

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550163

研究課題名(和文) 貴金属を用いない超分子光触媒の創製

研究課題名(英文) Supramolecular Photocatalysts without Noble Metals

研究代表者

大月 穰 (OTSUKI, Joe)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：80233188

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：光による水分解は、(a) 光捕集、(b) 光誘起電荷分離、(c) 水素発生、(d) 酸素発生、という過程に分解できる。貴金属を用いないことをテーマとして、光エネルギー変換系を検討した。当初計画であげた(b)と(c)の統合系としての超分子では、水素発生は見られなかった。(a)に関して、合成クロロフィル分子が規則的集合構造を形成することを見いだした。(b)で検討したナフタルイミド、ペリレンイミドの誘導体について、すぐれた耐光性をもつ色素を合成し、色素増感太陽電池の増感色素としての特性を明らかにした。(c)に関して、アセチルアセトンジオキシムと2価の銅イオンから、電気化学的な水素発生触媒が得られた。

研究成果の概要(英文)：Water photolysis consists of five processes: (a) light harvesting, (b) photoinduced charge separation, (c) hydrogen generation, and (d) oxygen generation. Under the theme of without using noble metals, we investigated light energy conversion systems. Initially planned supramolecules as an integrated system of (b) and (c) were unable to produced hydrogen. Concerning (a), we found that synthetic chlorophylls assemble into ordered molecular architectures. In relation to (b), naphthalimide and perylenimide derivatives were developed as dyes with high photodurability and dyes for dye-sensitized solar cells. Concerning (c), we obtained electrocatalysis from a mixture of acetylacetone dioxime and divalent copper ions.

研究分野：超分子化学

キーワード：光触媒 自己集合 水素発生 金属錯体 クロロフィル 蛍光色素

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーを利用した水分解は、(a) 光捕集、(b) 光誘起電荷分離、(c) 水素発生、(d) 酸素発生、というプロセスに分解して考えることができる。人工的に太陽光エネルギーを利用して水を分解する系を構築するためには、それぞれの最適プロセスを見つけることと、各プロセスの統合化の両方が重要である。

光誘起電荷分離と水素発生の組み合わせに関しては、従来は、光増感剤分子（錯体）と水素発生触媒を溶液中で混合して用いられてきた。しかし、分子「間」電子移動の効率は低いので、研究開始当時、光増感分子と水素発生触媒を共有結合で連結した分子が報告され始めた。それに対し我々は、共有結合ではなく、分子間相互作用による自己集合に注目した。自己集合により光増感分子と水素発生触媒を連結した超分子水素発生光触媒は、いくつか報告はあったものの、いずれも有機溶媒中でのみ働くモデルであった。

我々は、配位部位であるピピリジンを経結合したイリジウム錯体を光増感剤として報告していた (Otsuki ら, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8466)。この錯体は、コバルトイオンに配位することで水素発生触媒となるコバルト錯体を形成するとともに、コバルトイオン周囲に自己集合する (図1)。

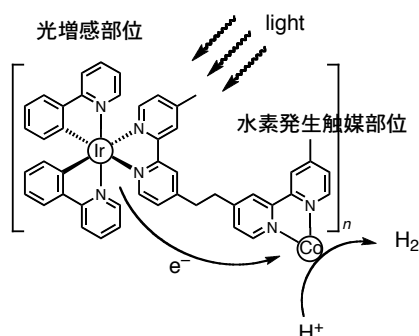


図1. 自己集合光触媒.

これによって、水素発生に必要な電子移動が分子「間」ではなく、超分子「内」過程となり、電子移動効率が格段に向上した。水素発生においても、同じ条件で自己集合のない系と比較すると2倍の水素発生量を記録した。触媒の性能の指標であるターンオーバー数はまだ数10と低いのが、この我々の光触媒は、水溶液系で水素発生する自己集合でできた光増感剤/水素発生触媒超分子の最初の例であった。

しかしこの超分子錯体は、増感剤部位にイリジウム (~1千円/g) という貴金属を用いている点が問題の一つであった。そこで本研究は、貴金属を用いない自己集合による超分子水素発生光触媒を創製することを当初の目的とした。

## 2. 研究の目的

増感色素として全有機のペリレンイミド

誘導体あるいはその類似体であるナフタルイミド誘導体に注目した。これらの化合物は安定性が高く、発光特性にも優れた色素として知られている。

そして図2のナフタルイミド分子を設計した。両端のナフタルイミド部位が光増感部位であり、中央のピピリジン部位が、自己集合的にコバルトイオンに配位して水素発生触媒を形成する部位である。この分子を用いて、貴金属を用いない超分子光触媒を構築することが当初の研究目的であった。

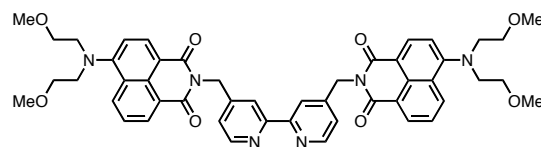


図2. 自己集合によって水素発生光触媒形成することを予想したナフタルモノイミド誘導体.

