

Title	積層機能と光電変換機能を併せ持つ分子集積体の創製と特性評価
Sub Title	Synthesis and evaluation of supramolecular assemblies possessing light energy conversion properties
Author	羽會部, 卓(Hasobe, Taku)
Publisher	
Publication year	2014
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2013. )
JaLC DOI	
Abstract	<p>コロンに代表される平面型多環芳香族炭化水素は<math>\pi</math>電子共役に起因する特徴的な光・電子物性と積層型集合体特性を有するため、電子デバイス等への応用展開が期待できる。しかしながら、電子アクセプター材料の知見は電子ドナー材料に比べて限られている。今回、基本骨格としてコロンおよびベンゾペリレンに着目し、イミド基の配置部位と数およびベンゼン環の数、さらに複素環内の炭素数の変化に伴う物性の違いを考慮して一連の誘導体合成を行い、分光および電子移動特性の制御に成功した。また、ドナー分子の連結による光エネルギー変換機能の発現にも成功した。</p> <p>A series of benzo[ghi]perylene and coronene derivatives substituted by electron-withdrawing imide and ester groups were systematically synthesized considering number of imide and ester groups, five- and six-membered imide groups, and the peripheral positions. The steady-state absorption and fluorescence spectra also become red-shifted and broadened as compared to those of reference unsubstituted benzo[ghi]perylene and coronene. Regarding the electrochemistry, with an increase in the number of imide groups, the reduction potentials are significantly shifted to the positive direction, which indicates the large enhancement of electron-accepting properties. Then, systematic comparison of quantum yields and rate constants of the excited-state dynamics also reveals that the intersystem crossing pathway was accelerated in both benzo[ghi]peryleneimide and coroneneimide derivatives, whereas the fluorescence property was dependent on the number of substituents and structural symmetry.</p>
Notes	研究種目：若手研究(A) 研究期間：2011～2013 課題番号：23681025 研究分野：新領域 科研費の分科・細目：ナノ材料
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_23681025seika">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_23681025seika</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23681025

研究課題名(和文) 積層機能と光電変換機能を併せ持つ分子集積体の創製と特性評価

研究課題名(英文) Synthesis and Evaluation of Supramolecular Assemblies Possessing Light Energy Conversion Properties

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) 21,400,000円、(間接経費) 6,420,000円

研究成果の概要(和文)：コロネンに代表される平面型多環芳香族炭化水素は、電子共役に起因する特徴的な光・電子物性と積層型集合体特性を有するため、電子デバイス等への応用展開が期待できる。しかしながら、電子アクセプター材料の知見は電子ドナー材料に比べて限られている。今回、基本骨格としてコロネンおよびベンゾペリレンに着目し、イミド基の配置部位と数およびベンゼン環の数、さらに複素環内の炭素数の変化に伴う物性の違いを考慮して一連の誘導体合成を行い、分光および電子移動特性の制御に成功した。また、ドナー分子の連結による光エネルギー変換機能の発現にも成功した。

研究成果の概要(英文)：A series of benzo[ghi]perylene and coronene derivatives substituted by electron-withdrawing imide and ester groups were systematically synthesized considering number of imide and ester groups, five- and six-membered imide groups, and the peripheral positions. The steady-state absorption and fluorescence spectra also become red-shifted and broadened as compared to those of reference unsubstituted benzo[ghi]perylene and coronene. Regarding the electrochemistry, with an increase in the number of imide groups, the reduction potentials are significantly shifted to the positive direction, which indicates the large enhancement of electron-accepting properties. Then, systematic comparison of quantum yields and rate constants of the excited-state dynamics also reveals that the intersystem crossing pathway was accelerated in both benzo[ghi]peryleneimide and coroneneimide derivatives, whereas the fluorescence property was dependent on the number of substituents and structural symmetry.

研究分野：新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料

キーワード：分子集合体

## 1. 研究開始当初の背景

有機分子の半導体材料としての有用性は近年幅広く認識されており、有機太陽電池・光電変換セルをはじめとする有機系デバイスへの研究展開が盛んに行われている。有機分子は元来ナノメートルサイズ程度の個々に特有な化学構造を有しており、合成化学・超分子化学的アプローチのベースとなる共有結合と非共有結合を巧みに使い分けることによって、単一または複数の構成分子による分子集合体を分子レベルで精密に構造制御できるだけでなく、逆にマクロスコピックに積み上げていくことも可能である。このような超分子的組織化は光電変換駆動に必須な機能である光吸収及びキャリア生成・移動に適した分子集合体作製にも応用できる。

