

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350067

研究課題名(和文) 垂直配向シリンダー型ナノ多孔膜を反応場とする光成型光触媒フィルムの開発

研究課題名(英文) Fabrication of nanoporous film with periodically arranged photocatalysts in normally oriented cylindrical channels

研究代表者

浅岡 定幸 (Asaoka, Sadayuki)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：50336525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：親・疎水鎖の連結点にポルフィリンまたはレニウム錯体を導入した両親媒性液晶ブロック共重合体を用いることによって、薄膜中で生ずる完全垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離界面をテンプレートとして、これらの色素分子が環状に集積化された構造体がスメクチック層状構造に従って一定の距離をもって周期配列した構造体を形成することに成功した。これらの共重合体を混合製膜したブレンド薄膜では、同様の垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離構造が維持されており、犠牲剤を含む二酸化炭素飽和溶液中でポルフィリンからレニウム錯体への光誘起電子移動に基づく光反応が進行することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The amphiphilic liquid crystalline diblock copolymers having a porphyrin or a rhenium complex at the junction of hydrophilic/hydrophobic segments were synthesized. In this copolymer film, the pigments were arranged along the normally oriented cylindrical phase segregation interfaces to form the periodically standing circular pigment arrays which were subject to the smectic layer structure of hydrophobic liquid crystalline domain. The blend film of these copolymers also gave normally oriented cylindrical nanostructure, in which the photo-induced electron transfer from porphyrins to rhenium complexes was observed.

研究分野：有機合成化学

キーワード：機能性触媒 ナノ材料 分子認識 自己組織化 人工光合成

1. 研究開始当初の背景

光合成反応を人工系で実現することは人類の永年の夢であり、精力的に研究がなされてきた。これまでに、多くの無機半導体触媒、金属錯体触媒が開発され、均一系での光励起による水素生成や二酸化炭素の還元反応が報告されてきた。

植物の光合成反応では、チラコイド膜中に正しく配置された機能性タンパク質複合体の間で、励起エネルギー・電子およびプロトンを含む化学物質が、それぞれ独立した経路を一定の異方性をもって、段階的に伝達されることによって、人工的には到達し難い究極の量子収率で光変換を実現している。膜の表裏で異なる反応が進行した結果、プロトン濃度に勾配が生じ、これを利用してエネルギー源である ATP が合成される。触媒反応系と同様に、光捕集アンテナや電荷輸送経路についても、これらに倣った様々な機能性分子素子が提案されてきた。しかし生体膜のように、異方性を持った複雑な反応系を人工系で実現するためには、各機能を分担するこれらの機能性分子素子を、薄膜中で狙った位置に階層的に集積化する手法の開発が必須であるが、未だ有効な手法は確立されていない。

我々はこれまでに、側鎖に液晶メソゲンを有する両親媒性液晶ブロック共重合体を用いることによって、液晶の配向性を利用して、基板に対して完全垂直配向した高規則性ヘキサゴナルシリンダー型のマイクロ相分離構造薄膜を得ることに成功している。このブロック共重合体の親・疎水鎖の連結点は、必然的にマイクロ相分離界面に位置することから、基板に対して垂直配向したシリンダー型の界面に沿って管状に配列しているものと考えられる。この連結点に、亜鉛ポルフィリンを一分子導入した共重合体を合成し、薄膜を作成した。得られた薄膜は、基板に対して完全垂直配向したシリンダー型の相分離構造を維持し、さらに SETM-EDX 測定によって、相分離界面付近に亜鉛の偏在が確認されたことから、ポルフィリンが相分離界面に位置選択的に集積化されていることが示された (図 1)。ITO 基板上にこの薄膜を作成し、電子受容体としてメチルビオロゲン (MV) を含む水溶液中に浸漬し、可視光を照射したところ光電流が観測され、シリンダー界面に位置選択的に集積化されたポルフィリンによって効率よく光エネルギーが捕集され、シリンダー部を拡散してきた MV への電子移動が起こることが示唆された。

