

Studies on Photodynamics and Integration of Inclusion Complexes Composed of Cyclic Porphyrin Dimers and Fullerenes

上村, 拓也

<https://doi.org/10.15017/1500500>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 上村 拓也

論 文 名 : Studies on Photodynamics and Integration of Inclusion Complexes
 Composed of Cyclic Porphyrin Dimers and Fullerenes
 (環状ポルフィリン二量体とフラーレン類からなる包接錯体の光化学
 ダイナミクスと集積化に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

ポルフィリンは電子供与性と紫外-可視領域での強い光吸収を有し、またフラーレンは電子受容性を有する。そのため、ポルフィリンとフラーレンからなる複合体は有機エレクトロニクスデバイスの光電変換材料として応用が期待されている。著者が所属する研究室では過去に、フラーレンを包接する宿主分子として環状ポルフィリン二量体 (CPD, 図 1a) を設計・合成した。CPD は π 共役系で囲まれた空孔を有するため、同じ π 共役系分子であるフラーレン C_{60} (図 1b) を安定に包接することができる。

H_4 -CPD_{Py} と C_{60} の包接錯体 ($C_{60}CH_4$ -CPD_{Py}) の単結晶は C_{60} が互いにファンデルワールス接触しながら一次元ジグザグ配列を形成しており、良好な電荷輸送経路を構築している。また、 H_4 -CPD_{Py} から C_{60} への光誘起電子移動による電荷分離 (CS) 状態の形成も観測されたが、その寿命 (τ (CS)) は 0.47 ns と非常に短く、光電変換材料への応用には大幅な長寿命化が望まれる。一方、 Ni_2 -CPD_{Py} と C_{60} の包接錯体 ($C_{60}CNi_2$ -CPD_{Py}) の単結晶は、自己集合による Ni_2 -CPD_{Py} のナノチューブ状構造と、その内部での C_{60} の直線配列が形成されており、理想的な電荷輸送経路を構築している。しかしながら、 $C_{60}CNi_2$ -CPD_{Py} は光励起による CS 状態の形成が観測されなかった。

これらの C_{60} 包接錯体の τ (CS) が非常に短かった主な要因として、CS 状態のエネルギー準位 (E (CS)) が C_{60} や CPD の三重項励起状態のエネルギー準位 (E (T)) より高いことが挙げられる。そこで著者は、 E (CS) の大幅な低下を期待して C_{60} より強い電子受容性を有するリチウムカチオン内包 C_{60} ($Li^+@C_{60}$, 図 1c) と CPD の包接錯体 ($Li^+@C_{60}CH_4$ -CPD_{Py}(OC₆) 並びに $Li^+@C_{60}CNi_2$ -CPD_{Py}(OC₆)) を新たに合成し、極性溶媒 (PhCN) 中における光化学ダイナミクスを調べた。

$Li^+@C_{60}CH_4$ -CPD_{Py}(OC₆) と $Li^+@C_{60}CNi_2$ -CPD_{Py}(OC₆) は共に PhCN 中で高い錯形成定数を示した。また、電気化学測定を用いて、それぞれの E (CS) を 1.07 eV 並びに 1.20 eV と見積もった。これらの値は共に、 $Li^+@C_{60}$ や CPD の E (T) (約 1.5 eV) より十分に低い。したがって、 $Li^+@C_{60}CH_4$ -CPD_{Py}(OC₆) と $Li^+@C_{60}CNi_2$ -CPD_{Py}(OC₆) は共に光誘起電荷分離状態の形成とその長寿命化が期待される。

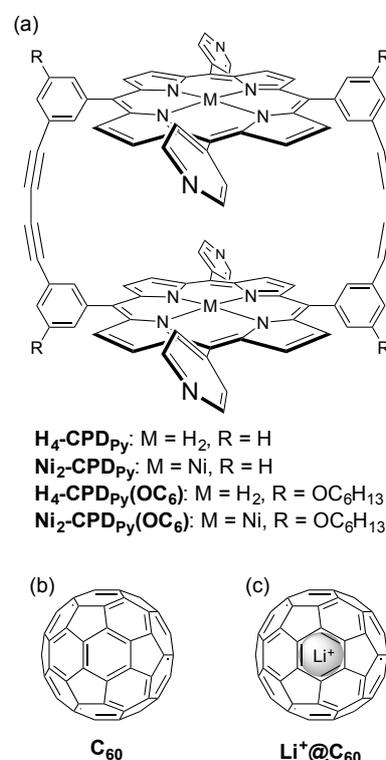


図 1.

$\text{Li}^+@C_{60}\text{CH}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}(\text{OC}_6)$ の PhCN 溶液の過渡吸収スペクトルを測定したところ、 $\text{Li}^+@C_{60}$ のラジカルアニオン ($\text{Li}^+@C_{60}^-$) に帰属される吸収を観測した。また、この吸収のタイムプロファイルから、 $\text{Li}^+@C_{60}^-$ の寿命を 0.50 ms と決定した。この結果は、 $\text{Li}^+@C_{60}\text{CH}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}(\text{OC}_6)$ が $C_{60}\text{CH}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}$ の 10^6 倍も長い CS 状態を形成することを意味する。同様に、 $\text{Li}^+@C_{60}\text{CNi}_2\text{-CPD}_{\text{Py}}(\text{OC}_6)$ の PhCN 溶液の過渡吸収スペクトルでも $\text{Li}^+@C_{60}^-$ の吸収が観測された。このタイムプロファイルから決定された寿命は 0.67 ms であり、この値はフラレンとポルフィリンの超分子複合体の $\tau(\text{CS})$ としては現在でも世界最長である。

