

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05451

研究課題名(和文) 金属ポルフィリン複合系における光誘起電荷分離系の構築と応用

研究課題名(英文) Photoinduced Charge-Separated System Containing Metalloporphyrin Complex and Its Application

研究代表者

稲毛 正彦 (Inamo, Masahiko)

愛知教育大学・教育学部・教授

研究者番号：20176407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：申請者はZn(II)ポルフィリン錯体の周辺部に2,2'-ビピリジンを結合させた複合系に関して、Cu(II)イオン共存下でポルフィリンの蛍光の消光と、その原因がポルフィリンの励起状態における光誘起電子移動反応にあることを見いだした。

本研究では、このような光誘起電子移動反応と逆電子移動反応に関して、反応中心間にさまざまな原子団を挿入した各種の複合系を合成して、その反応性と分子構造の相関を調べた。電荷分離状態の長寿命化の点では、不飽和炭化水素または芳香族の原子団により反応中心間の距離を長くすることが有効であることを見いだした。これらの知見に基づいて、長寿命の電荷分離状態の生成条件を考察した。

研究成果の概要(英文)：New dyad systems based on a zinc(II) porphyrin complex and a 2,2'-bipyridine moiety linked by amide bridges having various bridging groups were synthesized, and the photochemical behavior was investigated using fluorescence spectroscopy and a time-resolved absorption technique. The singlet excited state of the porphyrin complex was partially quenched by Cu²⁺ in methanol, and a photoinduced electron transfer from the excited state of the porphyrin moiety to the Cu(II)-bipyridine moiety was observed. The relatively long lifetime of the charge-separated state was ascribed to the slow electron-transfer reaction of the Cu(II)/Cu(I) couple bound to the bipyridine moiety. The lifetime of the charge-separated state of dyads becomes longer with the increase of the distance between the porphyrin and bipyridine moieties, and these findings are discussed using an empirical formula for the relationship between the reactivity and molecular structure of dyads.

研究分野：無機化学

キーワード：金属錯体化学 人工光合成

1. 研究開始当初の背景

近年、顕在化している地球環境問題の中で、二酸化炭素などの温室効果ガスによる気候変動や地球温暖化などの環境問題が喫緊の課題として注目を集めている。そして、これらの問題に対応するために、石炭や石油、天然ガスに代わる代替エネルギーの開発が急がれている。環境に負荷をかけない代替エネルギーとして最も有力な候補は太陽エネルギーであり、これまでにシリコン太陽電池や色素増感型太陽電池、有機薄膜太陽電池など、さまざまなタイプの太陽電池が研究され、シリコン太陽電池のようにすでに実用に供されているものもある。しかし、地球環境問題を根本的に解決するためには、エネルギー変換効率の点でシリコン太陽電池でも不十分であり、さらに効率の高いエネルギー変換システムの構築が急がれている。

ここで提案する研究プロジェクトは、そのような高効率のエネルギー変換システムの実現を目指した、金属錯体を利用した人工光合成系の創製である。植物の光合成を模した人工光合成系にはいろいろなタイプが提案されている。その原理の一例を図1に示す。

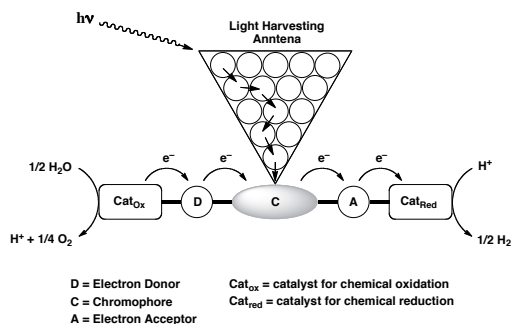


図1. 人工光合成のための分子設計指針

この例では水の光分解をターゲットとして、太陽光の捕集機能を担う色素に電子供与性および電子受容性分子を結合させ、末端に水分子を酸化的に分解する触媒と水素イオンを還元する触媒を配置したものである。このような多段階電子移動を目指した試みがこれまでにもなされてきたが、電荷分離状態の生成効率、逆電子移動による失活という難題を前にして、効率的なエネルギー変換システムの構築は未だに達成されていない。

2. 研究の目的

本研究は、申請者らがこれまでに展開してきた金属ポルフィリン錯体の関与する電子移動反応や光化学反応などのダイナミクスに関する研究を、光化学エネルギーの化学エネルギーへの変換を中核とする人工光合成へと展開しようとするものである。

