

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620154

研究課題名(和文)有機微粒子を用いた水素発生光触媒系の開発

研究課題名(英文)Development of Catalytic Hydrogen Evolution Systems Using Organic Nanoparticles

研究代表者

大久保 敬(Ohkubo, Kei)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00379140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：SWCNTsのベンゼン分散液にパルスレーザー光を照射すると効率的に水素が発生し、2時間のレーザー光照射における発生量は100 μmol に達した。初期の水素発生速度はレーザー光強度の4乗に比例し水素発生の量子収率は最大130%と非常に高い値を観測した。次に、リチウムイオン内包フラーレンの水分散液に、窒素雰囲気下パルスレーザー光を照射することで、平均30 nmの大きさにナノ粒子化した高分散水溶液が得られた。酸素飽和重水溶液中、このナノ粒子の一重項酸素生成の量子収率は55%に達した。以上の結果より、ナノカーボンレーザー光で高分散化させることによって、新しい機能が創出されることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Metal-free photocatalytic hydrogen evolution occurred efficiently in benzene containing single-walled carbon nanotubes under laser irradiation at 532 nm with an extremely high turnover number of 2 000 000 and a high quantum yield of 130%. Laser pulse irradiation of a deaerated aqueous solution containing the solid state lithium ion-encapsulated fullerene resulted in the formation of highly dispersed nano-aggregates (Li+@C60)n. Photoirradiation of an O₂-saturated D₂O solution containing (Li+@C60)n gave singlet oxygen with 55% quantum yield, leading to efficient double-stranded DNA cleavage. In conclusion, highly dispersed nanocarbons have new catalytic properties for hydrogen evolution and singlet oxygen generation.

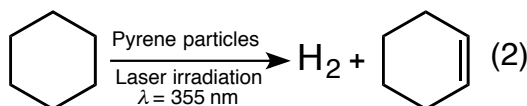
研究分野：有機光触媒

キーワード：光触媒 電子移動 レーザー光 ナノカーボン フラーレン ナノチューブ 一重項酸素 水素発生

され、この励起状態がベンゼンを1電子還元する。生じたベンゼンラジカルアニオンは2分子でダイマー化し水素発生を伴いながらピフェニルのジアニオンを生成する。このジアニオンが再びベンゼンを還元し、生成したラジカルアニオン同士のカップリングによりさらに水素が発生する。このようなサイクルが連鎖的に起こることにより量論量以上の水素が発生し、量子収率が100%を越えたと考えられる。また、本水素発生系では2光子励起で生成するベンゼンラジカルアニオンを2分子必要とするため合計4光子が必要になる。

(2) ピレンを有機光触媒前駆体とする水素発生反応

ピレンのシクロヘキサン溶液 (0.12 μmol , 2.5 mL) にパルスレーザー光 ($\lambda = 355 \text{ nm}$) を照射するとピレン分子が凝集した微粒子が生成した。動的散乱測定より、反応時間とともに粒子は大きくなり 90 分のレーザー光照射後の粒子径は 1100 nm に成長することがわかった。さらに、紫外可視吸収スペクトルの変化、溶液の TEM 画像測定からも粒子の生成が確認できた。また、微粒子の生成に伴い水素が触媒的に発生し、7 時間のレーザー光照射による水素の発生量は 250 μmol となり、仕込みピレン基準のターンオーバー数は 2000、水素発生量子収率は 7.9% であった (式 2)。シクロヘキサ



ンの代わりに重シクロヘキサンを用いた重水素ラベル実験では H_2 ではなく HD 、 D_2 が発生し、水素源はピレンではなく溶媒のシクロヘキサンであることがわかった。また、水素発生量はレーザー光強度の 2 乗に比例していることから、2 光子励起により反応が進行していると考えられる。

(3) レーザーパルス光照射により高分散化されたリチウムイオン内包フラーレンナノ粒子を用いた水中一重項酸素生成

リチウムイオン内包フラーレン ($\text{Li}^+\text{@C}_{60}$) の水分散液に、窒素雰囲気下パルスレーザー光 ($\lambda = 355 \text{ nm}$) を照射することで、平均 30 nm の大きさにナノ粒子化した高分散水溶液が得られた。酸素飽和重水溶液中、このナノ粒子 ($\text{Li}^+\text{@C}_{60}$)_n の一重項酸素生成の量子収率は 55% に達した (スキーム 2)。また、($\text{Li}^+\text{@C}_{60}$)_n と pBR322 DNA を含むバッファー溶液 (pH 8.0) に光照射 ($\lambda > 380 \text{ nm}$) を行った後、アガロースゲル電気泳動を行った。その結果、一重項酸素により切断された DNA が検出された (図 2)。

検出された (図 2)。

Scheme 2

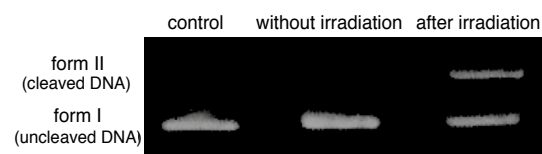
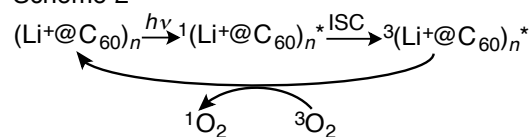


図 2 リチウムフラーレンナノ粒子による DNA 切断実験 (アガロースゲル電気泳動写真)

以上、本研究ではカーボンナノチューブやピレン分子を前駆体とする微粒子を光触媒とし、レーザー光による 2 光子励起を用いることで常温・常圧、メタルフリー条件下で水素が効率良く発生することを見出し、その反応機構を明らかにした。また、レーザー光照射により高分散化したリチウムイオン内包フラーレンを用い、水中一重項酸素生成を行った。

