

Title	超分子集積化による励起ダイナミクス制御と革新的光エネルギー変換機能発現
Sub Title	Preparation and photophysical property of organized molecular assemblies having light energy conversion functionalities
Author	羽會部, 卓(Hasobe, Taku)
Publisher	
Publication year	2016
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2015.)
Abstract	<p>多環芳香族炭化水素 (PAH)は一般にp型半導体の性質を持ち, 置換基導入によって自己組織的な集積構造の形成が可能である。このようなPAH誘導体にヘテロユニットを導入すると光および電子物性の制御が期待できる。そこで本研究では, 代表的なPAHであるトリフェニレンを基盤として基本骨格にヘテロ原子や置換基の導入を行い, 電気化学特性や励起ダイナミクスの制御に成功した。特に, TPh骨格に窒素原子およびトリイミドを縮環させたヘキサアザトリフェニレントリイミド (HAT-TIm)は優れたn型特性を示した。さらに, HAT-TImとポルフィリンと組み合わせた超分子型光エネルギー変換系(CT錯体)へ展開した。Charge-transfer (CT) π-complexes are formed between planar porphyrins and 1, 4, 5, 8, 9, 12-hexaazatriphenylene (HAT) derivatives with large formation constants, exhibiting broad CT absorption bands. The unusually large formation constants result from close face-to-face contact between two planar π-planes of porphyrins and HAT derivatives. The redox potentials of porphyrins and HAT derivatives measured by cyclic voltammetry indicate that porphyrins and HAT derivatives act as electron donors and acceptors, respectively. Formation of 1 : 1 CT complexes between porphyrins and HAT derivatives was examined by the UV-vis, fluorescence and ^1H NMR measurements in nonpolar solvents. The occurrence of unprecedented ultrafast photoinduced electron transfer from the porphyrin unit to the HAT unit in the CT π-complex was observed by femtosecond laser flash photolysis measurements. Highly linear aggregate composed of a planar porphyrin and an HAT derivative was observed by TEM and AFM.</p>
Notes	研究種目 : 挑戦的萌芽研究 研究期間 : 2014 ~ 2015 課題番号 : 26620159 研究分野 : 超分子化学
Genre	Research Paper
URL	http://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_26620159seika

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 18 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620159

研究課題名(和文) 超分子集積化による励起ダイナミクス制御と革新的光エネルギー変換機能発現

研究課題名(英文) Preparation and Photophysical Property of Organized Molecular Assemblies Having Light Energy Conversion Functionalities

研究代表者

羽會部 卓 (Hasobe, Taku)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：70418698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：多環芳香族炭化水素(PAH)は一般にp型半導体の性質を持ち、置換基導入によって自己組織的な集積構造の形成が可能である。このようなPAH誘導体にヘテロユニットを導入すると光および電子物性の制御が期待できる。そこで本研究では、代表的なPAHであるトリフェニレンを基盤として基本骨格にヘテロ原子や置換基の導入を行い、電気化学特性や励起ダイナミクスの制御に成功した。特に、TPh骨格に窒素原子およびトリイミドを縮環させたヘキサアザトリフェニレントリイミド(HAT-TIm)は優れたn型特性を示した。さらに、HAT-TImとポルフィリンと組み合わせた超分子型光エネルギー変換系(CT錯体)へ展開した。

研究成果の概要(英文)：Charge-transfer (CT) -complexes are formed between planar porphyrins and 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene (HAT) derivatives with large formation constants, exhibiting broad CT absorption bands. The unusually large formation constants result from close face-to-face contact between two planar -planes of porphyrins and HAT derivatives. The redox potentials of porphyrins and HAT derivatives measured by cyclic voltammetry indicate that porphyrins and HAT derivatives act as electron donors and acceptors, respectively. Formation of 1 : 1 CT complexes between porphyrins and HAT derivatives was examined by the UV-vis, fluorescence and ^1H NMR measurements in nonpolar solvents. The occurrence of unprecedented ultrafast photoinduced electron transfer from the porphyrin unit to the HAT unit in the CT -complex was observed by femtosecond laser flash photolysis measurements. Highly linear aggregate composed of a planar porphyrin and an HAT derivative was observed by TEM and AFM.