後からわかったことであるが、この分子を用いた系からはほとんど水素発生が見られなかった (4. 研究成果参照)。そこで、本研究のモチーフをいかしつつ、分子設計の範囲を広げ、太陽光エネルギーを利用した水分解に必須である、光捕集、光誘起電荷分離、水素発生に関して検討した。

## 3. 研究の方法

(1) 当初設計の図2に示したナフタルイミド誘導体に関しては、まず、この分子を合成した。この化合物について、光特性、酸化還元特性を解析したうえで、コバルトイオンを添加した系で、錯体形成、溶液状態、光特性、酸化還元特性を解析した。犠牲還元剤存在下で光照射による水素発生実験を行った。

(2) 光捕集部位の構築については、亜鉛ポルフィリンの自己集合系を開拓した。天然から抽出したクロロフィルの中心金属であるマグネシウムを亜鉛に置き換えるとともに、クロロフィル骨格の一部を改変し、亜鉛に配位するピリジン等を導入した。その結果えられたピリジル基等を含む亜鉛ポルフィリン錯体は、自己集合性となる。関連する一連の化合物に関して、溶液中での自己集合挙動と結晶構造を明らかにした。さらに、溶液中の集合体に関して、定常光、時間分解測定による光物理過程を詳細に検討した。

(3) ナフタルイミドに関しては、いくつかの誘導体について、色素としての光吸収や発光特性を詳細に検討した。また、ペリレンイミド誘導体に関しては、光増感剤として色素増感太陽電池への応用を検討し、その光電変換特性を検討した。

(4) 比較的安価な金属である銅イオンを用いた水素発生触媒について検討し、電気化学的検討を詳細に行った。その際に得られた単

結晶について構造解析を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 図2に示す分子(NI-bpy)を合成し、光駆動水素発生実験を行ったが、結論からいうと、水素発生は確認されなかった。

この分子は、水/DMF (1/1 v/v) 中で、ナフタルイミド部位による吸収を 430 nm に、蛍光を 550 nm に示す。10  $\mu$ M NI-bpy に 3  $\mu$ M CoCl<sub>2</sub>を加えたところ、蛍光は 1/3 に減少した。これは、NI-bpy と Co<sup>2+</sup>が錯体を形成していること、NI-bpy の励起状態から電子移動またはエネルギー移動によって蛍光が消光されていることを示唆している。

Co-bpy 錯体が水素発生触媒になることはすでにわかっているので、NI-bpy の蛍光が消光されているにも関わらず、水素発生がみられないということは、消光の原因がエネルギー移動か、あるいは、電子移動がおこっても逆電子移動が極めて速いという可能性がある。

NI-bpy の蛍光は、犠牲還元剤として用いるアスコルビン酸を 30  $\mu$ M 程度加えても 1/5 程度に消光した。この条件では、光によって NI-bpy のラジカルアニオンが生成していると考えられ、そこから Co-bpy 錯体に電子移動がおこることが予想される。この場合は電子移動した後の逆電子移動は考えにくい。にもかかわらず水素発生がおこらない原因はいまのところ不明である。

(2) 貴金属を用いない超分子光捕集系として、亜鉛クロロフィルの自己集合を検討した。光合成で太陽光を吸収するクロロフィルは集合して光捕集アンテナと呼ばれる構造体を形成している。我々は、天然のクロロフィルの構造を改変した合成クロロフィル分子が規則構造を形成することを見いだした(雑誌論文②, ③, ④)。主な改変点は、中心金属を天然のマグネシウムから亜鉛にしたこと、そしてピリジル基などの配位性官能基を導入したことである。これらの錯体は、溶液中では数分子からなる環状構造を形成し、結晶状態では配位ポリマー構造をとることが明らかとなった。あるクロロフィル誘導体に関しては、図3に示したように、結晶状態で、DNA を想起させる二重らせん構造をとることを明らかにした。また、別の分子に関して、分子構造と生成する結晶構造について、よい対応が見られた。