## 2. 研究の目的

上述の有機電子デバイスへ展開する上で、コロネンに代表される平面型多環芳香族炭化水素は電子共役に起因する特徴的な光・電子物性と積層型集合体特性を有するため有用な材料分子となり得る。一般に、多環芳香族炭化水素は電子ドナー性を有するが、骨格にイミド基等の電子求引基を導入することにより、電子アクセプター性が高まる。しかしながら、電子アクセプター分子の報告例はドナー分子に比べて極めて少なく、代表的なアクセプター分子はフラーレンやペリレンジイミド (PDI) 等に限られる。球状のフラーレンは LUMO が三重に縮重していることから6電子にも及ぶ多電子還元が観測され、励起三重項への項間交差の量子収率はほぼ1である。また、二次元の共役構造を有するPDIは2電子までの還元が可能であり、蛍光量子収率も非常に高い。一方、同様に二次元構造を有するコロネンおよびベンゾ[ghi]ペリレン誘導体はPDIと比べて合成に伴う物性制御の多様化が期待される。そこで、本研究では超分子化学的手法による特異な集積機能が期待されるコロネンおよびベンゾ[ghi]ペリレン誘導体に注目した。特に、電子求引基の種類・数・導入位置などに着目しながら、系統的な電子アクセプター分子の物性評価を行った。さらに、良好なアクセプター性が期待されるコロネンテトライミド (CorTIm) を

用いて、電子ドナー分子となる有機色素であるポルフィリンとの連結による光エネルギー変換系への展開を試みた。

## 3. 研究の方法

まず、ベンゾ[ghi]ペリレンイミドおよびコロネンイミド誘導体を各種合成し、その後、電気化学特性や分光特性の評価を行って基礎物性を明らかにした。最終的に、4つのポルフィリンユニット(電子ドナー)を導入した5分子連結体を合成し、光誘起電子移動過程を明らかにした。

## 4. 研究成果

本研究で用いたベンゾ[ghi]ペリレンイミドおよびコロネンイミド誘導体の構造の一例を Fig. 1 に示す。各化合物の合成は既報を参考にしながら、主に種々のマレイミドとの Diels-Alder 反応とそれに続くアルキルアミンとのイミド化によって行った。

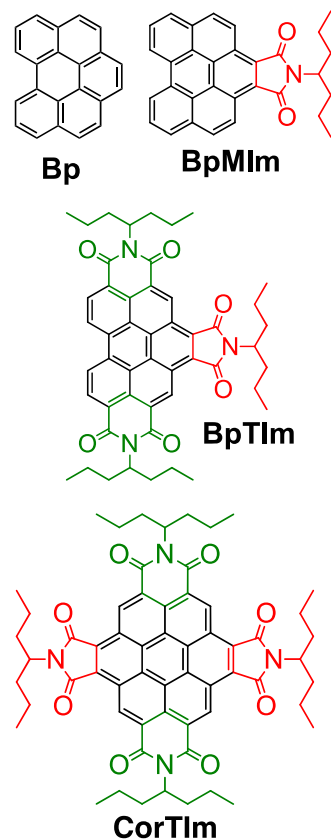


Fig. 1 Chemical structures of benzo[ghi]perylene and coronene derivatives.

各化合物の電子状態を評価するために紫

外可視吸収スペクトルを測定した。無置換のベンゾ[ghi]ペリレン(Bp)と比較して置換基の導入により吸収波長の長波長化および 0-0 遷移に対応するピークの増大が観測された (Fig. 2)。置換基導入により HOMO-LUMO ギャップが減少することは DFT 計算の結果とよい一致を示した。

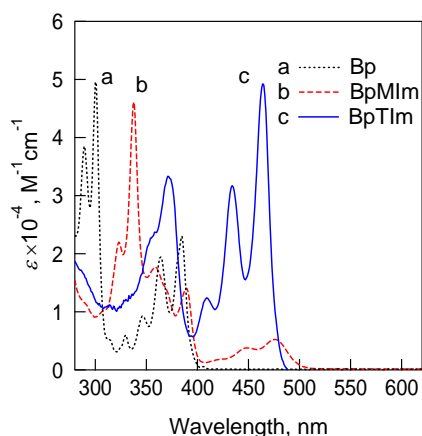


Fig. 2 Absorption spectra of (a) Bp, (b) BpMIm, and (c) BpTIm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

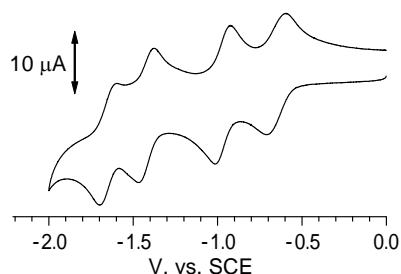


Fig. 3 Cyclic voltammogram of CorTIm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with 0.1 M  $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  as supporting electrolyte.

