

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410086

研究課題名(和文)電子勾配を活用した光-エネルギー変換材料の創製

研究課題名(英文)Photo-energy conversion with electronic potential gradient

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)： dendrimer 構造の世代数増加に伴っていずれの方向の電子移動にも減速が見られたが、それぞれの減衰係数は明確に異なることが確認された。樹状骨格に対して、コアから外側に向かって電子移動が促進されていることが確かめられ、これは勾配の向きに電子移動ベクトルが向くという考えと一致する。ポルフィリン錯体をコアにもつフェニルアゾメチン dendrimer (第4世代)をもちいて様々な基板に spin-coating 法で薄膜を形成、表面の状態を AFM にて観察した。異方性と規則性の極めて高いサブミクロスケールの構造が観察された。

研究成果の概要(英文)： Electron transfer attenuation through the dendrimer architecture was increased with the generation number increment. It was first determined that the attenuation factors was different by the direction. This fact is in line with the idea that the electronic potential gradient significantly affect the electron transfer direction. These dendrimers was deposited on a substrate by a spin-coating method. AFM observation confirmed highly regular and anisotropic surface structure at sub-micrometer scale.

研究分野：有機物理化学

キーワード：電子移動 分子素子

### 1. 研究開始当初の背景

電子移動を伴ったエネルギー変換や化学変換などの効率を最適化するにあたって、平衡や速度の精密な制御は最も本質的な課題である。現在では Marcus 理論によって基本的な電子移動反応はほぼ正確に説明できるようになった。しかし、実際に分子設計する場合、酸化還元電位のみで系全体のバランスを最適化することは容易では無い。

申請者らは世界にさきがけて、樹木型の高分子骨格(デンドロン)に電子勾配が自発的に形成される現象を発見した。電子勾配のベクトルによって生じたポテンシャル勾配が電子移動の向きを規定するという基本概念を活用し、機能材料への展開を行う。DFT 計算によれば、電子勾配はモノマー上に局在化している軌道(HOMO や LUMO)のポテンシャル勾配生起も示唆している。この勾配を利用すると電子移動の方向を規定することが出来る(*Chem. Commun.* 2012)。逆勾配にすると促進される電子移動の向きも逆転し、勾配のないフェニレンビニレン骨格などでは等価な電子移動となることが判明した。溶液中のみならず固相中においても同様の効果はみられ、光励起によるキャリア発生の効率と安定性は勾配を用いて自在に調整が可能である(*J. Am. Chem. Soc.* 2012)。

### 2. 研究の目的

電子勾配はあくまで分子内部の電子構造に関する性質であるが、例えば自己組織化と組み合わせる分子構造・集合体構造を規定すれば、ナノスケールの実空間において電子とホールの流れる向きや速度を精密に制御でき、太陽電池の性能を向上させることができると期待される。電子勾配の概念を利用可能なレベルまでブレイクダウンして、実際に機能材料設計において価値のある分子技術として提供することが本研究の目標である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電子勾配による電子移動の方向制御

研究開始前より、電子勾配の向きに逆らう電子移動が抑制され、光励起に伴う電荷分離が促進される成果を得ていたが、これをより定式的に示すために、励起中心でドナーである亜鉛ポルフィリンから電子アクセプターであるナフタレンジイミドの方向に対して順方向の勾配、あるいは逆方向の勾配になる二通りのパターンで電子移動系を構築、それぞれの電子移動速度を過渡吸収測定によって定量化した。具体的には図に示すポルフィリン、ナフタレンジイミドをそれぞれコアを持つフェニルアゾメチンデンドリマーを合成し、組み合わせを変えて THF 溶媒中で 532nm 励起後の時間分解可視過渡吸収測定を行った。