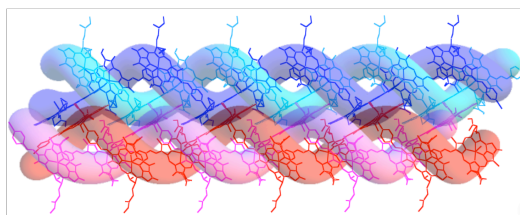


図3. 人工クロロフィルが形成する二重らせん。

溶液中の環状構造については、光励起高速過程を解析し、光捕集アンテナとしての機能があること、さらに電子アクセプターを導入したクロロフィル集合体については、天然の光合成に見られる光捕集アンテナ/反応中心複合体としての機能があることを明らかにした(原稿準備中)。

(3) 本研究で色素増感部位として用いたナフタルイミドは安定な構造で色素の有望な骨格であるが、色素として用いるには吸収が紫外域の 340 nm 程度と短すぎる。そこで我々はナフタルイミドからチオフェン単位で共役系を伸長させたチエニルナフタルイミド誘導体を合成し、耐光性を含めて光物性を解析した(雑誌論文①)。

図4に今回合成して特性を検討した色素の構造を示す。ナフタルイミド部位の反対側には電子状態のチューニングのために何種かの置換基を導入した。これらの色素について、実験的に吸収・蛍光スペクトル、蛍光寿命の溶媒依存性を明らかにし、密度汎関数理論計算による基底状態、励起状態計算と合わせて、蛍光特性を検討した。クマリンやフルオレセインがかなり退色するまで光照射しても、我々の色素は、一部の例外を除き、全く退色の気配を示さなかった。

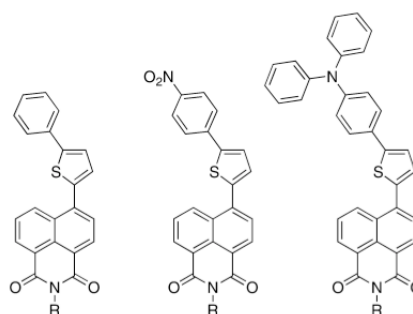


図4. ナフタルイミド誘導体蛍光色素。

また、当初計画で光増感部位として用いる予定だったペリレンイミド誘導体について色素増感太陽電池への応用を検討した(雑誌論文⑤)。本研究では、図5に分子構造を示すように、分子側面への置換基の違いが光電変換特性に与える影響を調べた。その結果、置換基のない最もシンプルな分子が変換効率が 3.1% で最も高かった。その理由はより長波長側まで電流に変換できたためであり、置換基がないことによる色素間の相互作用で吸収帯が広がったことが有利に働いたと思われる。

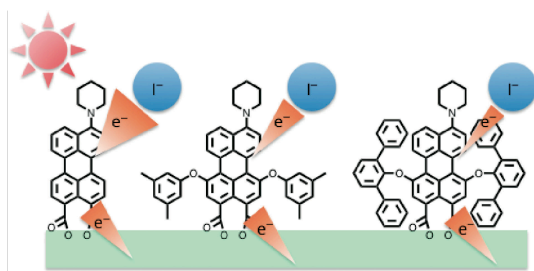


図5. ペリレンイミド誘導体の色素増感太陽電池への応用。

(4) 貴金属を用いない水素発生触媒として新しい触媒を探索した。その結果、アセチルアセトンジオキシムと2価の銅イオンを混合すると、それぞれ単独時に比べて、電気化学的な水素発生量が増加する触媒として作用することが明らかとなった。

さらに、その溶液から析出した結晶構造は、配位子のアセチルアセトンジオキシムが過酸化され、5つの銅イオンが集積した構造をとっていることが明らかとなった(論文原稿準備中)。

