

1. ドナー・アクセプター分離積層ナノチューブの

キラリティー制御

Control of Chirality in a Donor-Acceptor Segregated Tubular Assembly

2. 田代健太郎（物質・材料研究機構）主幹研究員

Kentaro TASHIRO (National Institute for Materials Science)

Deputy Head of Reticular Materials Group

3. ドナー・アクセプター分離積層ナノチューブは太陽電池とナノワイヤーとしての機能を併せ持つことが期待される新しい一次元材料であり、その開発は太陽エネルギーの有効利用に直結するテーマである。本研究では、両親媒性のフラレン・金属ポルフィリンキララダイアッドがらせんを巻きながら自己集合してドナー・アクセプター分離積層ナノチューブを構築するという知見をふまえ、ダイアッドのキラリティーの制御によるナノチューブ長の延長とらせんのヘリシティの制御を試みる。このような取り組みは、ドナー・アクセプター分離積層ナノチューブの光応答性ナノワイヤーとしての適用範囲を拡大するとともに、極めて微小なソレノイドコイルとしての応用に道を開くものであり、太陽エネルギーを電気エネルギーや磁気エネルギーに変換する新しい分子デバイスの創出が期待される。

4. An amphiphilic photo-responsive zinc porphyrin fullerene dyad self-assembles to form a nanotube where the zinc porphyrin and fullerene are segregated with respect to one another, to give coaxial donor and acceptor layers. Since the dyad possesses an asymmetric carbon, and also the precursor of the tubular structure is helical assemblies of the dyads, control of helicity of the nanotube using an enantiomerically pure dyad is an interesting challenge. In this research, enantiomers of the dyads will be synthesized and their self-assembling behaviors will be investigated from the stereochemical point of view.

5-1. 研究目的

本研究では、両親媒性のフラーレン・金属ポルフィリンキラルダイアッドがらせんを巻きながら自己集合してドナー・アクセプター分離積層ナノチューブを構築するという知見をふまえて、ダイアッドのキラリティーの制御によるナノチューブ長の延長と光電変換能の向上に焦点を当てた取り組みを行う。

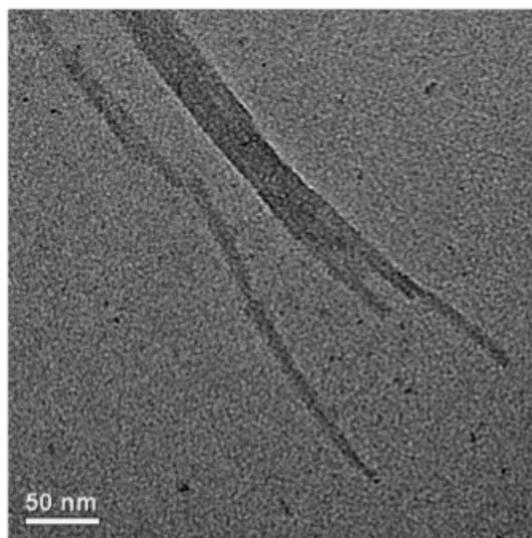
5-2. 研究経過

5-2-1. ダイアッド1の光電変換能評価

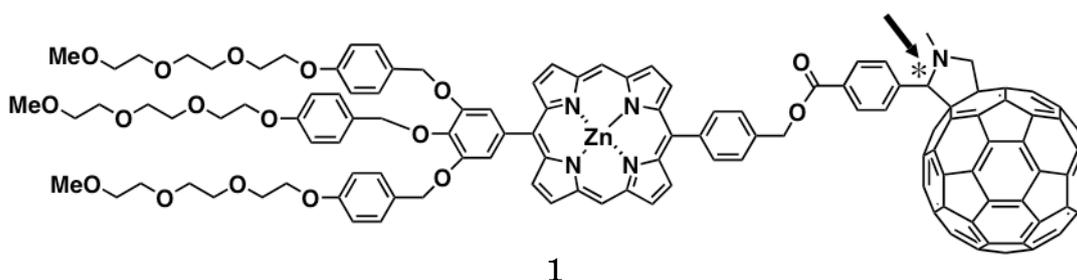
既にラセミ体でドナー・アクセプター分離積層ナノチューブを与えることが分かっているダイアッド(1; 下図)について、光電変換能の評価を行った。まず、マイクロギャップ電極上に溶液よりキャストしたナノチューブ集合体が可視光照射により光電流を与えることを確認し、ドナー・アクセプター分離積層構造の意義を実証した。次に、サンプルをアルミと金の電極で挟んだデバイスを作成し、TOF法によりチャージキャリアの種類と