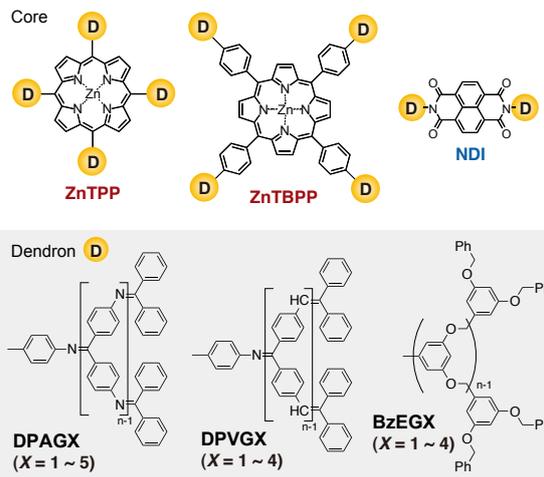


図 1 亜鉛ポルフィリンとナフタレンジイミドをそれぞれコアに持つ種々のデンドリマーの構造

(2) 素子化を指向したデンドリマー組織化  
基板表面に機能分子の規則構造をボトムアップ構築する戦略は太陽電池やトランジスタ等の素子構築に向けて欠かせないものとなっている。分子レベルの 1-10 nm というナノスケール、1 μm 以上のミクロスケールでの構造構築に比べて、メソ~サブミクロスケールにおける自発的な構造構築の例は殆ど無い。”Coffee-rings”を形成することで有名な散逸構造の形成は原理的にこれらのスケールに展開することが可能であるが、濃縮~乾固の過程で低分子であれば結晶化、高分子では溶液の高粘度化が起こり規則性の高い周期構造を作ることは困難であった。結晶性が無く、しかも固有粘度の低いデンドリマーであればこのような問題を伴わずにサブミクロ構造を構築することができると期待される。

フェニルアゾメチンデンドリマーが有する電子勾配の特性を光電変換素子に展開するための第一歩として、基板上での自己組織化について系統的な評価を行った。

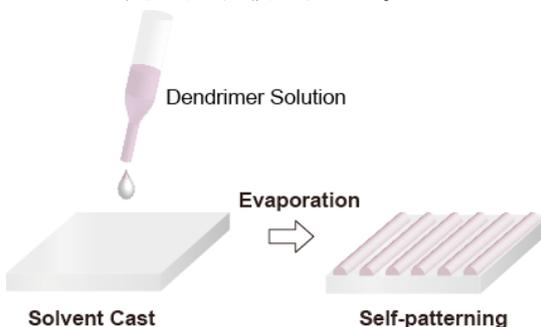


図 2 基板へのデンドリマー溶液の展開に伴う Dewetting による規則的パターンの構築イメージ

### 4. 研究成果

#### (1) 電子勾配による電子移動の方向制御

デンドリマー構造の世代数増加に伴っていずれの方向の電子移動にも減速が見られたが、それぞれの減衰係数は明確に異なること

が確認された。コアに亜鉛ポルフィリン(ドナー)を組み込んだ系では、電荷分離方向(コアから外側)への電子移動に比べて再結合方向(外側からコア)への電子移動に減速効果が強く作用しており、電荷分離が相対的に促進されている(図 2A, B, C)。一方、比較の系としてアクセプターをコアに組み込んだ dendrimer では全く逆の傾向に(図 2D)、フェニレンビニレンやベンジルエーテルなどの骨格では等価(図 2E, F)となることが判明した。樹状骨格に対して、コアから外側に向かって電子移動が促進されていることが確かめられ、これは勾配の向きに電子移動ベクトルが向くという考えと一致する。

