛋白中心では、蛋白からなる高分子マトリックスの中に極めて精巧に電子のメディエータである金属が配置されている。さらに、水素結合を基本とした強固なネットワークが形成されており、色素やメディエータの相対位置は変わることがない。剛直樹状骨格を基本とする dendrimer は、この自然界の摂理を再現し、長寿命電荷分離を実現するのに最適な系であると考えている。

2. 研究の目的

現在まで、亜鉛ポルフィリンをコアに持つフェニルアゾメチン dendrimer で、コアの光励起をトリガーとした光誘起電子移動について研究を進めてきており、電子受容体(アクセプター)と共存させると極めて効率よく、安定なラジカルイオン対を取り出すことが可能になった(図 3)。現在、最大の世代数である第 5 世代 dendrimer の合成に成功し、これを利用して室温均一系における 15ms の電荷分離寿命を達成している。配位空間や溶媒系、電解質などを改良し、人工系としては未踏の 100ms 電荷分離寿命を目指す。電子移動の反応速度からも勾配を持った dendrimer のシェルが電荷分離反応を促進していることが読み取れる。実際、dendrimer の塩基性プローブ実験などからも明らかのように、電子分極に基づくポテンシャルの勾配は内側から外側へ傾斜している。構造有機化学(ジオメトリ構造)と電子化学(電子ポテンシャル)の各要素を融合させることによって、方向性を持った連続ポテンシャル構造創製を狙ったポテンシャルプログラミング化学の可能性を探る。

3. 研究の方法

ドナー - アクセプター分子間の距離が不変である、共有結合もしくは交換不活性な配位結合で繋いだアーキテクチャを合成することによって、dendrimer シェルが双方向の電子移動に及ぼす効果を定量的に評価する。具体的には、ベンゾキノン誘導体、芳香族イミド誘導体、フラレンといった電子アクセプターにリンカー構造としてのイミダゾールを付加した化合物を合成、それぞれについて電子移動速度定数(コア→外部: k_f , 外部→コア: k_b)を過渡吸収分光測定の結果より算出する。酸化還元電位差より算出した電子移動の駆動力(ΔG^0)と電子移動速度定数(k)の相関を双方向それぞれについてプロットすることによって、定量的に dendrimer シェルの効果を探る。配位結合系においては、

イミダゾール配位子の交換不活性なルテニウムポルフィリンをコアとして、ドナー(ポルフィリン)-アクセプター間の電子移動を対象とする。共有結合系ではキノンや芳香族イミド誘導体を同様にアクセプターとして用い、dendrimer の周辺末端部位にエステル化反応を用いて結合を作った。

4. 研究成果

まず、dendrimer 末端にアントラキノン構造を結合したモデル分子を合成し、電子移動の速度を見積もった。コアから末端への電子移動である電荷分離反応における速度定数 k_f と、逆方向の再結合反応における k_b についてそれぞれ速度定数を各世代の dendrimer に対して得ることに成功した。dendrimer のコアと末端間の電子移動であることから、dendrimer の流体力学半径を電子移動の距離として利用し、 k_f と k_b についてそれぞれ対数プロットを行うことで減衰係数を算出した。電荷分離方向については $\beta = -0.14 \text{ \AA}^{-1}$ 、再結合方向については $\beta = -0.28 \text{ \AA}^{-1}$ となり、電荷分離が樹木型骨格で促進されていることを確認した。また、末端にフラレンやナフタレンジイミドといった他種の電子受容物質を共有結合によって連結した dendrimer についても合成に成功した。

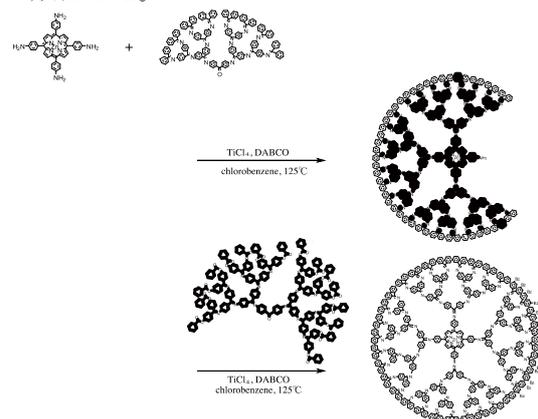


図1 ベンジルエステル末端を有する dendrimer の合成

末端修飾するための前駆体としてベンジルエステル保護基を修飾した dendron を、官能基を一つ残した 3 置換 dendrimer と反応させ、一つの dendron のみ末端修飾のための置換基を組み込んだ dendrimer を合成した。