#### 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 6 件)

- ① T. Inari, M. Yamano, A. Hirano, K. Sugawa, J. Otsuki, “Photophysical and Electrochemical Properties of Thienyl-naphthalimide Dyes with Excellent Photostability”, *J. Phys. Chem. A* 査読あり, **2014**, *118* (28), 5178–5188. DOI: /10.1021/jp502535n.
- ② Y. Shinozaki I. Yoshikawa K. Araki, K. Sugawa, J. Otsuki, “Control of higher-order structures of zinc chlorophyll coordination polymers”, *CrystEngComm* 査読あり, **2014**, *16* (39), 9145–9357. DOI: 10.1039/c4ce00861h. Front Cover.
- ③ Y. Shinozaki, I. Yoshikawa, K. Araki, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, J. Otsuki, “Coordination Oligomers and Polymers of an Oxazole-Appended Zinc Chlorophyll Derivative”, *Chem. Lett.* 査読あり, **2014**, *43* (6), 862–864. doi:10.1246/cl.140135.
- ④ Y. Shinozaki, G. Richards, K. Ogawa, A. Yamano, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, J. Otsuki, “Double Helices of a Pyridine-Appended Zinc Chlorophyll Derivative”, *J. Am. Chem. Soc.* 査読あり, **2013**, *135* (14), 5262–5265. DOI: 10.1021/ja400493e.
- ⑤ J. Otsuki, Y. Takaguchi, D. Takahashi, K. Sugawa, P. Kalimuthu, A. Islam, L. Han, “Substituent Effects for Perylenedicarboxylic

Anhydrides on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells: The Simpler, the Better”, *Chem. Lett.* 査読あり, **2013**, *42* (4), 450–452. DOI: 10.1246/cl.130073.

- ⑥ 大月穰, “分子エネルギー変換への可能性 Possibility of Molecular Energy Conversion” *MATERIAL STAGE* 査読なし, **2013**, *13* (2), 12–16.

[学会発表] (計 27 件)

- ① Y. Shinozaki, J. Otsuki, “Demonstration of Light-Harvesting Antenna Functions of Zinc Chlorophyll Cyclic Oligomers”, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26–29日, 日本大学理工学部(千葉), 3J3-13.
- ② 大月穰, “光と分子の相互作用の理解・制御が切り開く新材料・デバイス”, 平成26年度第11回日本大学理工学部理工学研究所講演会, 2014年12月6日, 日本大学理工学部(東京).
- ③ Y. Shinozaki, J. Otsuki, “Supramolecular Assemblies of Zinc Chlorophylls toward Light-Harvesting Antenna”, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, November 24–28, 2014, Awaji (Hyogo), Japan, P1-01.
- ④ J. Otsuki, “Supramolecular Assemblies of Porphyrins and Chlorophylls: 0-Dimensional to 3-Dimensional”, Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) 2014, November 7–10, 2014, Hanoi (Vietnam).
- ⑤ J. Otsuki, “Design Strategy for the Supramolecular Assemblies of Porphyrins and Chlorophylls”, 18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC) 2014, November 3–5, 2014, Kuala Lumpur, (Malaysia).
- ⑥ 山野みのり, 平野綾夏, 稲荷宇俊, 須川晃資, 大月穰, “光安定性に優れたチエニルナフタルイミド色素の合成と物理化学特性”, 第26回配位化合物の光化学討論会, 2014年8月6–8日, 首都大学東京(東京), P-03.
- ⑦ 篠崎喜脩, 大月穰, “中心に亜鉛クロロフィル四量体を有する dendritic の構築”, 日本化学会第94回春季年会, 2014年3月27–30日, 名古屋大学(愛知).
- ⑧ 関口紘樹, 須川晃資, 大月穰, “水の酸化のためのペリレン誘導体 / cobalt phosphate 複合体の作成と評価 dendritic の構築”, 日本化学会第94回春季年会, 2014年3月27–30日, 名古屋大学(愛知).
- ⑨ 新田海馬, 大月穰, “ビピリジン部位をもつ光増感剤ナフタルイミドの自己集合型超分子錯体の光化学特性”, 日本化学会第94回春季年会, 2014年3月27–30日, 名古屋大学(愛知).
- ⑩ 持田智朗, 大月穰, 須川晃資, 茶園茂, 東條正, “ガラス基板上に固定されたペリ