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 8 8 件)

- ① Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Laser-Induced Hydrogen Evolution from Benzene and Water Using Metal Free Single-Walled Carbon Nanotubes with High Quantum Yields, *Chem. Sci.* 2015, 6, 666-674. DOI: 10.1039/c4sc02269f
- ② Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Singlet Oxygen Generation from $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ Nano-Aggregates Dispersed by Laser Irradiation in Aqueous Solution, *Chem. Commun.* 2015, 51, 8082-8085. DOI: 10.1039/c5cc01885d
- ③ Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Metal-free Hydrogen Evolution with Nanoparticles Derived from Pyrene via Two-photon Ionization Induced by Laser Irradiation, *Chem. Commun.* 2015, 51, 11515-11518. DOI: 10.1039/c5cc03501e
- ④ Fukuzumi, S.; Ohkubo, K., Organic Synthetic Transformations using Organic Dyes as Photoredox Catalysts, *Org. Biomol. Chem.* 2014, 12, 6059-6071. DOI: 10.1039/c4ob00843j
- ⑤ Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Iizuka, R.; Kawashima, Y.; Nakamura, K.; Sato, S.;

Kono, H.; Fukuzumi, S.; Isobe, H., Photoinduced Electron Transfer in a Dynamic Supramolecular System with Curved π -structures, *Org. Lett.* 2014, 16, 3352-3355. DOI: 10.1021/ol501381x

⑥ Supur, M.; Kawashima, Y.; Larsen, K. R.; Ohkubo, K.; Jeppesen, J. O.; Fukuzumi, S., Robust Inclusion Complexes of Crown-ether-fused Tetrathiafulvalenes with Li^+C_{60} Affording Efficient Photodriven Charge Separation, *Chem.-Eur. J.* 2014, 20, 13976-13983. DOI: 10.1002/chem.201402449

⑦ Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Okada, H.; Matsuo, Y.; Fukuzumi, S., Supramolecular Formation of Li^+PCBM Fullerene with Sulfonated Porphyrins and Long-Lived Charge-Separation, *ChemPhysChem* 2014, 15, 3782-3790. DOI: 10.1002/cphc.201402512

⑧ Yamada, M.; Ohkubo, K.; Shionoya, M.; Fukuzumi, Photoinduced Electron Transfer in a Charge-Transfer Complex Formed between Corannulene and Li^+C_{60} by Concave-Convex π - π Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 13240-13248. DOI: 10.1021/ja505391x

⑨ Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Mase, K.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S. Photoelectrochemical Properties of Supramolecular Composites of an Anionic Zinc Chlorin and Li^+C_{60} on SnO_2 , *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2014, 18, 982-990. DOI: 10.1142/S1088424614500825

⑩ Supur, M.; Kawashima, Y.; Ma, Y.-X.; Ohkubo, K.; Chen, C.-F.; Fukuzumi, S., Long-Lived Charge Separation in a Rigid Pentiptycene Bis(crown ether)- Li^+C_{60} Host-Guest Complex, *Chem. Commun.* 2014, 50, 15796-15798. DOI: 10.1039/c4cc07795d

⑪ Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Blas-Ferrando, V. M.; Sakai, H.; Font-Sanchis, E.; Ortís, J.; Fernández-Lázaro, F.; Hasobe, T.; Sastre-Santos, Á.; Fukuzumi, S., Near-Infrared Photoelectrochemical Conversion via Photoinduced Charge Separation in Supramolecular Complexes of Anionic Phthalocyanines with Li^+C_{60} , *J. Phys. Chem. B* 2015, 119, 7690-7697. DOI: 10.1021/jp5123163

⑫ Davis, C. M.; Ohkubo, K.; Lammer, A. D.; Kim, D. S.; Kawashima, Y.; Sessler, J. L.; Fukuzumi, S., Photoinduced Electron Transfer in a Supramolecular Triad Produced by Porphyrin Anion-Induced Electron Transfer from Tetrathiafulvalene Calix[4]pyrrole to Li^+C_{60} , *Chem. Commun.* 2015, 51, 6757-6760. DOI: 10.1039/c5cc03061g

⑬ Supur, M.; Kawashima, Y.; Ohkubo, K.;

Sakai, H.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S. Graphene Oxide- Li^+C_{60} Donor-Acceptor Composite for Photoenergy Conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 15732-15738. DOI: 10.1039/c5cp01403d

⑭ Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Matsuno, T.; Kamata, S.; Nakamura, K.; Kono, H.; Sato, S.; Fukuzumi, S.; Isobe, H., Modulation of Energy Conversion Processes in Carbonaceous Molecular Bearings, *Chem. Asian J.* 2015, 10, 2404-2410. DOI: 10.1002/asia.201500673

⑮ Ohkubo, K.; Hasegawa, T.; Rein, R.; Solladié, N.; Fukuzumi, S., Multiple Photosynthetic Reaction Centres of Porphyrinic Polypeptide- Li^+C_{60} Supramolecular Complexes, *Chem. Commun.* 2015, 51, 17517-17520. DOI: 10.1039/C5CC07203D

(他 7 3 件)

[その他]
ホームページ等
<http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/mlset010/ohkubo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 敬 (OHKUBO, Kei)

大阪大学・大学院工学研究科・招へい教授
研究者番号：00379140

(2) 連携研究者

福住 俊一 (FUKUZUMI, Shunichi)

大阪大学・大学院工学研究科・名誉教授
名城大学・理工学部・特任教授
研究者番号：40144430