前述の通り、 $C_{60}\text{CH}_4\text{-CPD}_{\text{Py}}$ と $C_{60}\text{CNi}_2\text{-CPD}_{\text{Py}}$ は共に単結晶中で電荷輸送に適した集積構造を形成するが、単結晶で大面積のデバイスを構築するのは非常に困難である。そこで著者はテンプレート法に注目し、自己集合によって基板に垂直なナノシリンダー状のマイクロ相分離構造を形成する両親媒性ブロック共重合体 $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ (m と n は重合度、図 2a) をテンプレートに用いた大面積での簡便な一次元集積構造の構築を目指した。

$\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ は、poly(ethylene oxide) (PEO) と、液晶性メソゲンとしてアゾベンゼン (Az) を側鎖に持つ poly(methacrylate) (PMA) からなり、熱アニールによって PEO_m のシリンダー状ドメインが形成される。著者は PEO との親和性の向上を期待してオリゴエーテル鎖を導入した新規 CPD ($\text{Zn}_2\text{-CPD}_{\text{Ph}}(\text{TEO})$, 図 2b) を合成し、その C_{60} 包接錯体 ($C_{60}\text{CZn}_2\text{-CPD}_{\text{Ph}}(\text{TEO})$) を研究に用いた。

AFM 観察によって、 $C_{60}\text{CZn}_2\text{-CPD}_{\text{Ph}}(\text{TEO})$ と $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ の混合薄膜は $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ 独自のマイクロ相分離構造を良好に維持し、 $C_{60}\text{CZn}_2\text{-CPD}_{\text{Ph}}(\text{TEO})$ を過剰に混合することでこの構造が乱れることが分かった。また、無染色の薄膜の TEM 観察でも同様にマイクロ相分離構造が確認された。これらの結果は、重原子を含む $C_{60}\text{CZn}_2\text{-CPD}_{\text{Ph}}(\text{TEO})$ が PEO_m のシリンダー状ドメイン中のみ存在していることを示唆する。さらに、DSC 測定を用いて冷却過程における $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ の相転移温度を調べたところ、 $C_{60}\text{CZn}_2\text{-CPD}_{\text{Ph}}(\text{TEO})$ の混合によって PEO_m の凝固点が低下したのに対し、 $\text{PMA}(\text{Az})_n$ の相転移温度には有意な変化が見られなかった。よって、 $C_{60}\text{CZn}_2\text{-CPD}_{\text{Ph}}(\text{TEO})$ の一次元集積構造が選択的にナノシリンダー中のみ形成されていることが明確に確認された。これは、混合溶液の塗布による成膜と熱アニールという 2 段階の簡便な操作のみで光・電子機能性複合体の一次元集積化が実現できることを示している (図 3)。

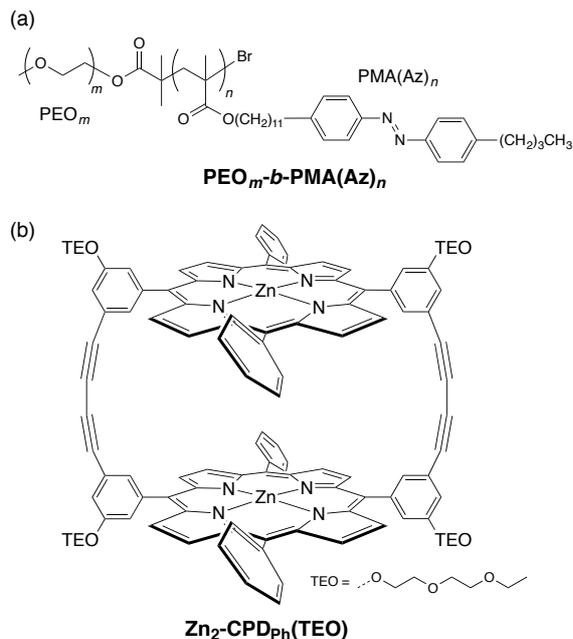


図 2.

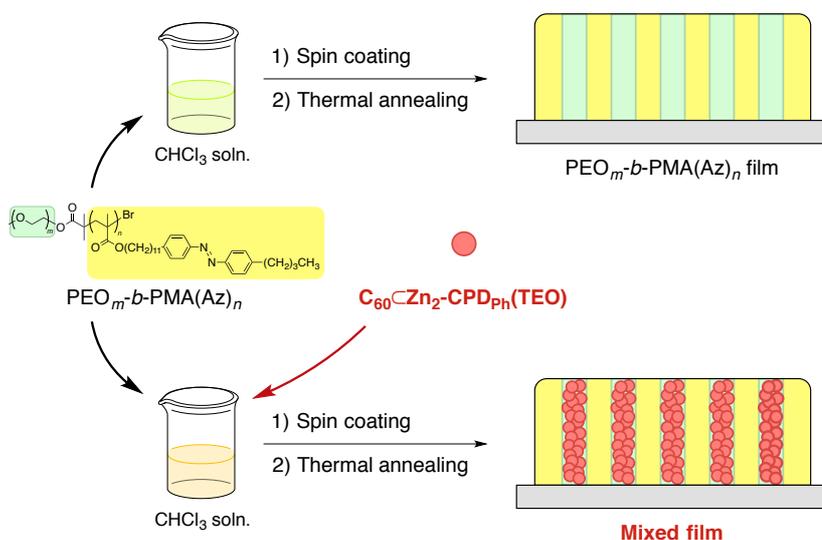


図 3. 薄膜作製手法の模式図.