

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 8 日現在

機関番号：13902

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550075

研究課題名(和文)ポルフィリンを基盤とする光誘起電子移動反応系の構築とダイナミクス

研究課題名(英文)Dynamics of the photoinduced electron transfer of the metalloporphyrin supramolecular array

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) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では種々の電子受容性および電子供与性錯体を有する金属ポルフィリン錯体複合系における光誘起電子移動反応を各種分光法を用いて調べ、電荷分離状態の長寿命化と光エネルギーの化学的エネルギーへの変換の可能性について検討を行った。その結果、特に、周辺部に2,2'-ビピリジンを結合した亜鉛(II)ポルフィリン複合系において、銅イオン共存下でポルフィリンからCu(II)-bpy部分への光誘起電子移動が高効率で起こることを見いだした。また、電荷分離状態の寿命と分子構造の相関を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In the present study, photoinduced electron transfer reaction of zinc(II) porphyrin complex bearing electron accepting or electron donating moiety at the periphery of the porphyrin complex was studied using various spectrophotometric techniques, and the factor for producing the long-lived charge-separated intermediate states and the possibility of these charge-separated states for utilization as a chemical energy conversion system were investigated. A zinc(II) porphyrin complex bearing a bipyridine moiety at the periphery was found that the photoinduced electron transfer from the excited state of the porphyrin to the bipyridine moiety in the presence of excess Cu(II) ion was observed using a transient absorption technique. Relatively long lifetime of these charge-separated states was discussed in terms of the molecular structure of the porphyrin complex.

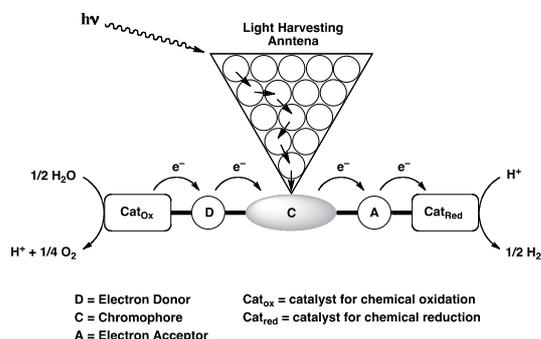
研究分野：無機化学

キーワード：金属錯体化学 人工光合成 金属ポルフィリン複合系 光誘起電子移動反応

1. 研究開始当初の背景

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を解決するために、化石燃料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。その原理の一例を次の図に示す。



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

申請者らはこれまでに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展開してきた。その研究の中で、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。

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、Cu(II)-bpy 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、申請者らによるこれまでの金属ポルフィリン錯体の光化学反応や電子移動反応に関する研究成果を元に、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) 化合物の合成とキャラクタリゼーション、(2) 光励起電子移動反応の反応機構の解明、(3) 電荷分離状態の失活と長寿命化の条件、(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。

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。本研究ではポルフィリン錯体の蛍光スペクトルとレーザー照射による光化学過程に及ぼす銅(II)イオンの効果を調べ、溶液内におけるポルフィリン錯体と金属イオンとの相互作用について考察した。溶媒としてはメタノールを用いた。

本研究で用いたポルフィリン複合系を図1に示す。2,2'-ビピリジンが直結した化合物(化合物1)も含めて、さまざまな炭化水素原子団を架橋原子団Rとして用いた。これらの化合物は、[Zn(TPP-NH₂)]とカルボキシ基を有するビピリジン誘導体を縮合させることで合成した。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。なお、吸収スペクトルの紫外部においてはポルフィリン由来の吸収に加えてピピリジン由来の吸収も観測される。メタノール中での化合物 1 - 6 の蛍光スペクトルの蛍光量子収率や三重項励起状態の寿命は 2,2'-ピピリジンの結合していないポルフィリン錯体と同程度であり、 S_1 や T_1 の性質には周辺部のピピリジンが影響を及ぼしていないことがわかった。