研究分野：超分子化学

キーワード：分子集合体 光エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー問題に対する近年の議論の高まりに関連し、光エネルギーを電気/化学エネルギーに変換する光エネルギー変換は極めて関心が高い。特に、この流れは有機半導体分野の急速な発展と連動し、有機色素を用いた光電変換や光触媒といった技術開発へと繋がっている。しかしながら、最近の当該分野では極めて恣意的な集合体・薄膜作製法（真空蒸着やスピコートなど）が主流である。したがって、本研究では自己組織的に光エネルギー変換機能を有する分子集合体の構築とその光物性評価を目的とする。

2. 研究の目的

多環芳香族炭化水素 (PAH) は一般に p 型半導体の性質を持ち、置換基導入によって自己組織的な集積構造の形成が可能である。このような PAH 誘導体に窒素原子などのヘテロユニットを導入すると光および電子物性の制御が期待できる。そこで本研究では、代表的な PAH であるトリフェニレン (TPh) を基盤として基本骨格にヘテロ原子や置換基の導入を行い、電気化学特性や励起ダイナミクスを制御することを目的とする。特に、TPh 骨格に窒素原子およびトリイミドを縮環させたヘキサアザトリフェニレントリイミド (HAT-TIm) は優れた n 型特性を示し、TPh 基本骨格に基づいた光および電子物性の制御が実現された (Chart 1)。さらに、この十分な電子アクセプターである HAT-TIm を用いて、有機色素であるポルフィリンと組み合わせた超分子型光エネルギー変換系への展開を行った。

3. 研究の方法

まず、ヘキサアザトリフェニレントリイミド (HAT-TIm) およびその電子ドナー分子であるポルフィリン誘導体を合成し、電気化学特性や分光特性の評価を行った。次に、ポルフィリン誘導体と HAT-TIm の 1:1 の超分子錯形成へと取り組み、超高速光誘起電子移動過程を明らかにした。

4. 研究成果

本研究ではヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボン酸メチル (HAT(COOMe)₆)、*n*-プロピル、*n*-ヘキシル、*n*-ドデシル鎖を有する HAT-TIm 誘導体 (C₃HAT-TIm, C₆HAT-TIm, C₁₂HAT-TIm)、フリーベースポルフィリン (H₂P) および亜鉛ポルフィリン (ZnP) を既報を参考に合成し、TPh およびヘキサアセトキシトリフェニレン (TPhOAc) は市販品を精製したものをを用いた。

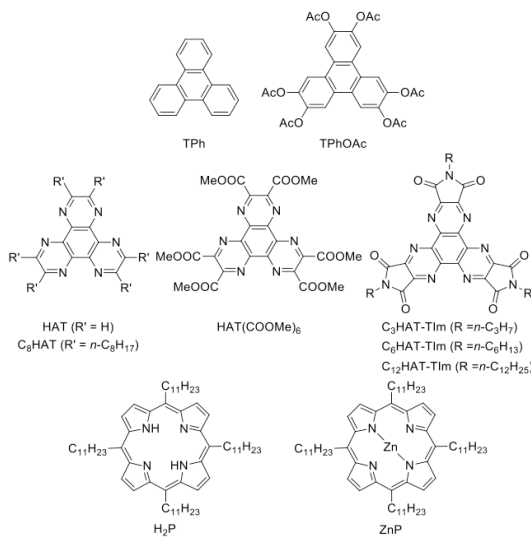


Chart 1. Chemical structures of TPh, HAT and porphyrin derivatives.

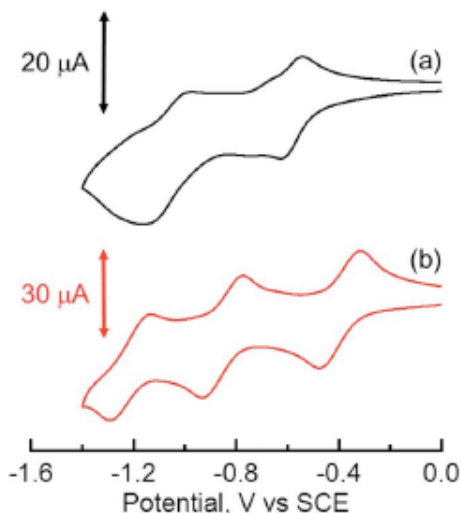


Figure 1. Cyclic voltammograms of HAT(COOMe)₆ and C₆HAT-TIm.

HAT(COOMe)₆ および HAT-TIm についてサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、可逆な 2 電子還元および 3 電子還元を示すボルタモグラムが得られ (Figure 1)、第一還元電位をそれぞれ -0.59 V および -0.39 V vs

SCE と決定した。これらの値は、TPh (-2.22 V) および HAT (-1.42 V) の還元電位と比べて大幅に正にシフトしており、TPh 基本骨格に基づいた大幅な還元特性の制御に成功した。

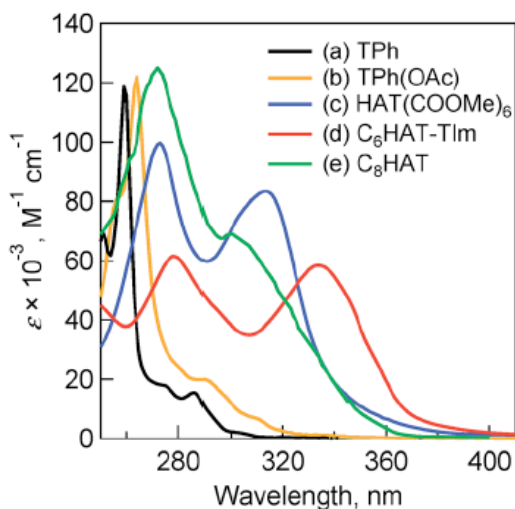


Figure 2. Absorption spectra of (a) TPh (black), (b) TPh(OAc) (yellow), (c) HAT(COOMe)₆ (blue) and (d) C₆HAT-TIm (red) in 10 μM CH₂Cl₂. (e) Normalized absorption spectrum of C₈HAT (green) for comparison.

続いて、各化合物に関して吸収スペクトルの評価を行った。TPh の吸収スペクトルは、紫外域において強い吸収帯を有し、TPh 骨格への置換基導入によって若干の長波長化が確認された (Figure 2)。一方、HAT 誘導体においては劇的な長波長シフトが起こった。さらに、0-0 遷移におけるモル吸光係数は HAT 誘導体において増大していることがわかった。この長波長化は、DFT 計算によると大幅な LUMO の安定化によるものと示唆された。上述の結果、HAT-TIm は良好な電子アクセプター性であることが明らかとなったので、代表的な電子ドナー分子であるポルフィリンと組み合わせることにより、光エネルギー変換系を目指した超分子型ドナーアクセプター会合体作製へ展開した。Chart 1 に示すように、ポルフィリンはメソ位に長鎖アルキルを導入した H₂P および亜鉛を導入した ZnP を用いた。

吸収スペクトル測定による Job's plot 解析では、分子比 1: 1 の会合体形成が確認された。蛍光消光実験では、HAT-TIm の添加に伴ってポルフィリン発光の顕著な消光が確認

でき、Benesi-Hildebrand プロット解析によって錯形成定数を算出した (Figure 3)。錯形成定数はアルキル鎖長の増加とともに増大し、H₂P/C₃HAT-TIm ではおよそ $1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 程度の値となった。この結果は ¹H NMR を用いたタイトレーションによって求められた値とほぼ同等の値となった。

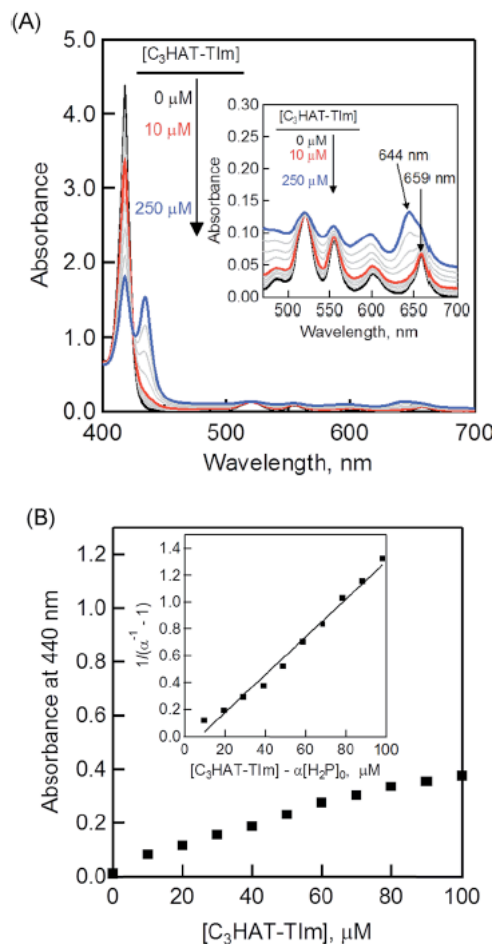


Figure 3. (A) Absorption spectral changes of H₂P ([H₂P] = 10 μM) upon addition of C₃HAT-TIm (0–100 μM) in CH₂Cl₂. The inserted expanded figure indicates a broad CT absorption of the H₂P–C₃HAT-TIm complex. (B) Absorption profile at 440 nm. Inset: plot of $(\alpha^{-1} - 1)^{-1}$ vs. $[C_3\text{HAT-TIm}] - \alpha[\text{H}_2\text{P}]_0$.

次に、この D/A 分子会合体の光ダイナミクスを検討するために、フェムト秒レーザー分光による解析を行った。照射後 1 ps 以内で超高速光誘起電子移動による HAT-TIm のラジカルアニオンおよび H₂P のラジカルカチオンが確認され、会合体内における光誘起電荷

分離状態が形成されたことを示唆する結果を得た。

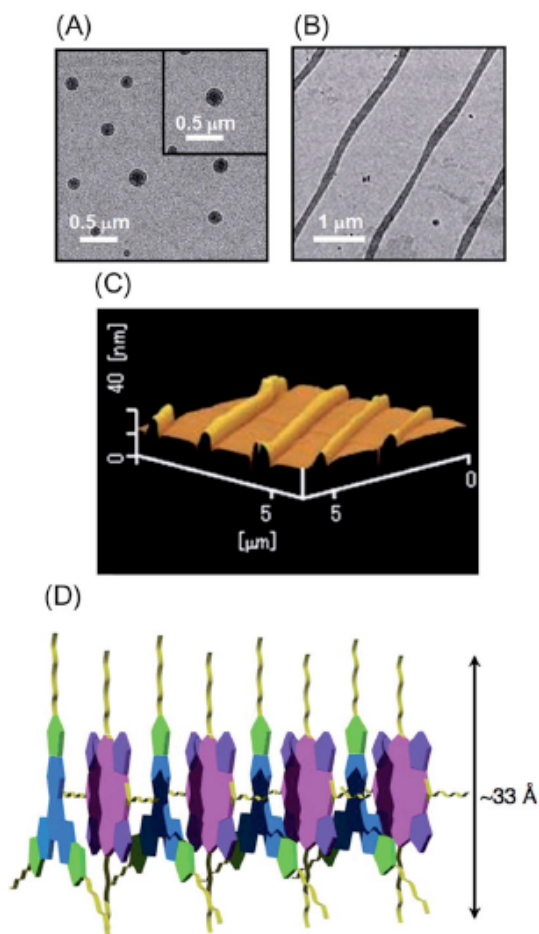


Figure 4. TEM images of (A) the C₃HAT-TIm assembly and (B) the H₂P-C₃HAT-TIm assembly. The images were taken by drop cast of the CH₂Cl₂ solution of the components onto the grid. (C) AFM image of the H₂P-C₃HAT-TIm composites. (D) Schematic illustration of the proposed supramolecular structures between H₂P (pink/purple) and C₃HAT-TIm (blue/green).

最後に、ナノスケールの超分子形状を評価するために、H₂P/C₃HAT-TIm 会合体の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。C₃HAT-TIm 単体では粒子状集合体が観察された一方で、C₃HAT-TIm に H₂P を組み合わせることにより一次元パターンニング集積構造を形成したことが明らかとなった (Figure 4)。このように、ドナーアクセプター分子の複合化によって特異な分子集合体の構築に成功した。

以上、本研究結果が示すように、分子集合体において構造と光物理過程を系統的に制御できれば、新たな光エネルギー変換や分子

エレクトロニクスへの展開が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) Aoki, T.; Sakai, H.; Ohkubo, K.; Sakanoue, T.; Takenobu, T.; Fukuzumi, S.; Hasobe, T., Ultrafast Photoinduced Electron Transfer in Face-to-Face Charge-Transfer Pi-Complexes of Planar Porphyrins and Hexaazatriphenylene Derivatives. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1498-1509. 査読有り
- (2) Hasobe, T.; Ida, K.; Sakai, H.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S., Coronenetetramide-Centered Cruciform Pentamers Containing Multiporphyrin Units: Synthesis and Sequential Photoinduced Energy- and Electron-Transfer Dynamics. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11196-11205. 査読有り
- (3) Sakai, H.; Kamimura, T.; Tani, F.; Hasobe, T., Supramolecular Photovoltaic Cells Utilizing Inclusion Complexes Composed of Li⁺@C₆₀ and Cyclic Porphyrin Dimer. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19*, 242-250. 査読有り
- (4) Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Blas-Ferrando, V. M.; Sakai, H.; Font-Sanchis, E.; Ortiz, J.; Fernandez-Lazaro, F.; Hasobe, T.; Sastre-Santos, A.; Fukuzumi, S., Near-Infrared Photoelectrochemical Conversion Via Photoinduced Charge Separation in Supramolecular Complexes of Anionic Phthalocyanines with Li⁺@C₆₀. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7690-7697. 査読有り
- (5) Hirayama, S.; Sakai, H.; Araki, Y.; Tanaka, M.; Imakawa, M.; Wada, T.; Takenobu, T.; Hasobe, T., Systematic Control of the Excited-State Dynamics and Carrier-Transport Properties of Functionalized Benzo[ghi]perylene and Coronene Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9081-9093. 査読有り

[学会発表] (計 12 件)

- (1) 「π 電子集積構造の光機能化とエネル

- ギー変換系への展開」羽曾部 卓, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市), 2016 年 3 月 24-27 日 (招待講演)
- (2) 「ペリレンジイミド二分子体の光物理過程と電子移動特性」堀ノ内 悠希・酒井 隼人・坂上 知・竹延 大志・TKACHENKO Nikolai・羽曾部 卓, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市), 2016 年 3 月 24-27 日
- (3) 「歪んだ配向を有するペンタセン二量体における分子内一重項分裂と励起ダイナミクス制御」佐久間 高央・酒井 隼人・荒木 保幸・森 直・和田 健彦・TKACHENKO, Nikolai・羽曾部 卓, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都, 2016 年 3 月 24-27 日
- (4) 「共有結合で連結したペリレンオリゴマーの合成と光物性」酒井 隼人・TKACHENKO, Nikolai・羽曾部 卓, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市), 2016 年 3 月 24-27 日
- (5) 「フェニル基をリンカーとした 9,10-ジフェニルアントラセン二量体の分光特性」吉野 圭祐・酒井 隼人・羽曾部 卓, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市), 2016 年 3 月 24-27 日
- (6) 「ペリレンイミド分子集合体の励起ダイナミクス制御と光誘起電子移動系への展開」堀ノ内 悠希・酒井 隼人・羽曾部 卓, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛媛大学 (愛媛県・松山市), 2015 年 9 月 24-26 日
- (7) 「アズベンゼンをリンカーとするペリレンジイミド二量体の光物理過程と超分子集合体への展開」稲谷 隆太郎・酒井 隼人・羽曾部 卓, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛媛大学 (愛媛県・松山市), 2015 年 9 月 24-26 日
- (8) 「超分子集合体の階層構造制御と光エネルギー変換機能発現」羽曾部 卓, 第 64 回高分子討論会, 東北大学 川内キャンパス (宮城県・仙台市), 2015 年 9 月 15-17 日 (招待講演)
- (9) 「ペンタセン二量体における距離と配向の光物理過程に与える影響」佐久間 高央・酒井 隼人・荒木 保幸・森 直・和田 健彦・羽曾部 卓, 2015 年光化学討論会, 大阪市立大学杉本キャンパス (大阪府・大阪市), 2015 年 9 月 9-11 日
- (10) “Preparation and Photophysical Properties of Molecular Architectures Composed of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Porphyrin Derivatives”, Taku Hasobe, The 227th ECS Meeting, Chicago (USA), 2015. 5. 24-28 (Invited Talk)
- (11) “Supramolecular Nanoarchitectures of Porphyrin Derivatives for Solar Energy Conversion and Molecular Electronics”, Taku Hasobe, 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8), Istanbul (Turkey), 2014. 6. 22-27 (Invited Talk)
- (12) “Preparation and Photophysical Properties of Molecular Architectures Composed of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Porphyrin Derivatives”, Taku Hasobe, The 225th ECS Meeting, Orlando (USA), 2014. 5. 11-14 (Invited Talk)
- [図書] (計 1 件)
- (1) Hasobe, T.; Sakai, H., Supramolecular Porphyrin Nanorods for Light Energy Conversion In Chemical Science of π -Electron Systems, K. Akasaka, A. Osuka,

S. Fukuzumi, H. Kandori, Y. Aso Eds.;
Springer.: Tokyo, 2014; pp 475-491.

6. 研究組織

(1)研究代表者

羽會部 卓 (HASOBE TAKU)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：70418698