次に、各化合物の電子アクセプター性を評価するためにサイクリックボルタンメトリーを行った。電子求引基の導入するにしたがって第一還元電位の段階的な正へのシフトとイミド基の数に応じた可逆な酸化還元波が観測された。特に CorTIm は第一還元電位が  $-0.65 \text{ V vs. SCE}$  と決定された。この結果は無置換のコロネン ( $-2.08 \text{ V vs. SCE}$ )と比較すると約  $1.4 \text{ V}$  もの正側への大きなシフトと 4 電子にもおよぶ多電子還元波が観測されたことは興味深い (Fig. 3)。これはイミド基で

のラジカルアニオンの安定化と LUMO の縮重よると考えられる。

さらに、各化合物の光ダイナミクスを検討するために蛍光および項間交差の量子収率と蛍光寿命測定から各光物理過程の速度定数を算出した。その結果、イミド基の導入により蛍光放射速度定数  $k_f$  が 1 桁ないしは 2 桁程度増大した。これは上述の 0-0 遷移の吸収ピークのもル吸光係数  $\epsilon$  の増大と関連している。一方で、項間交差速度定数  $k_{isc}$  の増大も確認されたことから、カルボニル基の導入によりスピン-軌道相互作用が促進されていることが示唆される。

これらの結果を基に、良好なアクセプター性を有するコロネンテトライミドをコアとして電子ドナーとなるポルフィリン誘導体 4 つを用いて共有結合により連結した 5 分子連結体  $(\text{MP})_4\text{-CorTIm}$  (MP: ポルフィリン部位) の合成を行った。連結体  $(\text{H}_2\text{P})_4\text{-CorTIm}$  の合成は、コロネンジイミドテトラエステル  $\text{CorDIm}(i\text{Bu})_4$  を加水分解した後、酸処理を行った。そしてポルフィリン  $\text{H}_2\text{P}$  と反応させることにより合成を達成した。亜鉛ポルフィリン連結体については合成したフリーベースポルフィリン連結体に酢酸亜鉛を用いてポルフィリンの中心に亜鉛を導入することで  $(\text{ZnP})_4\text{-CorTIm}$  を合成した。次に、各連結体の紫外可視吸収スペクトルの測定を行ったところ、ポルフィリンとコロネンテトライミドそれぞれに対応するピークが観測された。光誘起電子移動過程についてはフェムト秒過渡吸収スペクトル測定や電子スピン共鳴 (ESR) によって確認できた。その他、カーボンナノチューブやグラフェン、フラーレンと有機色素における超分子集合体の構築やエネルギー変換機能の評価も同様に行った。