- レンジカルボン酸誘導体の単一分子レベル挙動評価”, 日本化学会第 94 回春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知).
- ⑪ 関根達貴, 須川晃資, 大月穰, “銅オキシム錯体による水からの電気化学的水素発生”, 日本化学会第 94 回春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知).
- ⑫ 藤本侑介, 須川晃資, 大月穰, “オリゴエチレングリコール鎖を置換基にもつポルフィリン誘導体の光物理特性と凝集特性”, 日本化学会第 94 回春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知).
- ⑬ 山下航平, 須川晃資, 大月穰, “ジアセチルピリジンオキシム配位子を用いた金属錯体の合成および物理化学特性”, 日本化学会第 94 回春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知).
- ⑭ 大月穰, “趣旨説明: 光と物質の相互作用”, 日本化学会第 94 回春季年会特別企画「光と物質の相互作用: 基礎から光材料・デバイスへ」, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学(愛知). 1S9-10.
- ⑮ J. Otsuki, “New Dyes and Dye Assemblies for DSSCs and Other Applications”, International Conference on Dye Sensitized Solar Cell (DSC-2013-NIMS), November 27, 2013, National Institute for Materials Science (Ibaraki), Japan.
- ⑯ 篠崎喜脩, 大月穰, “自己集合で形成される亜鉛クロロフィル配位ポリマー”, 錯体化学会第 6 3 回討論会, 2013 年 11 月 2-4 日, 琉球大学(沖縄), 3Fd-15.
- ⑰ 篠崎喜脩, 大月穰, “含窒素ヘテロ環を有する亜鉛クロロフィル誘導体の自己集合”, 第 25 回配位化合物の光化学討論会, 2013 年 8 月 5-7 日, 唐津ロイヤルホテル(佐賀), O2-05.
- ⑱ 大月穰, “ポルフィリン類の自己集合構造と光・電子特性: 零, 一, 二, 三次元”, 有機合成化学協会関東支部ミニシンポジウムつくば 2013, 2013 年 6 月 29 日, 筑波大学(茨城).
- ⑲ J. Otsuki, “Self-Assembly of Porphyrins and Chlorophylls for Light Energy Harvesting”, The First International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, June 12-13, 2013, Kyushu University (Fukuoka).
- ⑳ Y. Tsubonouchi, K. Sakai, J. Otsuki, “Synthesis and properties of earth-abundant metal complexes with negatively charged tetradentate ligands”, The First International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, June 12-13, 2013, Kyushu University (Fukuoka).
- ㉑ 新田海馬, 大月穰, 須川晃資, “ビピリジン部位をもつ光増感剤ナフタルイミドの自己集合型超分子錯体”, 日本化学会第 93 回春季年会, 2013 年 3 月 21-25 日, 立命館大学(滋賀), 2PA-126.
- ㉒ 坪ノ内優太, 大月穰, “負電荷を持つ四座配位子を導入した汎用金属錯体の合成とその特性”, 日本化学会第 93 回春季年会, 2013 年 3 月 21-25 日, 立命館大学(滋賀), 2PA-127.
- ㉓ 高橋大地, 高口裕翔, 大月穰, Islam Ashraful, Han Liyuan, “色素増感太陽電池の長波長増感のためのペリレンジカルボン酸イミド誘導体”, 日本化学会第 93 回春季年会, 2013 年 3 月 21-25 日, 立命館大学(滋賀), 3B2-44.
- ㉔ 篠崎喜脩, 大月穰, Richards Gary, 小川恵三, 小原一郎, 山口健太郎, 吉川功, 荒木孝二, “含窒素複素環を有する亜鉛クロロフィル誘導体の自己集合構造”, 日本化学会第 93 回春季年会, 2013 年 3 月 21-25 日, 立命館大学(滋賀), 3D5-05.
- ㉕ 稲荷宇俊, 大月穰, “チエニレンをスペーサーとするナフタルイミド誘導体色素の合成と物理化学的特性”, 日本化学会第 93 回春季年会, 2013 年 3 月 21-25 日, 立命館大学, 滋賀, 2PB-064.
- ㉖ J. Otsuki, “Coordination Directed Porphyrins Assemblies on Solid Surfaces and in Solutions”, BIT's 2nd Annual World Congress of Nano-S&T, October 26-28, 2012, Qingdao (China).
- ㉗ 篠崎喜脩, 大月穰, 小川恵三, 山口健太郎, “3 位にピリジンを有する亜鉛クロロフィル誘導体の自己集合構造”, 第 4 回日本大学 N.研究プロジェクトシンポジウム, 2012 年 9 月 15 日, 日本大学文理学部(東京).

[その他]

- ① ホームページ等  
<http://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~otsuki/otsuki.html>
- ② 大月穰, “ポルフィリン/クロロフィルの集合構造制御と超分子機能”, 錯体化学若手の会関東支部平成 26 年度後期勉強会, 2014 年 12 月 6 日, お茶の水女子大学, 茗荷谷.
- ③ 日本大学 N.研究プロジェクト編(大月穰他), 6 つの約束, 日本大学 N.研究プロジェクト物語, 日本大学, リバネス出版, 2014 年 3 月 20 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大月 穰 (OTSUKI, Joe)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号: 8 0 2 3 3 1 8 8