これまでの研究の中で、われわれはポルフィリンの周辺部に2,2'-ビピリジンのような原子団を有する複合系において、ポルフィリン

の蛍光が共存する金属イオンにより効率良く消光されること、および、電子移動状態を経由して励起状態の失活が起こることを見出した。本研究は、このような電子移動消光の基礎的な知見を基盤として、電子供与性および電子受容性分子の結合したポルフィリン錯体の分子設計、および、ポルフィリンの光励起により誘導されるエネルギー移動や電子移動反応のダイナミクスを調べることを通して、効率的な電荷分離状態の生成、および、高効率エネルギー変換システムの構築を目指すものである。

図1に示した人工光合成のための分子設計指針に基づき、光エネルギーの捕集系色素としては亜鉛(II)などの金属イオンを含むポルフィリン錯体を用い、その分子に結合させる電子供与性および電子受容性原子団としては、それぞれフェロセン、銅(II)-2,2'-ビピリジン錯体など、容易に電子移動反応を起こす金属錯体を利用する。まず、ポルフィリン錯体と電子供与性または電子受容性金属錯体を結合させた二成分系を合成して、それらの化合物の酸化還元反応や蛍光特性を明らかにした後、高速レーザー分光を利用して光誘起電子移動反応の反応性を明らかにする。これらの反応の反応性を分子構造、特に、ポルフィリン錯体と電子供与性または電子受容性金属錯体との空間的距離や酸化還元電位の観点から系統的に調べ、光誘起反応の反応性を支配する要因を明らかにする。さらに、ポルフィリン錯体と電子供与性および電子受容性金属錯体を結合させた三成分系を構築することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、亜鉛(II)ポルフィリン錯体と各種の電子受容性、電子供与性金属錯体を結合させた複合系を構築し、ポルフィリンの光励起により誘起される電子移動反応を高速レーザー分光を利用して次の観点から研究する。

- (1) 化合物の分子設計と合成
- (2) 光励起電子移動反応の反応機構の解明
- (3) 電荷分離状態の長寿命化の条件の解明
- (4) 水分子の酸化触媒、還元触媒を導入した三成分系ポルフィリン錯体による水分子の光分解反応への応用

まず、亜鉛(II)ポルフィリン錯体と電子受容性原子団を含む二成分複合系について、反応中心間の結合原子団の構造を系統的に変化させた分子複合系を構築する。これらの複合系を用いて、ポルフィリンの光励起に伴う光誘起電子移動反応のダイナミクスを調べ、電荷分離状態の生成効率および逆電子移動の反応性と分子構造の相関を解明する。さらに、ポルフィリンに電子供与性のフェロセンなどを結合させた二成分系の亜鉛(II)ポルフィリン複合系を合成し、その光誘起反応を高速レーザー分光を用いて調べ、光誘起反応のダイナミクスを明らかにする。

さらに、二成分系を拡張して、ポルフィリン錯体に電子供与性および電子受容性錯体を結合させた三成分系を構築する。この化合物では光誘起電子移動反応により、末端の金属錯体に正電荷と負電荷が局在化した長寿命の電荷分離状態が達成できるものと期待される。その反応性を調べ、電荷分離状態の生成効率と寿命などの評価を行う。

4. 研究成果

ポルフィリンは高度に共役した π 電子系を持ち、可視領域で大きなモル吸光係数を有する吸収帯を持つとともに、600 nm 付近に蛍光を示す。このようなポルフィリンに電子受容体または電子供与体を結合させると、光誘起電荷分離系を構築することができる。われわれは先にポルフィリンの周辺部に 2,2'-ビピリジンのような原子団を有する複合系において、銅 (II) イオンのような金属イオンが共存することによりポルフィリンの蛍光が効率的に消光されること、および、電子移動状態を経由して励起状態の失活が起こることを見出した。本研究ではこのようなポルフィリン複合系をはじめとして、各種のポルフィリン錯体複合系を構築して、蛍光および過渡吸収スペクトルをプローブとして、レーザー照射による光化学過程を調べ、その励起状態の反応性などを考察した。