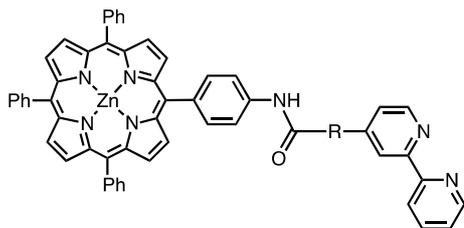


図 1 . ポルフィリン複合体の構造

ポルフィリン複合体のメタノール溶液中で観測される蛍光スペクトルは銅(II)イオンにより消光されることを見出した。過剰の銅(II)イオン共存下における蛍光強度は化合物 1 では 6 % に、その他の錯体については 4 ~ 62 % に低下する。銅(II)イオンを共存させたときの吸収スペクトルの変化は 300 nm 付近で観測されるが、これはポルフィリン複合系のピピリジン部分が銅(II)イオンに配位することによるスペクトル変化であると考えられる。

この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シスを用いて調べた。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 2 にパルスレーザーで励起した直後に観測された錯体 1 の過渡吸収スペクトルを示す。

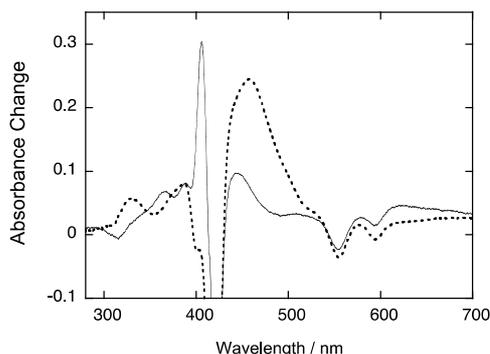


図 2 . 錯体 1 の過渡吸収スペクトル ($t = 30$ ns)。破線は Cu^{2+} が共存しないとき、実線は共存するとき (8.70×10^{-5} M)。

ポルフィリン複合系のみの場合には錯体の励起一重項を経て生成する励起三重項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中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)-bpy 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示唆される。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。

今回の光誘起反応で想定される反応機構を図 3 に示す。まず、亜鉛(II)ポルフィリンが励起され、一重項励起状態を経由して三重項励起状態を与える通常の失活過程の中で、ポルフィリンから Cu(II)-bpy 部分への電子移動が起こり、ポルフィリンの π カチオンラジカルと Cu(I)-bpy 部分を含む電荷分離状態を形成するものと考えられる。この電荷分離状態の量子収率は 0.87 (錯体 1) であり、効率的に光誘起電子移動が起きることが明らかとなった。

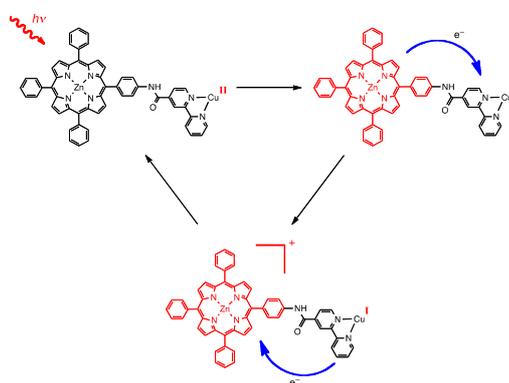


図 3 . 光誘起電子移動反応の機構

ここで生成する電荷分離状態は逆電子移動反応により出発の化合物を与える。この逆電子移動反応の駆動力については、励起一重項状態のエネルギー、ポルフィリン錯体の一電子酸化反応および Cu(II)-bpy 系の一電子還元反応の酸化還元電位から見積もった。錯体 1 についてはこれらのパラメーターの値はそれぞれ 2.06 eV, 0.32 V, -0.26 V であり、光誘起電荷分離状態のエネルギーとして 1.48 eV が得られた。他の錯体でもほぼ同様の駆動力が見積もられた。電荷分離状態の寿命は最も短い錯体で 0.38 μs 、最も長い錯体で 33 μs となっている。最も寿命の長い錯体は架橋原子団として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 17 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 bpy 部分の間の Spacer 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その反応性を左右している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示している。一方、アルキル鎖を架橋原子団として含む錯体では、特に C_3H_6 原子団の場合、