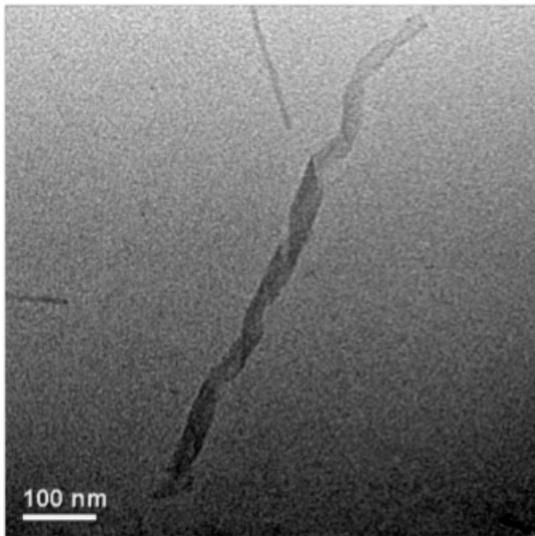
移動度を評価した。その結果、ダイアッドはホール、電子双方がキャリアとして振る舞うアンバイポーラー特性を有していることが分かった。

5-2-2. ダイアッド1エナンチオマーの集合化



次に、新しい合成経路により、1のエナンチオマーを入手することに成功し、その集合化挙動を検討した。その結果、集合体の形状がラセミ体を用いた場合と大きく異なりテープ状構造体を与える(上図)こと、またラセミ





体とエナンチオマーの混合サンプルでは螺旋状構造体（上図）を形成し、光学純度に応じて多様な形状を与える系であることを見いだした。しかし、デバイス化に展開できるほどのエナンチオマーの大量合成が困難であったため、この点を解決出来る新規ダイアッドの分子設計を行った。

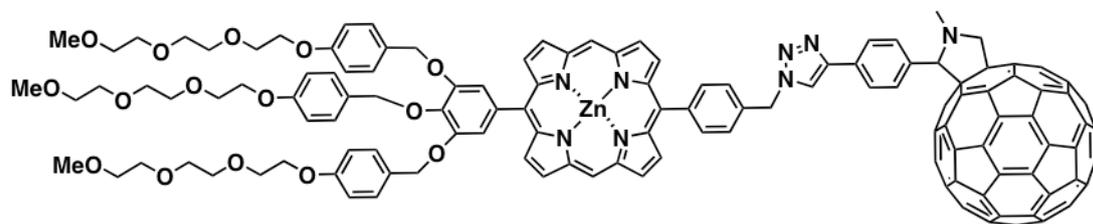
5-2-3. 新規ダイアッド2の分子設計

アジドとアセチレン末端のカップリングであるクリックケミストリーを鍵反応とする合成経路により、新規ダイアッド（2；下図）のエナンチオマーを大量合成することに成功した。集合体の TEM 観察の結果、得られた

ダイアッドはロッド状ミセルを形成することが分かった。興味深いことに、SEM 観察からロッド状ミセルのバンドルがヘリックスを形成し、螺旋方向に偏りがあることが分かった。さらに、ポルフィリン部位の亜鉛を取りのぞいたダイアッドについても集合化を行ったところ、エナンチオマーは長大な螺旋を持つバンドル状構造体を与えるのに対し、ラセミ体はベシクルを与えた。

5-2-4. きわめて高い移動度を有するダイアッド集合体の実現

吸収スペクトルから、前者では分離積層構造、後者では交互積層構造が存在することが示され、ダイアッドのキラリティーの影響が光電変換能に大きく影響を与える系であることが分かった。エナンチオマーから得られた集合体について TOF 法による解析を行ったところ、その移動度が 10^{-1} オーダーときわめて高いことが分かった。移動度が正の電場依存性を示すことから、集合体間のチャージの移動がほとんど起きていない、すなわち電極間を一本のバンドルが橋かけている状況



に近いことが示唆され、これが高い移動度をもたらしていると考えられる。

charge-career mobilities. (論文投稿準備中)

5-3. 研究成果

得られた成果を以下にまとめる。

- ドナー・アクセプター分離積層構造が光電変換能の実現に必須であることが実験的に明らかになった。
- 分子のキラリティーが、その集合体の形状に大きな影響を与えることが示された。
- 分子のキラリティーが、その集合体の光電変換能に大きな影響を与えることが示された。
- 太陽電池にとって必須となるアンバイポーラー特性を持ち、さらに双方のキャリア移動度が極めて高い有機材料の開発に成功した。

5-4. 今後の課題と発展

本研究で見いだしたポルフィリン・フラーレンダイアッドは、その高い可視光吸収能、電荷分離能、アンバイポーラー特性、高い移動度等、太陽光の光電変換にきわめて適した性質を有しており、有機太陽電池への展開が大きく期待できる。

5-5. 発表論文リスト

Homochiral assembly of an amphiphilic fullerene-porphyrin dyad with remarkable extension in length and excellent