まず、周辺部に 2,2'-ビピリジンを有するポルフィリン複合系の光化学反応を調べた。本研究で用いたポルフィリン複合系を図 2 に示す。

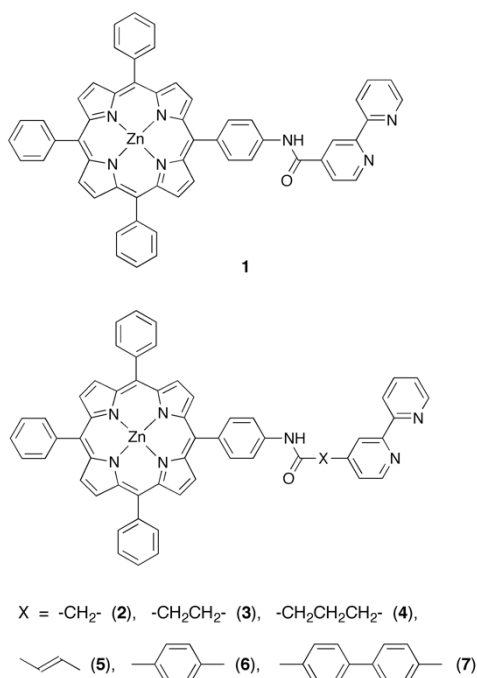


図2. 本研究で用いた二元系の分子構造

反応中心の間に挿入する原子団 X として、-CH₂-, -C₂H₄-, -C₃H₆-, -CH=CH-, -C₆H₄-, -C₆H₄-C₆H₄- を用いた。また、2,2'-ビピリジン

が直結した化合物 (化合物 1) についてもその光化学反応を調べた。化合物の同定は元素分析と NMR を用いて行った。これらのポルフィリン複合体は亜鉛 (II) テトラフェニルポルフィリン錯体 [Zn(TPP)] とほぼ同様の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。

メタノール溶液中での Cu(II) イオンによりポルフィリン複合体の蛍光が消光され、その強度が最大で 4% まで低下するが、この消光と分子構造の相関から、電子移動消光が示唆された。そこで、その原因を明らかにする目的で、ポルフィリン複合系の光化学反応をレーザーフラッシュフォトリススを用いて調べた。用いたレーザーは Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) で、パルス幅は 5 ns である。図 3 にパルスレーザーで励起した直後に観測された錯体 (X = -C₃H₆-) の過渡吸収スペクトルを示す。ポルフィリン複合系のみの場合には三重項励起状態の過渡吸収が観測された。一方、銅 (II) イオンが共存する溶液で観測された過渡吸収スペクトルでは 405 nm 付近に新たな吸収が観測された。この過渡吸収スペクトルがポルフィリンを一電子酸化して得られる π カチオンラジカ

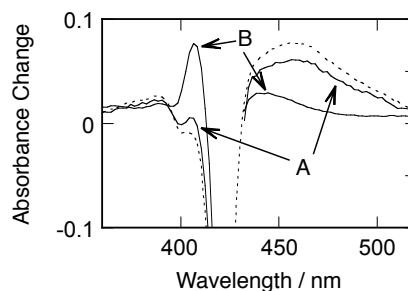


図 3. Cu²⁺ 共存下での錯体 (X = -C₃H₆-) の過渡吸収スペクトル (励起直後 (A), 150 ns 後 (B))。点線は錯体のみの場合。

ルのスペクトルに類似していることから、ポルフィリンの励起状態から周辺部の Cu(II)-2,2'-ビピリジン部分への電子移動により電荷分離状態が生成していることが明らかとなった。このような電荷分離状態は色素増感型太陽電池による発電の初期反応における生成物のひとつであり、今回の実験条件下でその存在を分光学的に捕捉することに成功した。なお、図 2 に示したように、銅 (II) イオン共存下では 2 段階の光化学反応が観測された。過渡吸収スペクトルの時間変化より、この 2 段階反応がポルフィリンの三重項励起状態から銅 (II) -2,2'-ビピリジン部位への光誘起電子移動反応と、生成した電荷分離状態が逆電子移動により基底状態にもどる反応であることを明らかにした。他のいくつかの錯体においても、同様の二段階の反応が観測された。図 4 にこれらの反応の速度定数と構造の相関を示す。

一方、三重項励起状態における光誘起電子

移動反応の速度が速い化合物 **1**, および, X = -CH=CH- の場合, および, 一重項励起状態における光誘起電子移動反応のダイナミクスは応を観測するに留まっていた。そこで, 本研究 RIPT 法によるサブナノ秒過渡吸収測定により, その反応速度などの情報を得た。その結果, 一重項励起状態からの光誘起電子移動反応の速度に構造依存性は見られなかったが, 三重項励起状態からの電子移動