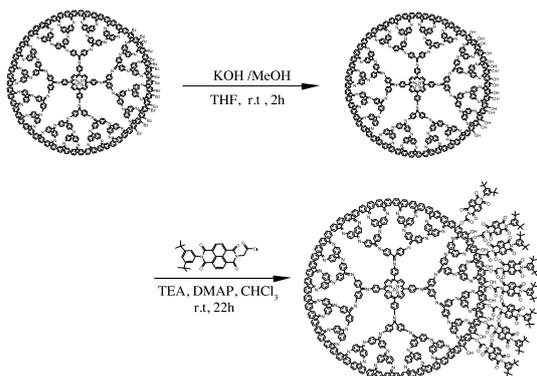


図2 末端をNDI修飾した dendrimer の合成

脱保護により末端に水酸基を有する dendrimer へと誘導し、予め合成した酸塩化物を官能基として有するナフタレンジイミド (NDI) 誘導体と反応させることによって目的物である末端修飾 dendrimer を得た。同様の手順で第一世代の NDI 修飾 dendrimer も合成した。

合成された末端電子アクセプター修飾型 dendrimer ではどちらも無置換の dendrimer と比較して、亜鉛ポルフィリンコアの蛍光消光が観測され、光誘起電子移動の生起が示唆された。

第1世代と第4世代を比較すると、電荷分離状態であるラジカルイオンから基底状態への電荷再結合反応速度は高世代化によって $3.1 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ から $0.45 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ と15%まで低下していることが判明した。この際、速度減衰を dendrimer の流体力学半径の変化から換算するとアテネーションファクターで $\beta = -0.1 \text{ \AA}^{-1}$ に相当する値となる。電気化学測定などから求められている電子移動速度の減衰などから考えると比較的良い一致を示している。一方、一重項励起状態からラジカルイオン状態への電荷分離反応速度は高世代化によって 0.2×10^9 から 0.45×10^9 と予想に反して2倍に増加した。この増加の理由は現在の所確実な説明がないが、電荷分離反応においては下り傾斜の勾配を有する dendrimer 部位の軌道を介した電荷移動が生起していると考えられる。

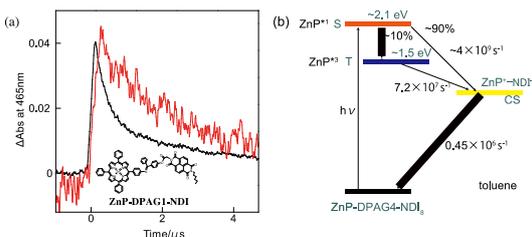


図3 (a) 0.05mM ZnTPP-DPAG4-(NDI)₈ と ZnTPP-DPAG1-NDI の465nmにおける過渡吸収時

間減衰(規格化後)、溶媒:toluene、
(b) ZnTPP-DPAG4-(NDI)₈ の電子移動スキーム

また、電子勾配を有するフェニルアゾメチン dendrimer と比較するために、同等の結合様式を有しており窒素原子を炭素原子に置き換えたフェニレンビニレン dendrimer を用いて電子移動の検討を行った。dendrimer の世代数と、電荷分離、再結合それぞれの電子移動速度を測定すると、フェニルアゾメチンでは非対称な減衰を示すのに対して、フェニレンビニレンでは等価な減衰を示した。フェニルアゾメチン骨格が世代数増加に伴って相対的にコアから外部への電子移動が促進される挙動が改めて示された。

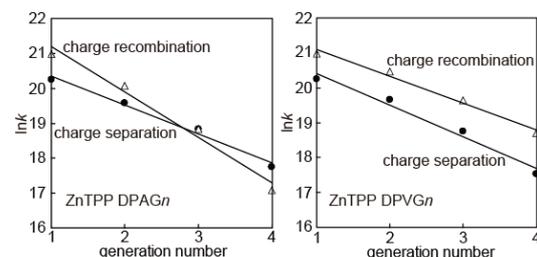


図4 ZnTPP-DPA, ZnTPP-DPV の電荷分離速度定数 k_c 、電荷再結合速度定数 k_r の対数と世代数の依存性

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4件)

1. “Copper-Containing Bimetallic Complexes as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidative Coupling Polymerization” T. Imaoka, Y. Kawana, M. Tsuji, K. Yamamoto, *Polym. Adv. Technol.*, (2011) in press.
2. “Modulation of the Aerobic Oxidative Polymerization in Phenylazomethine Dendrimers Assembling Copper Complexes” T. Imaoka, Y. Kawana, M. Tsuji, K. Yamamoto, *Chem. Eur. J.*, **16**, 11003-11011 (2010).
3. “Controlled Storage of Ferrocene Derivatives as Redox Active Molecules in Dendrimers” Y. Ochi, M. Suzuki, T. Imaoka, M. Murata, H. Nishihara, Y. Einaga, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 5061-5069 (2010).
4. “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.*, **1**, 397-402 (2009).

