

関西学院大学 研究成果報告

2020年 3月 31日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学部
職名：助教
氏名：山内 光陽

以下のとおり、報告いたします。

研究制度	<input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。
研究課題	集合性有機色素による量子ドットの自己集合制御
研究実施場所	理工学部 環境・応用化学科 増尾研究室
研究期間	2019年 4月 1日 ~ 2020年 3月 31日 (12ヶ月)

◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

本研究では、“有機分子の自己集合を利用した量子ドットの配列制御”を基盤とし、これまでにない量子ドット超分子集合体の構築を目的とし実験を推進してきた。その結果、有機色素であるペリレンビスイミドを用いた系で量子ドットの集合構造の構築に成功し、その集合過程を解明した(成果1)。さらに、有機分子としてアゾベンゼンを導入することで、光応答性を示す量子ドット超分子集合体の構築に成功した(成果2)。これらの研究成果を以下より詳細に記載する。

<成果1> 図1a参照

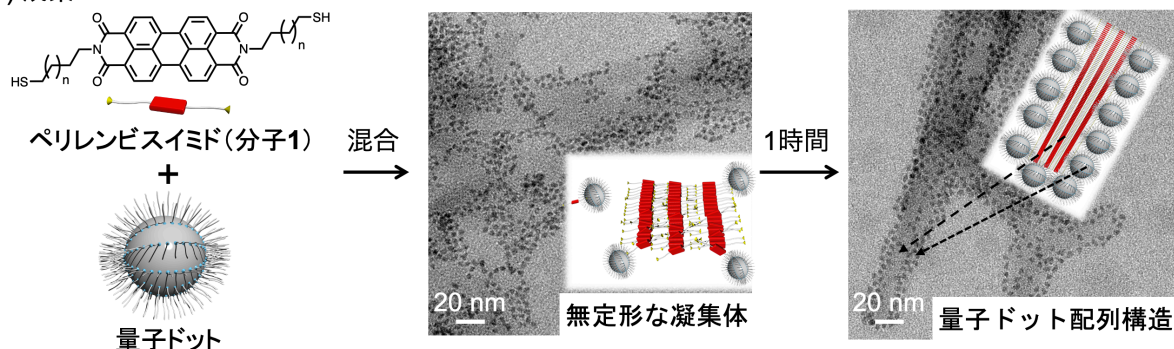
本研究の主軸となる自己集合性の有機分子として、優れた π - π スタッキングを示すペリレンビスイミドを中心骨格とし、量子ドットへの吸着部位としてチオール基が導入された新規分子1をデザインし合成した。また、量子ドットとして、高い耐久性を有するCdSe/ZnS コア-シェル型量子ドットを合成した。合成および精製が完了後、分子1と量子ドットを低極性溶媒中で混合し超分子集合体の形成を試みた。吸収・発光スペクトル測定により、分子1と量子ドットを混合すると、ペリレンビスイミドに由来する吸収が顕著に減少し量子ドットの発光強度が減少した。これより、ペリレンビスイミド同士が π - π スタッキングをし、さらに量子ドットに吸着していることが示唆された。さらに、1時間をかけて吸収スペ

クトルの形状が徐々に変化したことから、一旦形成した集合体は速度論的に形成された不安定な集合体であり、時間経過に伴いより安定な集合体に変化したことが明らかになった。透過型電子顕微鏡により形成された集合体のナノ構造を観察したところ、混合直後では無定形な凝集体が観察されたが、1時間後にはペリレンビスイミドのナノシート構造に沿って量子ドットが配列した超分子集合体の形成が明らかになった。以上の結果より、有機色素の自己集合を利用することで量子ドットを合理的に配列させることに成功した。この成果は、ドイツ化学誌「*Chemistry - A European Journal*」に掲載された（2019, 25, 167–172）。さらに、これに関するレビュー誌も同雑誌にて採択済みである（2020, in press）。

<成果2> 図1b参照

成果1の系を発展させるために、光応答性有機分子であるアゾベンゼンの導入を試み、光刺激応答性を示す量子ドット集合体の構築を目指した。分子デザインとして、中心骨格であるアゾベンゼン、自己集合を促進するアミド基、および量子ドットへの吸着部位としてアミノ基が導入された新規分子2を合成した。量子ドットとして、CdSe型量子ドットを用いて、分子2と低極性溶媒中で混合することで超分子集合体の形成を試みた。透過型電子顕微鏡観察により、量子ドットと分子2が秩序立って配列した超分子集合体の形成が明らかになった。発光スペクトルおよび発光減衰曲線測定により、集合体形成に伴って発光強度の減少、および発光寿命の短寿命化が生じたことから、配列した量子ドット間でエネルギー移動が起こっていることが明らかになった。さらに、この形成された集合体に紫外光と可視光を交互に照射すると光異性化が起こり、量子ドットの発光強度の増加が観測された。この光照射された集合体の透過型電子顕微鏡観察により、量子ドットの配列構造が崩れたことが分かった。以上の結果より、アゾベンゼン部位の光異性化により、量子ドット超分子集合体のナノ構造と発光特性を変化させることに成功した。この成果は、現在論文執筆中である。

a) 成果1



d) 成果2

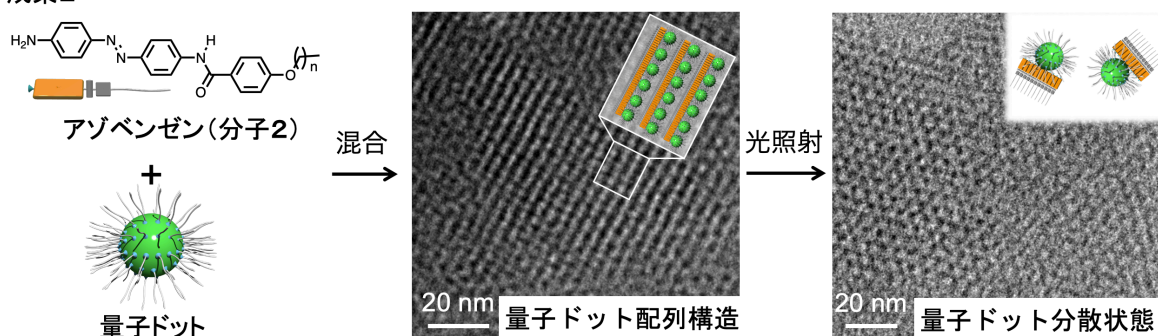


図1. a)成果1, およびb)成果2の概略図

関連する論文

- Mitsuaki Yamauchi,* Sadahiro Masuo*
Chem. Eur. J., **2019**, 25, 167–172. DOI: 10.1002/chem.201805119. (Hot paperに選定).
- Mitsuaki Yamauchi,* Sadahiro Masuo*
Chem. Eur. J., **2020**, in press. DOI: 10.1002/chem.201905807. (Minireview).

以上