## 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 13 件)

- (1) Ida, K.; Sakai, H.; Ohkubo, K.; Araki, Y.; Wada, T.; Sakanoue, T.; Takenobu, T.; Fukuzumi, S.; Hasobe, T. Electron-Transfer Reduction Properties and Excited-State Dynamics of Benzo[Ghi]Peryleneimide and Coroneneimide Derivatives. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 7710-7720. 査読有
- (2) Yomogida, Y.; Sakai, H.; Sawabe, K.; Gocho, S.; Bisri, S. Z.; Nakanotani, H.; Adachi, C.; Hasobe, T.; Iwasa, Y.; Takenobu, T. Multi-Color Light-Emitting Transistors Composed of Organic Single Crystals. *Organic Electronics* 2013, 14, 2737-2742. 査読有
- (3) Hasobe, T.; Sakai, H. Preparation and Photoelectrochemical Properties of Supramolecular Assemblies of Nanoscale Carbon Material Composites. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013, 2, M3015-M3022. 査読有
- (4) Hasobe, T. Porphyrin-Based Supramolecular Nanoarchitectures for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 1771-1780. 査読有
- (5) Sakuma, T.; Sakai, H.; Hasobe, T. Preparation and Structural Control of Metal Coordination-Assisted Supramolecular Architectures of Porphyrins. Nanocubes to Microrods. *Chem. Commun.* 2012, 48, 4441-4443. 査読有
- (6) Pagona, G.; Zervaki, G. E.; Sandanayaka, A. S. D.; Ito, O.; Charalambidis, G.; Hasobe, T.; Coutsolelos, A. G.; Tagmatarchis, N. Carbon Nanohorn-Porphyrin Dimer Hybrid Material for Enhancing Light-Energy Conversion. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 9439-9449. 査読有
- (7) Karousis, N.; Ortiz, J.; Ohkubo, K.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Sastre-Santos, Á.; Tagmatarchis, N. Zinc Phthalocyanine-Graphene Hybrid Material for Energy Conversion: Synthesis, Characterization, Photophysics, and Photoelectrochemical Cell Preparation. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 20564-20573. 査読有
- (8) Hasobe, T. Photo- and Electro-Functional Self-Assembled Architectures of Porphyrins. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 15975-15987. 査読有
- (9) Sandanayaka, A. S. D.; Subbaiyan, N. K.; Das, S. K.; Chitta, R.; Maligaspe, E.; Hasobe, T.; Ito, O.; D'Souza, F. Diameter-Sorted Swcnt-Porphyrin and Swcnt-Phthalocyanine Conjugates for Light-Energy Harvesting. *ChemPhysChem* 2011, 12, 2266-2273. 査読有
- (10) Sakai, H.; Rabbani, M. G.; Hasobe, T. Porphyrin Hexamer with a Triphenylene Core Unit: Spectroscopy, Electrochemistry and Controllable Supramolecular Formation. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2011, 15, 639-651. 査読有
- (11) Poddutoori, P. K.; Sandanayaka, A. S. D.; Zarrabi, N.; Hasobe, T.; Ito, O.; van der Est, A. Sequential Charge Separation in Two Axially Linked Phenothiazine-Aluminum(Iii) Porphyrin-Fullerene Triads. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 709-717. 査読有
- (12) Karousis, N.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T.; Economopoulos, S. P.; Sarantopoulou, E.; Tagmatarchis, N. Graphene Oxide with Covalently Linked Porphyrin Antennae: Synthesis, Characterization and Photophysical Properties. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 109-117. 査読有
- (13) Hasobe, T.; Sakai, H. Molecular Nanoarchitectures Composed of Porphyrins and Carbon Nanomaterials for Light Energy Conversion. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2011, 15, 301-311. 査読有

〔学会発表〕(計 28 件)

- (1) 井田宏一、酒井隼人、大久保敬、須崎基子、竹延大志、福住俊一、羽曾部卓、「コロネンイミド誘導体を利用したドナー - アクセプター型分子集合体の構築と光誘起電子移動系への展開」、学習院大学目白キャンパス、平成25年9月
- (2) 新戸翔、酒井隼人、荒木保幸、和田健彦、須崎基子、竹延大志、羽曾部卓、「ピラジン骨格により架橋した平面芳香族ユニット縮環型[7]ヘリセン誘導体の合成および分光特性」、学習院大学目白キャンパス、平成25年9月
- (3) 吉田素生、井田宏一、酒井隼人、羽曾部卓、「新規コロネンイミド - ペリレン連結分子の合成と光ダイナミクス評価」、学習院大学目白キャンパス、平成25年9月
- (4) 青木徹、酒井隼人、羽曾部卓、「ヘキサザトリフェニレントリイミドおよびポルフィリンの特異な会合体形成および物性評価」、学習院大学目白キャンパス、平成25年9月
- (5) 徳尾宏吉、酒井隼人、羽曾部卓、「光触媒への展開を目指したジアザベンゾペリレンイミド誘導体の合成および物性評価」、学習院大学目白キャンパス、平成25年9月
- (6) 酒井隼人、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓、「三重水素結合を基盤とするコロネンイミド - ポルフィリン超分子集合体の構築と光ダイナミクス評価」、学習院大学目白キャンパス、平成25年9月
- (7) 羽曾部卓、「光および電子機能性超分子反応場の創製」NAIST未来開拓コロキウム、奈良先端大、平成25年8月。
- (8) 徳尾宏吉、酒井隼人、羽曾部卓、「光触媒能発現を見据えた新規ジアザベンゾペリレンイミド誘導体の合成と物性評価」、NAIST未来開拓コロキウム、奈良先端大、平成25年8月。
- (9) 酒井隼人、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓、「水素結合を基盤とする新規コロネンイミド-ポルフィリン集合体の構築と光誘起電子移動特性評価」、第34回光化学若手の会、神戸セミナーハウス、平成25年6月。
- (10) 酒井隼人、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓、「光エネルギー変換機能を有する新規コロネンイミド-ポルフィリン分子集合体の構築と光物性」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(BKC)、平成25年3月。
- (11) 青木徹、酒井隼人、羽曾部卓、「ヘキサザトリフェニレン誘導体の系統的合成と物性評価」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(BKC)、平成25年3月。
- (12) 徳尾宏吉、酒井隼人、羽曾部卓、「新規ジアザベンゾペリレンイミド誘導体の合成および物性評価」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(BKC)、平成25年3月。
- (13) 吉田素生、井田宏一、酒井隼人、羽曾部卓、「光機能性新規コロネンイミド-ペリレン分子集合体の合成と物性評価」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(BKC)、平成25年3月。
- (14) 平山直、酒井隼人、田中美奈子、今川雅貴、竹延大志、荒木保幸、和田健彦、羽曾部卓、「光および電子機能化を目指したコロネン及びベンゾ[ghi]ペリレン誘導体の合成と物性評価」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(BKC)、平成25年3月。
- (15) 井田宏一、酒井隼人、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓、「コロネンイミド誘導体の分光および電子移動還元特性」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(BKC)、平成25年3月。
- (16) 青木徹、酒井隼人、羽曾部卓、「ヘキサザトリフェニレントリイミド誘導体の合成と光物性」、第23回基礎有機化学討論会、京都テルサ、平成24年9月。
- (17) 酒井隼人、羽曾部卓、「三重水素結合部位を有するコロネンイミド誘導体の合成とホスト-ゲスト型分子集合体の展開」、第23回基礎有機化学討論会、京都テルサ、平成24年9月。
- (18) 井田宏一、酒井隼人、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓、「コロネンテトライミド誘導体の合成と電子移動還元特性」、第23回基礎有機化学討論会、京都テルサ、平成24年