[学会発表] (計 36 件)

1. 山下徹郎, 今岡享稔, 山元公寿 「新規二配位型 dendrimer ホストの形状分子認識」 日本化学会第 91 春季年会(神奈川県横浜キャンパス) 2011. 3. 28.
2. 今岡 享稔, 小林 広紀, 山元 公寿 「樹状高分子における分子内ポテンシャル勾配発現と電子移動制御」 日本化学会第 91 春季年会(神奈川県横浜キャンパス) 2011. 3. 27.
3. 小林広紀, 今岡享稔, 山元公寿 「ポテンシャル勾配を用いた新しい電子移動制御」 日本化学会第 91 春季年会(神奈川県横浜キャンパス) 2011. 3. 27.
4. 本郷悠史, 今岡享稔, 山元公寿 「Dendrimer-内包白金サブナノ粒子の合成と酸素還元触媒能の定量化」 日本化学会第 91 春季年会(神奈川県横浜キャンパス) 2011. 3. 26.
5. Takane Imaoka and Kimihisa Yamamoto 「Potential-Programmed Dendrimers for Fine Control of Chemical Reactions」 分子研シンポジウム(岡崎コンファレンスセンター) 2011. 1. 9.
6. Takane Imaoka, Hiroki Kobayashi and Kimihisa Yamamoto 「Dendritic encapsulation of a porphyrin with a rigidly constructed core-shell architecture that assists dissociation of a radical ion pair」 Pacificchem2010 (Convention Center (Hawaii, Honolulu)) 2010. 12. 16.
7. Hiroki Kobayashi, Takane Imaoka and Kimihisa Yamamoto 「Photoinduced electron transfer in phenylazomethine dendrimer having stepwise metal assembling ability」 Pacificchem2010 (Convention Center (Hawaii, Honolulu)) 2010. 12. 16.
8. Y. Ochi, M. Suzuki, T. Imaoka, M. Murata, Y. Einaga, H. Nishihara, K. Yamamoto 「Controlled assembly of ferrocene derivatives as redox-active molecules in dendritic polyphenylazomethines」 Pacificchem2010 (Hawaii Convention Center) 2010. 12. 16.
9. Tetsuro Yamashita・Takane Imaoka・Yuki Kawana・Kimihisa Yamamoto 「Fine discrimination of molecular shape by a dendrimer with nanopockets」 Pacificchem2010(Kamehameha Halls II and III (Convention Center)) 2010. 12. 16.
10. Saori Omura, Takane Imaoka, W. J. Chun, Kimihisa Yamamoto 「Significant Size Effect on Catalytic Activity of Subnano Platinum Clusters」 Pacificchem2010(Convention center (Hawaii, Honolulu)) 2010. 12. 16.
11. HONGO Yushi, SONOI Atsunori, IMAOKA Takane, CHUN Wan-Jae, YAMAMOTO Kimihisa 「Catalytic activity of oxygen reduction reaction by dendrimer-encapsulated metal nanoparticles」 Pacificchem2010(Convention Center, Kamehameha Halls) 2010. 12. 16.
12. 本郷悠史, 園井厚憲, 今岡享稔, 田旺帝, 山元公寿 「Dendrimer-内包金属ナノ粒子の合成および特異的酸素還元反応」 第 60 回錯体化学討論会(大阪国際交流センター) 2010. 9. 29.
13. 今岡享稔, 小林広紀, 山元公寿 「電子ポテンシャル勾配に沿った異方的電子移動」 第 59 回高分子討論会(北海道大学) 2010. 9. 15.
14. 大村沙織, 田旺帝, 園井厚憲, 今岡享稔, 山元公寿 「Dendrimer-内包白金ナノ粒子の酸素還元触媒能」 第 4 回超分子若手懇談会(大阪府四条畷市アイ・アイランド) 2010. 7. 9.
15. Takane Imaoka and Kimihisa Yamamoto 「Photoinduced Electron Transfer Reaction of Functional Dendrimers with Rigid Backbone Structure」 ICSM2010(京都国際会館) 2010. 7. 6.
16. 大村沙織, 田旺帝, 園井厚憲, 今岡享稔, 山元公寿 「Dendrimer を鑄型とした白金ナノ粒子の合成と特異的酸素還元触媒活性」 第 59 回 高分子学会年次大会(パシフィコ横浜会議センター) 2010. 5. 28.
17. 今岡 享稔, 山元 公寿 「精密構造高分子の鍵穴による分子認識」 第 59 回 高分子学会年次大会(パシフィコ横浜) 2010. 5. 26.
18. 本郷悠史, 園井厚憲, 今岡享稔, 田旺帝, 山元公寿 「Dendrimer-内包白金・バイメタリックナノ粒子の合成」 第 59 回 高分子学会年次大会(パシフィコ横浜) 2010. 5. 26.
19. 山下徹郎, 今岡享稔, 山元公寿 「フェニルアゾメチン dendrimer の結合ポケットによる分子形状認識能の発現」 第 59 回 高分子学会年次大会(パシフィコ横浜) 2010. 5. 26.
20. 小林広紀, 今岡享稔, 山元公寿 「段階的金属集積能を有する dendrimer を利用した電荷分離」 第 59 回 高分子学会年次大会(パシフィコ横浜) 2010. 5. 26.
21. 今岡 享稔 「 π 共役分子による精密な