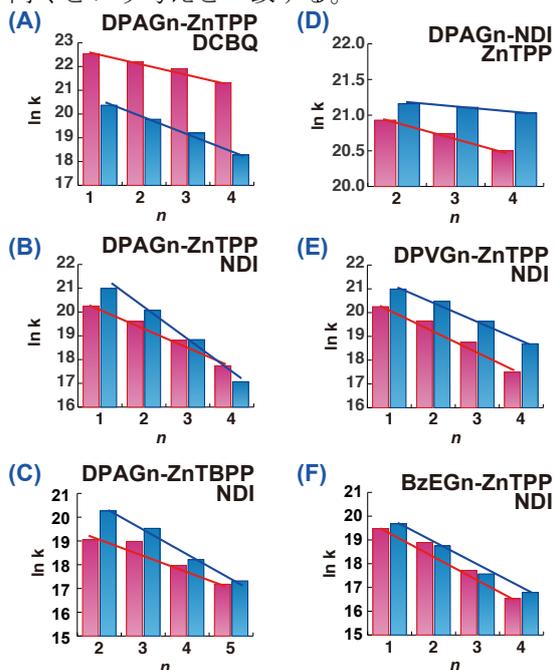


図 3 電荷分離(赤)および再結合(青)の速度定数、(A) ジクロロベンゾキノンアクセプターとした場合の順勾配の系、(B) ナフタレンジイミドアクセプターとした場合の順勾配の系、(C) コアを拡張した dendrimer の場合の順勾配の系、(D) 逆勾配の系、(E) 勾配を持たないフェニレンビニレン dendrimer の系、(F) 勾配を持たないベンジルエーテル dendrimer の系

(2) 素子化を指向した dendrimer 組織化ポルフィリン錯体をコアにもつフェニルアゾメチン dendrimer (第 4 世代) をもちいて様々な基板にスピンコート法で薄膜を形成、表面の状態を AFM にて観察した。 dendrimer 濃度  $20\mu\text{M}$ 、溶媒にクロロホルム、基板に mica を用い  $1000\text{ rpm}$  にてスピンコートを行った際に図 1 のような異方性と規則性の極めて高いサブミクロスケールの構造が観察された。濃度を調整することによってドットの一軸配列構造なども構築することができた。同様の構造はベンジルエーテル構造からなる dendrimer でも観測されているが、末端に水素結合性の  $-\text{OH}$  基や  $-\text{NH}_2$  基を多数有するポリアミドアミン dendrimer では得

られなかったことから、 dendrimer 分子間の弱い相互作用が重要であると考えられる。

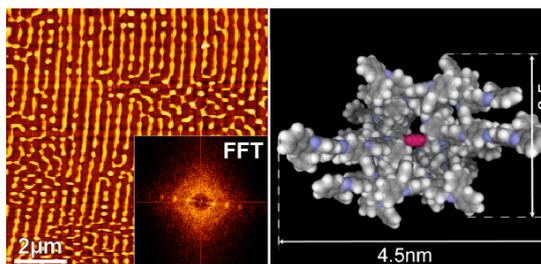


図 4 dendrimer で構築されたサブミクロスケール異方性周期構造

## 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. A Self-Assembling Dendritic Reactor: Versatile Formation of Characteristic Patterns with Nanoscale Dimension  
T. Imaoka, N. Bukeo, K. Yamamoto  
*Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 616-620. **Backcover**
2. A potential gradient along the layer-by-layer architecture for electron transfer rectification  
T. Imaoka, H. Kobayashi, M. Katsurayama, K. Yamamoto  
*Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15116-15120.  
**Themed issue: New Talent: Asia-Pacific**
3. A Resistive Switching Memory based on Size-controlled Gold  $1\text{ nm}$ -particles  
T. Imaoka, M. Fushimi, A. Kimoto, Y. Okamoto, K. Takanashi, K. Yamamoto  
*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1269-1271.
4. Extended Potential-gradient Architecture of a Phenylazomethine Dendrimer  
T. Imaoka, N. Inoue, K. Yamamoto  
*Org. Lett.* **2013**, *15*, 1810-1813.  
**Highlighted in journal TOP page**

[学会発表] (計 17 件)

1. 加藤悠登, 今岡享稔, 山元公寿, 分子形状認識能を持つフェニルアゾメチン dendrimer, 第 62 回高分子年次大会 (京都国際会館), 2013 年 5 月 29 日
2. 加藤悠登, 今岡享稔, 山元公寿, 剛直な骨格を持つ dendrimer による分子形状認識, 第 62 回高分子討論会 (金沢大学角間キャンパス), 2013 年 9 月 12 日
3. 加藤悠登, 今岡享稔, 山元公寿, 人工酵素に向けた反応場の創出と分子形状認識, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀), 2013 年 10 月 22 日
4. 今岡享稔, 原子数が規定された超精密サブナノ粒子の自在構築, 日本化学会第 94 春季年会 (名古屋大学 東山キャンパス), 2014 年 3 月 27 日