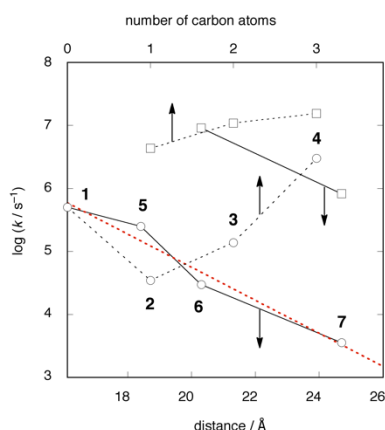


図 4. 三重項励起状態での光誘起電子移動反応 (□) および逆電子移動反応の速度定数 (○)。T = 298.15K。

反応及び逆電子移動反応の速度には顕著な構造依存性が見られた。一重項励起状態からの光誘起電子移動反応の速度に構造依存性が見られなかったのは, この経路では電子移動反応の速度が極めて速く, さらに反応前後でスピン対称性が保存されるからであると考えられる。また, 三重項励起状態における光誘起電子移動反応及び逆電子移動反応に関しては構造依存性が見いだされた。そのうち, 共役系で架橋された錯体では反応中心間距離が大きくなるにつれて, これらの速度定数は指数関数的に小さくなった。他方, 飽和炭素鎖で架橋された錯体では炭素鎖が伸びるとともに速度はいったん遅くなるが, さらに炭素鎖が長くなると, 逆に速度が速くなることを見出した。後者の現象については, 架橋原子団の炭素数が大きい場合, 炭素鎖が柔軟に折れ曲がることで電子移動に適した構造を取っているためと考えられる。

また, 電荷分離状態の量子収率については, X = -C₃H₆-, -C₆H₄-C₆C₄- 以外の錯体については 1 に近い値を得た。一重項励起状態の減衰のダイナミクスに基づいて電荷分離状態の量子収率を見積もったところ, 全ての錯体において 1 に近い値となることが予想された。X = -C₃H₆-, -C₆H₄-C₆C₄- の錯体について, 量子収率の実測値が予想値よりかなり小さい値が観測されたが, 今回の研究ではこの原因を明らかにすることはできなかった。励起状態の失活に関して, 想定している経路以外の可能性が示唆される。この原因の解明は今後の課題である。

反応のダイナミクスに基づいて電荷分離状態の寿命を見積もったところ, 本研究で扱った反応系で最も短寿命であった錯体では 0.38 μs, 最も長寿命の錯体で 280 μs となった。最も長寿命の錯体は架橋原子団としてビフェニル基を有する錯体で, その寿命は錯体 **1** (寿命 2 μs) に比べて 140 倍長くなっていることが分かった。このことは, 後者の錯体ではポルフィリンと 2,2'-ビピリジン部分の間の挿入原子団が大きく, 電子移動反応の反応中心間の空間的距離が伸びたことがその反応性を大きく低下させたことを示唆しており, 長寿命の電荷分離状態を構築する上で空間的距離が大きな要因となっていることを明らかにすることができた。

一方, フェロセンや Ru(bpy)₃ ユニットなどの錯体を結合した亜鉛 (II) ポルフィリン錯体複合系の光誘起反応については, 複合系を合成して, その光化学的挙動を調べた。しかし, これらの複合系についてはポルフィリンの励起状態からの効率的な電子移動反応を観測することはできなかった。今回, この反応系の測定に用いたパルスレーザーのパルス幅が 5 ns であることから, さらに高速のレーザー分光で実験を行うことが必要であると考えられる。また, 水素イオンの還元による水素分子の生成などの人工光合成につながる機能発現に関しては, 白金 (II) ユニットを結合した亜鉛 (II) ポルフィリン錯体複合系の反応を検討した。しかし, 現時点では水素イオンの還元反応を定量的に確認するまでは至っておらず, さらなる検討を重ねる必要がある。また, ポルフィリン錯体と電子供与性および電子受容性金属錯体を結合させた三成分系の評価が今後の課題である。

以上のように, 本研究では光のエネルギーを化学的なエネルギーに変換するデバイスである電池, 特に色素増感型太陽電池における初期過程のひとつである光誘起電子移動反応による電荷分離状態の生成に焦点を当てて研究を行い, 次のような成果が得られた。(1) 周辺部に 2,2'-ビピリジンを結合した数種類のポルフィリン複合系を合成して, レーザー分光を用いて溶液中での複合系の光化学的挙動を明らかにした。

(2) 銅 (II) イオン共存下では, ポルフィリンの光励起に引き続いてポルフィリンの励起状態から銅 (II) - bpy 部分への電子移動が起こり, 電荷分離状態が高効率で生成することを見出した。