9月.

(19) 井田 宏一、酒井隼人、羽曾部卓、  
「コロネンジイミドおよびテトライミド誘導体の合成と電気化学特性」、超分子懇談会、横浜テクノタワー、平成24年7月.

(20) 酒井隼人、間瀬謙太郎、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓、「高次分子集積化とエネルギー変換機能」、超分子懇談会、横浜テクノタワー、平成24年7月.

(21) 羽曾部卓、「高次分子集積化とエネルギー変換機能」、超分子懇談会、横浜テクノタワー、平成24年7月.

(22) 羽曾部卓、「超分子化学的手法を利用した光・電子機能発現とエネルギー変換材料の展開」、関東高分子若手の会、東京大学、平成24年6月.

(23) 新戸翔、酒井隼人、羽曾部卓、「フェナジン骨格を導入した新規7-ヘリセン誘導体の合成と光物性」、日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、矢上キャンパス、平成24年3月.

(24) 青木徹、酒井隼人、羽曾部卓、「ヘキサアザトリフェニレントリイミド誘導体の系統的合成と集合体特性」、日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、矢上キャンパス、平成24年3月.

(25) 井田宏一、酒井隼人、羽曾部卓、「イミド基を有するコロネン誘導体の系統的合成とドナー-アクセプター型分子集合体への展開」、日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、矢上キャンパス、平成24年3月.

(26) 佐久間高央、酒井隼人、羽曾部卓、「金属架橋を基盤とした自己組織化ポルフィリンナノ集積体の構造制御と物性評価」、日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、矢上キャンパス、平成24年3月.

(27) 酒井隼人、大久保敬、福住俊一、羽曾部卓、「TiO<sub>2</sub>ナノ粒子が内包したポルフィリンナノロッドの作製と構造および光物性」、日本化学会第91春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、矢上キャンパス、平成24年3月.

(28) 酒井隼人、向後陵子、新戸翔、羽曾部卓、「ホスト ゲスト型分子集積機能を持つ新規ヘリセン誘導体の合成と集合体特性」、

第22回基礎有機化学討論会、つくば国際会議場、平成23年9月

〔図書〕(計 2 件)

(1) エレクトロニクス応用をめざした棒状分子集合体の構築と光機能性評価

羽曾部卓、酒井隼人、*光化学*, 41 巻, 48-55 ページ, 平成23年.

(2) 光電変換機能発現をめざした棒状分子集合体の構築と応用

羽曾部卓、酒井隼人、*ケミカルエンジニアリング*, 56 巻, 48-55 ページ, 平成23年.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://pubs.acs.org/page/jpcld/hasobe.html>

アメリカ化学会(ACS)のホームページで研究内容の紹介(動画)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽曾部卓 (HASOBE TAKU)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号: 70418698

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: