

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656608

研究課題名(和文) 太陽光エネルギーを用いて水から水素を発生させるナノ分子ワイヤーシステムの構築

研究課題名(英文) Construction of nano-sized molecular wiring system for generating hydrogen from water using solar energy

研究代表者

青田 浩幸 (Aota, Hiroyuki)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：50247897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光エネルギーを用いて水から水素を発生させる、いわゆる人工光合成系を構築するための研究を行った。人工光合成系を実現する上で、その初期過程において、光誘起電子移動反応後の逆電子移動反応を抑制し、長寿命電荷分離状態を形成することが重要である。天然系では複数のドナー・アクセプターのポテンシャルおよび配置が高度に制御されているが人工的に構築するのは難しい。そこで本研究では水相-有機相の異相間での遠距離電子移動系の構築を目的に両親媒性高分子ワイヤーを合成し、その分子ワイヤーが両相間にまたがって存在すること、および異相間での電子移動が可能なことを、蛍光法などを用いて検討した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is construction of an artificial photosynthetic system. Especially, hydrogen generation from water using sun light is goal. Preventing a backward electron transfer is important in the primary stage on the photosynthesis. In the natural photosynthetic system, donors and acceptors were arranged in their best position with potential cascade in order to prevent backward electron transfer. However, it is difficult to construct artificially the donors and acceptors system. In this study, long-range inter-phase photoinduced electron transfer was attempted by using step- $\pi$ -conjugated amphiphilic polymer as macromolecular wire. Fluorescence data show that the amphiphilic polymer exists across a micelle and long-range inter-phase photoinduced electron transfer occurs.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：太陽エネルギー 人工光合成 分子ワイヤー 共役系高分子 水素

様式 C - 19、F - 19、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自然エネルギーとして最も有効活用したいのが太陽光エネルギーである。特に太陽光エネルギーを利用して、次世代エネルギー源として利用価値の高い水素を発生させることは科学者の夢であり、多くの研究者が研究を行っている。現在無機化合物系では可視光の一部が利用可能になってきているが、幅広い光エネルギーの利用が可能な有機系の場合、逆電子移動反応の抑制等大きな問題があり、無機系ほど進んでいるとは言い難い。

2. 研究の目的

本研究ではこの逆電子移動反応の抑制を、申請者が世界に先がけて提唱する飛石型共役系高分子をナノ分子ワイヤーに用いて異相間多段階光誘起電子移動システムを構築することで実現し、水から水素を発生させることを目的としている。

3. 研究の方法

この研究の最重要点はナノ・マイクロスケールの反応場を利用した異相間多段階光誘起遠距離電子移動系 (Fig.1) を、両親媒性飛石型共役系高分子を分子ワイヤーに用いて構築することにある。また、単に分子ワイヤ

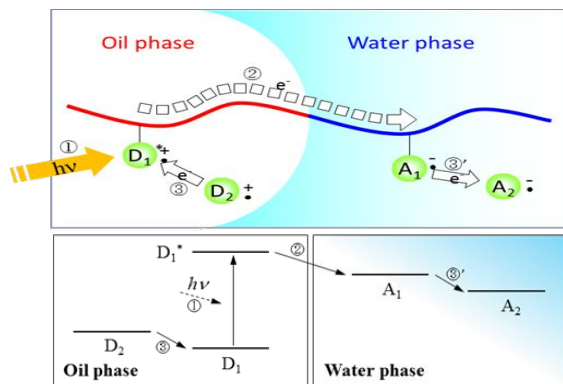


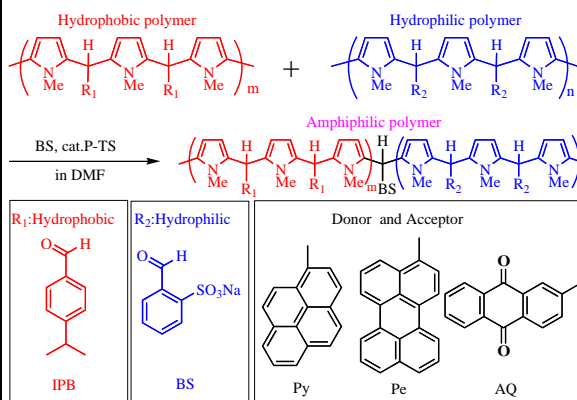
Fig. 1 Image of interphase electron transfer for effective charge separation.

ーを合成するだけでなく、その分子ワイヤーにドナー・アクセプターを正確に配置する必要がある。そのため、非常に高度に構造制御した高分子の合成が必要である。そこでこの高度に構造規制した高分子の合成は我々が最近見つけた連続滴下重合法により行った。さらに合成した高分子を、蛍光法およびレーザー分光等を用いて、この分子ワイヤー系の異相間多段階電子移動反応等の物性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 異相間光誘起遠距離電子移動を可能にする、両親媒性飛石型共役系高分子ワイヤーの合成。

A, B-ブロック型両親媒性ポリマーの合成を Scheme.1 に示す。



Scheme 1 Synthesis of A,B-block type amphiphilic macromolecular wire.

電子移動系の親水部は *o*-ベンズアルデヒドスルホン酸ナトリウム (BS)、疎水部は *p*-イソプロピルベンズアルデヒド (IPB)、クロモファにペリレンアルデヒド (Pe) を用いてそれぞれ合成した。次に、その二種のポリマーを DMF 溶媒中、酸触媒存在下で BS を添加し反応させた。得られた反応物を THF、水を用いて分離精製を行い、いずれの溶媒に対しても溶解する成分に対し検討を行った。別に、連続滴下重合法を用いてクロモファの導入位置を制御した A, B-ブロック型両親媒性ポリマーを合成し、同様の方法で分離精製を行い検討した。

(2) 滴下重合法による Pe 位置を制御した両親媒性ポリマー

Pe の導入位置を制御 ( - ) したポリマーの蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。その

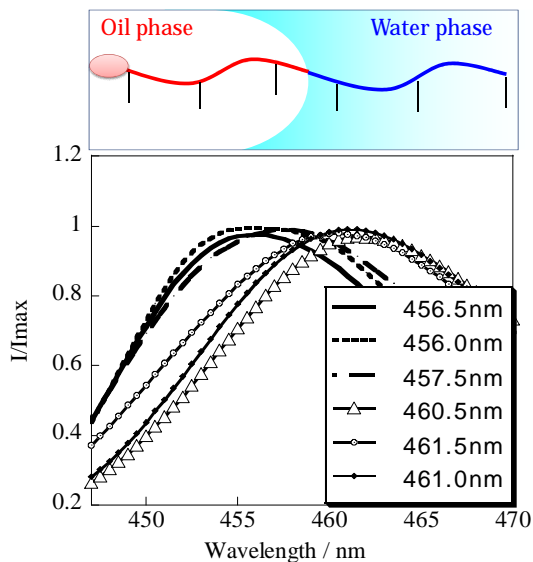


Fig.2 Fluorescence spectra of A,B-block type amphiphilic polymers dissolved in water/toluene=95/5 emulsion including 10% triton-x; Pe in hydrophilic segment or in hydrophobic segment; excited at 420nm, cell length=1cm.

蛍光極大波長のシフトの評価を行った結果、位置では約 457nm、位置では約 461nm の蛍光極大波長が得られた。この結果は均一系と比較して良く一致している。この結果より、クロモフア導入位置を制御した両親媒性ポリマーの合成が可能であり、また、そのポリマーが異相界面に存在していることが分かった。

次に、どちらか一相にのみ存在しうる消光剤を用いて、水：トルエン=90:10 (TritonX-100:5%) のエマルジョン中における A,B-ブロック型両親媒性飛石型共役系ポリマーの環境評価を行った。親水部に Pe を有する系において、水中にメチルピオロゲン、トルエン中にアントラキノン分子を存在させた蛍光スペクトルを測定したところ、Pe と同一相に存在しているメチルピオロゲン分子への電子移動は 45% 生起し、異相中に存在しているアントラキノン分子への電子移動は 12% であった (Fig. 3)。また、逆に疎水部に Pe を有する系において評価を行ったものでは、メチルピオロゲン分子への電子移動は 25% 生起し、アントラキノン分子へ