- 連続ポテンシャル構造の構築」 超分子研究会(早稲田大学大久保キャンパス) 2010. 5. 12.
22. 園井厚憲, 竹永正裕, 今岡享稔, 田旺帝, 山元公寿 「精密白金-異種金属バイメタリックナノ粒子の酸素還元触媒能」 日本化学会第90春季年会(近畿大学本部キャンパス) 2010. 3. 28.
 23. 今岡享稔, 山元公寿 「電子勾配を持つ π 共役デンドリマーにおける電子移動制御」 日本化学会第90春季年会(近畿大学本部キャンパス) 2010. 3. 26.
 24. 大村沙織, 田旺帝, 園井厚憲, 今岡享稔, 山元公寿 「デンドリマーを鋳型とした白金ナノ粒子の合成と特異的酸素還元触媒活性」 日本化学会第90春季年会(近畿大学本部キャンパス) 2010. 3. 26.
 25. 本郷悠史, 園井厚憲, 今岡享稔, 田旺帝, 山元公寿 「デンドリマー内包白金・バイメタリックナノ粒子の合成」 日本化学会第90春季年会(近畿大学本部キャンパス) 2010. 3. 26.
 26. 小林広紀, 今岡享稔, 山元公寿 「ポテンシャル勾配型デンドリマーを利用した電荷分離系の構築」 日本化学会第90春季年会(近畿大学本部キャンパス) 2010. 3. 26.
 27. 山下徹郎, 今岡享稔, 山元公寿 「ナノ空間を有するフェニルアゾメチンデンドリマーの分子形状選択」 日本化学会第90春季年会(近畿大学本部キャンパス) 2010. 3. 26.
 28. 今岡享稔, 園井厚憲, 田旺帝, 山元公寿 「単分散白金サブナノクラスターの構造と触媒活性」 第27回PFシンポジウム 2010. 3. 9.
 29. 今岡享稔, 山元公寿 「分子の形状を精密認識する人工鍵穴高分子」 第58回高分子討論会(熊本大学) 2009. 9. 18.
 30. 園井厚憲, 竹永正裕, 今岡享稔, 田旺帝, 葛目陽義, 伊藤正時, 山元公寿 「白金サブナノ粒子の精密合成と特異的酸素還元触媒能」 2009年電気化学秋季大会(東京農工大学小金井キャンパス) 2009. 9. 11.
 31. 武家尾典子, 今岡享稔, 山元公寿 「剛直樹状型高分子フェニルアゾメチンデンドリマーの自己集合によるナノ構造体の構築」 第3回日本化学会関東支部大会(早稲田大学理工キャンパス) 2009. 9. 5.
 32. 今岡享稔 「樹木型高分子に自発的に発現するポテンシャル勾配と電子移動」 第3回超分子若手懇親会(晴海グランドホテル) 2009. 8. 28.
 33. 園井厚憲, 竹永正裕, 今岡享稔, 田旺

- 帝, 葛目陽義, 伊藤正時, 山元公寿 「白金サブナノ粒子の精密合成と特異的酸素還元触媒能」 第3回超分子若手懇親会(晴海グランドホテル) 2009. 8. 28.
34. 今岡享稔, 山元公寿 「樹木型高分子に自発的に発現するポテンシャル勾配と電子移動」 第58回高分子学会年次大会(神戸国際会議場) 2009. 5. 28.
 35. 園井厚憲, 竹永正裕, 今岡享稔, 田旺帝, 葛目陽義, 伊藤正時, 山元公寿 「デンドリマーを利用した白金サブナノ粒子の特異的酸素還元触媒能」 第58回高分子学会年次大会(神戸国際会議場) 2009. 5. 27.
 36. 武家尾典子, 今岡享稔, 山元公寿 「剛直樹状型高分子フェニルアゾメチンデンドリマーからなる組織化挙動」 第58回高分子学会年次大会(神戸国際会議場) 2009. 5. 27

〔産業財産権〕

○取得状況(計1件)

名称: フェニルアゾメチンデンドリマー金属錯体と白金-異種金属複合ナノ微粒子並びに燃料電池用触媒

発明者: 山元公寿, 今岡享稔, 竹永正裕, 他
権利者: 慶應義塾大学

種類: 特許

番号: 特開2010-18610

取得年月日: 平成22年1月28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)

東京工業大学・資源科学研究所・助教

研究者番号: 80398635