また、疎水鎖の液晶メソゲンであるスチルベンは、紫外線照射によって架橋し、ナノ構造が固定化される。犠牲膜として酢酸セルロースを塗布した基板上に製膜し、光架橋した後、アセトンに浸漬することによって剥離し、ナノ自立膜を作製することにも成功しており、親水性の PEO ドメインを通じて分子やイオンを選択透過できることを明らかにしている (図 2a)。

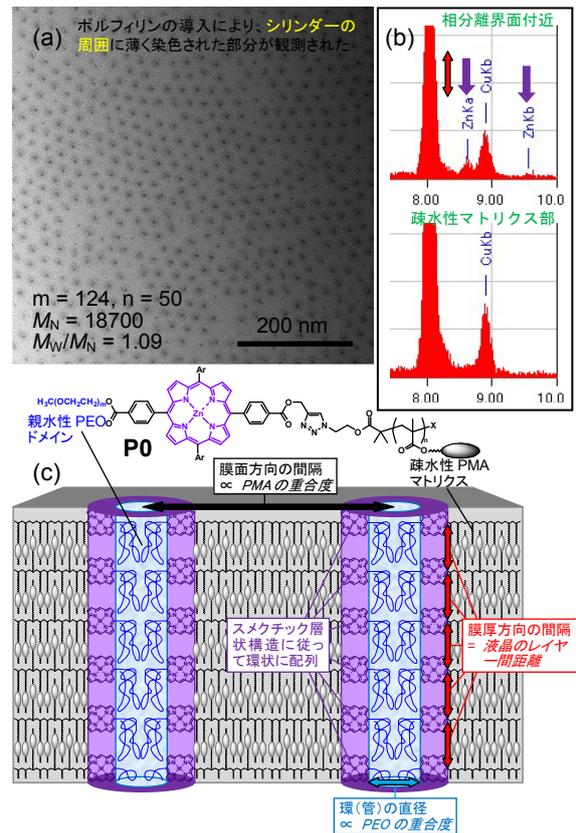


図 1 親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体のマイクロ相分離薄膜: (a) 薄膜の TEM 像 (RuO<sub>4</sub> 染色), (b) 無染色薄膜の STEM-EDX 観察における、相分離界面および疎水性マトリクス部の EDX プロファイル, (c) 薄膜中での分子配列の模式図

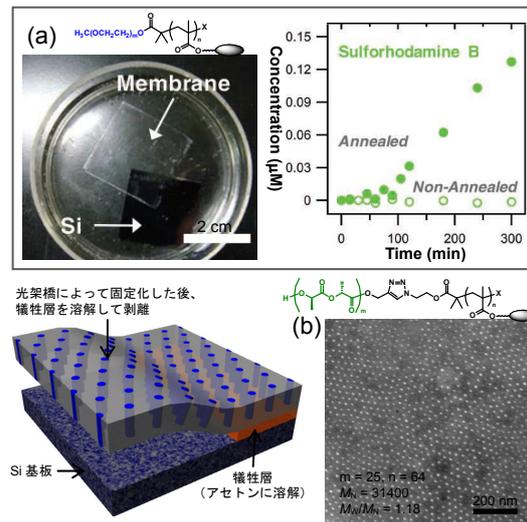


図 2 両親媒性液晶ブロック共重合体のナノ自立膜の作製: (a) PEO を親水部とするポリマーの自立膜と色素分子の透過特性, (b) ポリ乳酸を親水部とする共重合体薄膜のポリ乳酸ドメインを、選択的に加水分解・穿孔して作成した自立多孔膜の TEM 像

2. 研究の目的

以上のように、我々の相分離薄膜は、機能性分子を位置選択的に配列させるためのテンプレートとして、十分な配向性と規則性を

有し、同時に低分子を透過可能な、膜厚を垂直に貫通したチャンネルを持つ。本研究では、光捕集色素と金属錯体触媒を連結点に導入した共重合体を用い、これらをチャンネル壁面に位置選択的に集積化し、光捕集アンテナと触媒反応点を組み込んだ薄膜を作製(図3)し、異方的な励起エネルギー・電荷・化学物質の伝達経路を有する光触媒膜の創製を目指す。