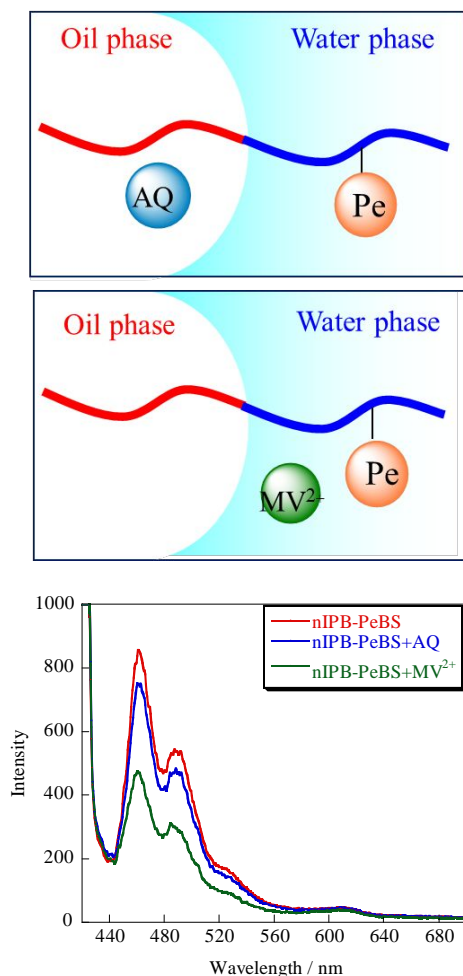


Fig. 3 Fluorescence spectra of A,B-block type amphiphilic polymers dissolved in water/toluene=90/10 emulsion including 5% Triton-X:100; Pe in hydrophilic segment; excited at 420nm, cell length=1cm.

の電子移動は 40% であった。どちらの系においても、異相中に存在している消光剤への電子移動は若干見られたが、同一相での電子移動の割合が大きいことから、長寿命電荷分離状態を形成するための環境場に存在していることが分かった。

### (3) 異相間電子移動の検討

疎水部に Pe, 親水部に AQ を有する A,B-ブロック型両親媒性飛石型共役系ポリマーにおける異相間光誘起電子移動反応の検討を行った。その結果, Fig. 4 で示すように親水部に AQ を有する系において約 33% の消光が見られた。また, NaBH<sub>4</sub> を用いて AQ を還元し, AQ から電子受容能を奪うと消光が全く見られなくなった。以上の結果から疎水部の Pe から親水部の AQ への界面を介した光誘起電子移動反応が起こっていると考えられた。

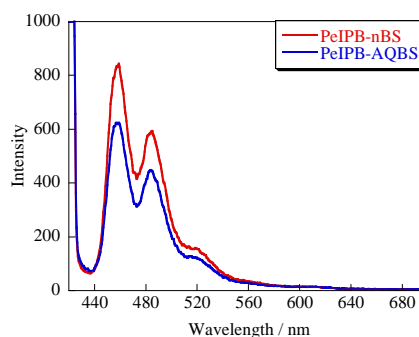


Fig. 4 Fluorescence spectra of A,B-block type amphiphilic polymers containing Pe or PeAQ units dissolved in water/toluene = 90/10 emulsion including 5.5 TritonX-100: excited at 420 nm, cell length = 1cm.

## 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 0 件)

[学会発表](計 28 件)

青田浩幸、横井映里、安田尚代、郭昊軒、村田成、高分子ワイヤーの合成と人工光合成系への応用、光化学討論会 2013.09.11-13 (愛媛大学, 松山)。

横井映里、内田祐希、青田浩幸、飛石型共役系ポリマーの合成と光エネルギー変換システムへの応用(57)A,B-ブロック型両親媒性ポリマーの合成と電荷分離系の構築、光化学討論会 2013.09.11-13 (愛媛大学, 松山)。

青田浩幸、谷本新太郎、宮本光、山口智明、横井映里、飛石型共役系ポリマーを分子ワイヤーに用いた系の遠距離エネルギー・電子移動、光化学討論会 2012.09.12-14(東京工業大学, 東京)。

横井映里、内田祐希、青田浩幸、飛石型共役系ポリマーの合成と光エネルギー変換システムへの応用(54)-構造制御された A,B-ブロック型両親媒性ポリマーの合成と物性、第 61 高分子討論会, 2012.09.19-21 (名古屋工業大, 名古屋).

青田浩幸、松本昭、飛石型共役系ポリマーの光エネルギー変換素子への応用、光化学討論会 2011.09.06-08 (宮崎観光ホテル, 宮崎).

他 23 件

〔図書〕(計 0 件)

〔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  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青田 浩幸 (AOTA, Hiroyuki)  
関西大学・化学生命工学部・教授  
研究者番号：50247897

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：