5. 平野勲, 今岡 享稔, 山元 公寿, デンドリマーリアクターにより合成された金属酸化物サブナノ粒子を内包するシリカ複合材料の卓越的発光, 日本化学会第 94 春季年会 (名古屋大学 東山キャンパス), 2014 年 3 月 29 日
6. 伏見 麻由, 今岡 享稔, 山元 公寿, デンドリマーナノリアクターを用いた金クラスターの精密合成, 日本化学会第 94 春季年会 (名古屋大学 東山キャンパス), 2014 年 3 月 29 日
7. 加藤悠登, 今岡享稔, 山元公寿, 剛直なデンドリマーによる分子形状認識空間の創出, 日本化学会第 94 春季年会 (名古屋大学 東山キャンパス), 2014 年 3 月 29 日
8. 加藤悠登, 今岡享稔, 山元公寿, 剛直樹状高分子による酵素類似分子認識場の創出, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀), 2014 年 10 月 16 日
9. 雨宮 史, 今岡 享稔, 山元 公寿, 電子密度勾配を有する非対称  $\pi$  共役高分子の創製, 日本化学会第 95 春季年会 (日本大学 船橋キャンパス), 2015 年 3 月 26 日
10. 今岡享稔, 山元公寿, 精密金属集積と配位空間のシナジーによる準安定クラスターの構築, 日本化学会第 95 春季年会 (日本大学 船橋キャンパス), 2015 年 3 月 29 日
11. 加藤悠登, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿, 剛直樹状高分子による特定形状分子の認識, 日本化学会第 95 春季年会 (日本大学 船橋キャンパス), 2015 年 3 月 29 日
12. 雨宮 史, 今岡 享稔, 山元 公寿, 電子密度勾配を有する  $\pi$  共役ポリベンズイミダゾールの創製, 第 64 回高分子年次大会 (札幌コンベンションセンター), 2015 年 5 月 27 日
13. T. Imaoka, “Precise Synthesis of Monodisperse Subnanoparticles” The Third China-Japan Joint Symposium on Inorganic and Nanomaterial Science, 6 Jun, Beijing, China (2015). (Invited Lecture)
14. 今岡享稔, 山元公寿, 樹状高分子と金属錯体の融合による精密無機合成の新展開, 第 64 回高分子討論会 (東北大学 川内キャンパス), 2015 年 9 月 15 日
15. 加藤悠登, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿, 剛直樹状高分子の内部空間を利用した触媒反応, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀), 2015 年 10 月 14 日
16. 雨宮 史, 今岡 享稔, 山元 公寿, 電子密度勾配を有する Head-to-Tail 型ベンズイミダゾールオリゴマーの創製, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀), 2015 年 10 月 14 日
17. T. Imaoka, K. Yamamoto, “Metastable platinum clusters acting

- as a superior catalyst” Pacifichem2015, 17 Dec, Honolulu, Hawaii, USA (2015).
18. 加藤悠登, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿, Molecular-shape Selectivity by Cavities of Rigid Dendrimers, 日本化学会第 96 春季年会 (同志社大学 京田辺キャンパス), 2016 年 3 月 24 日
  19. 加藤悠登, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿, 剛直デンドリマーのナノ空間を活用した分子形状認識触媒, 日本化学会第 96 春季年会 (同志社大学 京田辺キャンパス), 2016 年 3 月 27 日

[その他]  
ホームページ

<http://www.res.titech.ac.jp/~inorg/yamamoto/>

#### 新聞等広報

1. 「科学新聞」2015 年 8 月 7 日  
“原子 19 個の白金粒子細孔活性を発揮 燃料電池触媒の 20 倍 東工大グループが発見”
2. 「鉄鋼新聞」2015 年 7 月 29 日  
“最高の触媒活性発揮 白金粒子の最適原子数発見 燃料電池を低コスト化”
3. Angewandte Chemie 誌の Frontispiece に掲載
4. Macromol Rapid Communications 誌の Backcover に掲載



#### 受賞

1. 今岡 享稔「原子数が規定された超精密サブナノ粒子の自在構築」日本化学会若い世代の特別講演会講演者 (2013 年 10 月)
2. 今岡 享稔「金属ナノ粒子の原子数と形を同時に制御する超微細精密合成法の開発」東京工業大学 平成 27 年度東工大挑戦的研究賞 (2015 年 8 月)

#### 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・准教授  
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