(3) 複合系の励起状態および電荷分離状態のダイナミクスを明らかにした。

(4) 励起状態および電荷分離状態のダイナミクスと分子構造の相関に基づいて, 電子移動反応の反応中心の空間的距離を離すことが電荷分離状態の長寿命化に寄与することを明らかにした。

- ① Structure Dependence of Intramolecular Electron Transfer Reactions of Simple Dyads of Zinc(II) Porphyrin Complex Bearing a Peripheral Bipyridine Moiety, Kei Sakakibara, Shou Nagino, Hajime Akanuma, Yuki Tsukada, Hirofumi Nakano, Takeyoshi Yagyū, Hideo D. Takagi, and Masahiko Inamo, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12645-12654. 査読有
DOI: 10.1039/c7dt02674a
- ② Detailed Reaction Mechanism of Phenylboronic Acid with Alizarin Red S in Aqueous Solution: Re-Investigation with Spectrophotometry and Fluorometry, Yota Suzuki, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara, *Chemistry Select* **2017**, *2*, 2956-2964. 査読有
DOI: 10.1002/slct.201700166
- ③ Reaction mechanism of diphenylborinic acid with D-fructose in aqueous solution, Yukika Sobue, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara, *J. Mol. Liq.* **2016**, *217*, 29-34. 査読有
DOI: 10.1016/j.molliq.2015.07.062.
- ④ Detailed Mechanism of the Reaction of Phenylboronic Acid Derivatives with D-Fructose in Aqueous Solution: A Comprehensive Kinetic Study, Yota Suzuki, Mika Shimizu, Takuya Okamoto, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, Koji Ishihara, *Chemistry Select* **2016**, *1*, 5141-5151. 査読有
DOI: 10.1002/slct.201600875
- ⑤ Flipping of Coordinated Triazine Moiety in Cu(I)-L2 and Small Electronic Factor, κ el, for Direct Outer-Sphere Cross Reactions: Syntheses, Crystal Structures and Redox Behavior of Copper(II)/(I)-L2 Complexes (L = 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine), Atsutoshi Yamada, Takuya Mabe, Ryohei Yamane, Kyoko Noda, Yuko Wasada, Masahiko Inamo, Koji Ishihara, Takayoshi Suzuki, and Hideo D. Takagi, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13979-13990. 査読有
DOI: 10.1039/c5dt01808k
- ③ Investigation of Homogeneous Electron Transfer Reactions between Metal Complexes in Ionic Liquid, 間部拓哉, 道関文章, 柳生剛義, 石原浩二, 稲毛正彦, 高木秀夫, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年
- ④ Distance Dependence of Electron Transfer in Porphyrin-Bridge-Bipyridine Systems, Kei SAKAKIBARA, Sho NAGINO, Hajime AKANUMA, Takeyoshi YAGYU, Hideo D. TAKAGI, Masahiko INAMO, 錯体化学会第 66 回討論会, 2016 年
- ⑤ Electron Transfer Reactions In Ionic Liquids, Takuya MABE, Koji ISHIHARA, Masahiko INAMO, Hideo D. TAKAGI, 錯体化学会第 66 回討論会, 2016 年
- ⑥ Formation of the Photoinduced Charge Separated State in the Metalloporphyrin Supramolecular System, Sho NAGINO, Hajime AKANUMA, Kei SAKAKIBARA, Takeyoshi YAGYU, Hideo D. TAKAGI, Masahiko INAMO, 錯体化学会第 65 回討論会, 2015 年

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.chem.aichi-edu.ac.jp/chem/Site2/Laboratory.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲毛 正彦 (INAMO, Masahiko)
愛知教育大学・教育学部・教授
研究者番号：20176407

(2) 研究分担者

高木 秀夫 (TAKAGI, Hideo)
名古屋大学・物質科学国際研究センター・准教授
研究者番号：70242807

〔学会発表〕 (計 6 件)

- ① サブナノ秒過渡吸収分光法を用いた亜鉛 (II) ポルフィリン複合体の光誘起電子移動反応の研究, 榊原慶, 中川達央, 柳生剛義, 高木秀夫, 稲毛正彦, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年
- ② 亜鉛 (II) ポルフィリン錯体の関与する分子内および分子間光誘起電子移動反応の研究, 富田健太, 山下敦史, 榊原慶, 高木秀夫, 稲毛正彦, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年