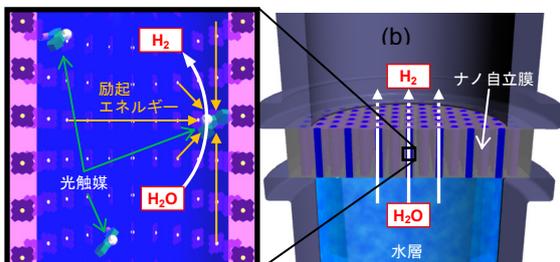


図3 光捕集アンテナ-触媒薄膜の構成: 図は気-液界面面に光触媒薄膜を設置した場合

### 3. 研究の方法

#### (1) 光捕集色素と金属錯体触媒を連結点に導入した共重合体の分子設計

Click 反応によって生成可能な、ピリジルトリアゾール配位子を親・疎水鎖の連結点に導入した両親媒性液晶ブロック共重合体に、各種金属イオンを配位させたものについて、製膜条件を最適化することによって、薄膜中で垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離構造の形成を目指す。

##### ① 光捕集アンテナ

既に我々が開発したポルフィリンを相分離界面に位置選択的に集積化した薄膜について、緑色光合成細菌の光捕集複合体の構造に倣い、中心金属に対して軸配位子を導入することによって、ポルフィリン環そのものの配向方向の制御について検討する。また併せて、ルテニウム錯体を相分離界面に高密度集積化することによって、光捕集アンテナとしての機能発現について検討する。

##### ② 触媒反応点

光捕集を担う  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  錯体と、反応点となる白金錯体またはルテニウム錯体を組み合わせた均一系光触媒が報告されている。そこで反応点となる金属錯体として、 $\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2$  錯体(水素生成)、 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$  錯体 ( $\text{CO}_2$ 還元)などの錯体を中心に共重合体への導入と構造形成について検討する。

#### (2) 光捕集アンテナ-触媒薄膜の構成

前項(1)で得られた、光捕集色素と錯体光触媒を導入した共重合体を混合し、光-物質変換反応について検討する。光捕集色素と錯体触媒は界面に高密度集積化されるため、励起エネルギーまたは電子移動可能な距離まで互いに接近するものと考えられるが、必要に応じてMVのような電荷キャリアを用い、シリンダー内部を電荷輸送経路として利用する。

また、疎水性液晶マトリクス部の光架橋と犠牲層の導入により自立膜化し、光捕集色素と錯体光触媒の様々な組み合わせを検討することにより、良好な光-物質変換特性を示す系を探索する。

### 4. 研究成果

#### (1) ポルフィリンを連結点に有するブロック共重合体の分子設計

緑色光合成細菌の光捕集を担うロッドエレメントを構成する各クロロフィル分子は、軸配位を通じて精密に配向方向を制御されて合会構造を形成していることから、より効率の高いアンテナ系を構築するためには、相分離界面においてポルフィリンそのものの配向方向をコントロールする必要がある(図4b)。ポルフィリンの直近に導入した1,2,3-トリアゾール環は、中心金属に対して軸配位し、二量体を形成することが報告されている(図4a)ことから、亜鉛ポルフィリンの直近に1つまたは2つのトリアゾールを導入したブロック共重合体の合成を目指した。

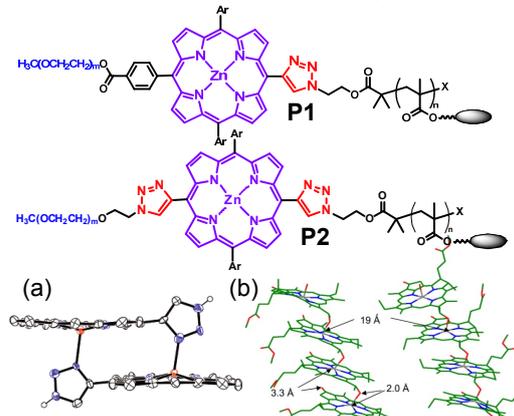


図4 ポルフィリンの直近にトリアゾール環を導入した共重合体の分子設計: (a) ポルフィリンへの軸配位による二量体形成(A. Osuka et al., *Org. Lett.*, 10, 549 (2008).), (b) クロロソーム内の BChl の配列(T. S. Balaban et al., *PNAS*, 105, 12736 (2008).)

亜鉛ポルフィリンの5位に導入したエチル基と疎水鎖の末端に導入したアジド基のClick 反応により **P1** を合成した。従来の製膜条件でこの共重合体の薄膜を作製したところ、基板に対して水平に配向したシリンダー型のマイクロ相分離構造を与えた。ポルフィリンをフリーベース化した共重合体では、シリンダーが垂直配向した構造を与えたことから、製膜段階で軸配位することが配向方向制御に悪影響を及ぼしていることが示唆された。そこで製膜段階での軸配位を抑制するために製膜溶液にイミダゾールを添加し、熱処理の際に除去することで、垂直配向したシリンダー構造を作製することに成功した。薄膜の紫外可視吸収スペクトルにおいて **Soret** 帯が分裂したことから、ポルフィリンがスリップスタックした二量体形成が確認された。しかし、長寿命励起子の生成に必要とされる J 会合体の形成は認められなかった。

5,15 位に TIPS 基と TMS 基でそれぞれ保護したエチニル基を導入した亜鉛ポルフィリンを用い、直近に 2 つのトリアゾールを有する **P2** の合成を試みた。**P2** では 2 つのポルフィリン間で二量体を形成しても他方のトリアゾールはさらに別のポルフィリンに対して軸配位可能であり、多量体形成が期待される。TMS 基を選択的に脱保護し、TIPS が残留した状態で疎水鎖との Click 反応を試みたが、TIPS 保護されたエチニル基の一部も Click 反応を起こし、双方ともに疎水鎖が導入されたポリマーが副生した。親水鎖を用いた場合にも同様に親水鎖が双方に導入されたポリマーが副生した。これらの副生成物は分取 GPC を用いても除去が困難であった。このように双方ともトリアゾールを導入することは合成上困難であることから、ポルフィリンの直近に二座の配位子を導入した構造を作製するためには、一方をピリジル基などの他の配位子を導入した分子設計を採用する必要があるものと考えられる。

## (2) ピリジン系の配位子を連結点に有するブロック共重合体の分子設計

2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸のエステル残基として PEO とプロパギル基を導入した親水鎖を合成し、末端にアジド基を有する疎水鎖との Click 反応により、親・疎水鎖の連結点にビピリジンを導入したブロック共重合体 **P3** を合成した。また、TIPS 保護したエチニル基を 6 位にもつニコチン酸にエステル残基として PEO を導入した親水鎖と、末端にアジド基を有する疎水鎖を TBAF 存在下で Click 反応させることにより、ビピリジンに類似の構造を有するピリジルトリアゾールを連結点に導入した共重合体 **P4** を合成した。これらの配位子を有する共重合体に対して、 $\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2$  や  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  を反応させたところ、いずれの場合にも可視部に錯形成を示す吸収帯が観測されたことから、配位子への金属の導入を確認した。

薄膜を作製し、表面を原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察したところ、**P3** と **P4** はいずれも、配位子を持たない同構造のブロック共重合体と同様に、基板に対して完全垂直配向した高規則性ヘキサゴナルシリンダー型のマイクロ相分離構造を与えることが判った。錯体を形成させた **P3-Re** および **P4-Ru** では、規則性の低いドットまたはライン状のマイクロ相分離構造が確認され、**P4-Pt** では明確な相分離構造の形成が確認されなかった。これらに対して **P4-Re** では、規則性の高いドットパターンが観測され、錯形成の前後で構造規則性の乱れはほとんど認められなかった (図 5)。

**P4-Re** の薄膜断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像によれば、薄膜表面から基板表面までシリンダーが垂直に貫通した構造を維持していることが判った (図 6a)。また、微小角入射微小 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定を行

ったところ、面内方向にヘキサゴナルシリンダー型のナノ構造に起因するピーク群に加えて  $q_y = 0.31 \text{ nm}^{-1}$  の位置に強いピークが観察され、面外方向に観測される液晶のスメクチック層状構造に起因する周期的なピークの両側にも同じ位置に特徴的なピークが観察された (図 6b)。これはシリンダーの周りに Re 錯体が環状に配列した構造が、スメクチック層間距離に対応する間隔を保持して配列した周期構造を形成していることを示唆するものである。

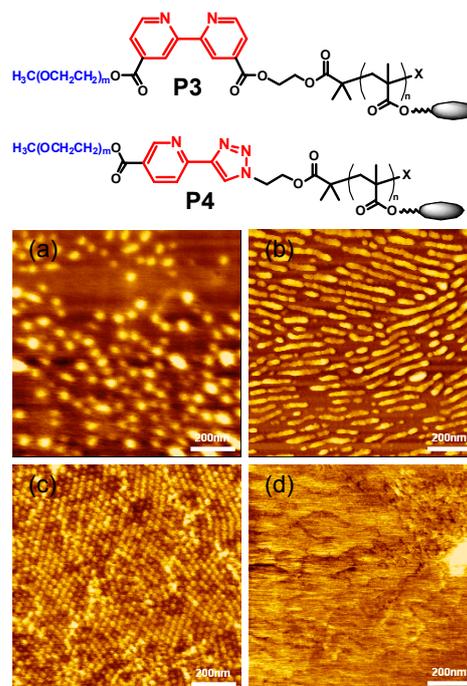


図 5 ピリジン系配位子を有するブロック共重合体の分子設計と錯形成後の薄膜表面の AFM 位相像: (a) **P3-Re**, (b) **P4-Ru**, (c) **P4-Re**, (d) **P4-Pt**.

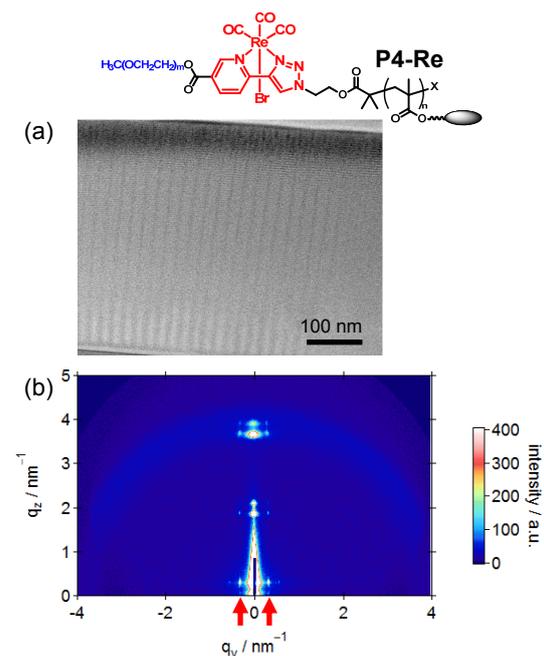


図 6 **P4-Ru** 薄膜の断面 TEM 像(a)と GI-SAXS プロファイル(b)

### (3) 光捕集アンテナ-触媒薄膜の構成

ブロック共重合体の連結点に導入した分子群と同一の構造を有する ZnTPP と Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br または Re(pyt)(CO)<sub>3</sub>Br (pyt = ピリジルトリアゾール) をモデル化合物として、光反応系の構築を試みた。ZnTPP の蛍光は Re 錯体によって効率よく消光されたことから、Re 錯体を電子受容体とする光誘起電子移動の進行が確認された。CO<sub>2</sub> を飽和させた DMF 中に犠牲剤としてトリエタノールアミン (TEOA) を加えた系で ZnTPP を選択励起して光反応を行ったところ、ZnTPP と Re 錯体を共存させた系でのみ TEOA が効率よく消費され、光触媒反応の進行が確認された。

連結点に導入した分子構造についてモデル反応の進行が確認された P0 と P4-Re を用いて、混合製膜による光捕集アンテナ-触媒薄膜の構成を試みた。P0 と P4-Re を 1:1 で混合した薄膜のナノ構造を観察したところ、表面のドットパターンの規則性に若干の乱れを生ずるものの、垂直シリンダー型の構造を維持することが判った。この薄膜において、12% の亜鉛ポルフィリンの蛍光消光が確認されたことから、亜鉛ポルフィリンから Re 錯体への電子移動経路が薄膜中に構築されているものと考えられる。またこの薄膜については、基板との間に犠牲層を挿入し、光架橋することによって自立膜化することにも成功しており、CO<sub>2</sub> を飽和させた DMF 中に薄膜を浸漬し、TEOA 存在下で光照射することで、気泡が発生することを確認している。生成した気体については生成量が少なく分析には至っていないが、今後捕集方法を検討し分析を進める予定である。

### 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 1 件)

- ① H. Komiyama, R. Sakai, S. Hadano, S. Asaoka, K. Kamata, T. Iyoda, M. Komura, T. Yamada, H. Yoshida, “Enormously Wide Range Cylinder Phase of Liquid Crystalline PEO-*b*-PMA(Az) Block Copolymer”, *Macromolecules*, 47, 1777-1782 (2014).

[学会発表] (計 27 件)

- ① 大隣雅俊, 小村元憲, 吉田博久, 浅岡定幸, 「ナノシリンダー界面への金属イオンの位置選択的集積化法の開発」, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 31 日, 横浜市
- ② S. Asaoka, M. Aotani, S. Yamada, G. Akimoto, M. Otonari, Y. Watanabe, M. Komura, H. Yoshida, “Regiospecific Accumulation of Organic Pigments in Highly Ordered Phase Segregated Nanostructure”, The 5<sup>th</sup> International Workshop on Supramolecular

Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2012 年 6 月 23 日, 草津市

- ③ 浅岡定幸, 青谷正嗣, 山田駿介, 秋元源佑, 渡邊祐樹, 東浦弘宜, 森亮博, 「ナノ相分離構造の精密設計と光電変換材料への展開」, CREST 有機太陽電池シンポジウム, 2012 年 7 月 13 日, 宇治市
- ④ 大隣雅俊, 小村元憲, 吉田博久, 浅岡定幸, 「高規則性ナノ相分離構造を骨格とする光機能性分子の精密集積化」, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋市
- ⑤ 大隣雅俊, 小村元憲, 吉田博久, 浅岡定幸, 「高規則性ナノ相分離構造を骨格とする光機能性分子の精密集積化」, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 30 日, 京都市
- ⑥ 谷尾吉祥, 大隣雅俊, 浅岡定幸, 「高規則性ナノ相分離界面テンプレートとしたレニウム錯体の位置選択的集積法の開発」, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 30 日, 名古屋市
- ⑦ 谷尾吉祥, 大隣雅俊, 浅岡定幸, 「高規則性ナノ相分離界面テンプレートとした光反応性金属錯体の位置選択的集積法の開発」, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 26 日, 長崎市
- ⑧ 浅岡定幸, 「高配向ナノ相分離構造の精密分子設計と光機能性材料への展開」, 第 23 回ポリマー材料フォーラム, 2014 年 11 月 6 日, 奈良市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 遷移金属錯体を含有するブロック共重合体

発明者: 野口三紀子, 前田治彦, 和泉篤土, 谷尾吉祥, 浅岡定幸

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-037155

出願年月日: 2015 年 2 月 26 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅岡 定幸 (ASAOKA, Sadayuki)  
京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究  
科・准教授  
研究者番号：50336525

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：