逆に逆電子移動反応が錯体 **1** より速くなっており、アルキル鎖が長くなるとポルフィリンと Cu(I)-bpy 部分の空間的距離が近づく可能性が示唆される。

以上のように、本研究では色素増感型太陽電池による発電の初期反応における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、その光化学諸過程と分子構造の相関を調べ、電荷分離状態の長寿命化と光エネルギーの化学的エネルギーへの変換について検討を行い、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各種のポルフィリン複合系を合成して、その光化学的挙動を明らかにした。(2) 銅(II)イオン共存下でポルフィリンを光照射することで、ポルフィリンから Cu(II)-bpy 部分への電子移動が起こり、ポルフィリンのカチオンラジカルと Cu(I)-bpy 部分を含む電荷分離状態が高効率で生成することを見出した。(3) 光誘起電荷分離状態の寿命と分子構造の相関を調べることで、酸化還元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が明らかとなった。

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、目的とした効率的な電荷分離状態の生成はまだ確認できていない。また、水素イオンの還元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合成に成功した。その機能発現を定量的に検討し、光誘起電子移動反応の応用を検討すること、および、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。

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 7 件)

Universal Reaction Mechanism of Boronic Acid with Diol in Aqueous Solution, Based on Kinetics, and Basic Concept of Conditional Formation Constant, Yuki Furikado, Tomomi Nagahata, Takuya Okamoto, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13194-13202. 査読有
DOI: 10.1002/chem.201403719

Reduction Reaction of Copper(II) complex bearing 1,3-Di(pyridine-2-carboxaldimino)-propane (pitn) by Decamethylferrocene in Acetonitrile, Atsutoshi Yamada, Yuki Watanabe, Kyoko Noda, Sumitaka Itoh, Koji Ishihara, Masahiko Inamo, Refat Moustafa Hassan and Hideo D. Takagi, *J. Solution Chem.* **2014**, *43*, 1479-1486. 査読有

DOI 10.1007/s10953-014-0154-7

Syntheses, Crystal Structures and Ligand Field Properties of Iron(II) Complexes with PNP Ligands: Origin of Large Ligand Field by Phosphorous Donor Atom, Takuya Mabe, Hiroshi Yamaguchi, Masayuki Fujiki, Kyoko Noda, Koji Ishihara, Masahiko Inamo, Refat Moustafa Hassan, Satoshi Iwatsuki, Takayoshi Suzuki, and Hideo D. Takagi, *J. Solution Chem.* **2014**, *43*, 1574-1587. 査読有

DOI 10.1007/s10953-014-0182-3

Relative Kinetic Reactivities of Boronic Acids and Boronate Ions toward 1,2-Diols, Takuya Okamoto, Asumi Tanaka, Eisuke Watanabe, Takehiro Miyazaki, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2389-2395. 査読有
DOI:10.1002/ejic.201400040

Copper(II)-Assisted Charge Transfer Quenching of the Excited State of a Zinc(II) Porphyrin Complex Bearing a Peripheral Bipyridine Moiety, Tetsuya Sakuma, Tae Ohta, Takeyoshi Yagyū, Hideo D. Takagi, and Masahiko Inamo, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *38*, 108-111. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2013.10.007>

Relative kinetic reactivity of boronic acid and boronate ion towards Tiron, 2,2'-biphenol, and propylene glycol, Eisuke Watanabe, Chiaki Miyamoto, Asumi Tanaka, Kenzo Iizuka, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi and Koji Ishihara, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8446-8453. 査読有
DOI: 10.1039/c3dt50283j

Effect of the Axial Halogen Ligand on the Substitution Reactions of Chromium(III) Porphyrin Complex, Kikuko Okada, Atsumi Sumida, Rie Inagaki, and Masahiko Inamo, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *392*, 473-477. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2012.04.001>

〔学会発表〕(計 3 件)

金属ポルフィリン錯体複合系における光誘起電子移動反応、佐久間徹也、太田妙、塚田有貴、棚野翔、柳生剛義、高木秀夫、稲毛正彦、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月、中央大学(東京都文京区)

亜鉛ポルフィリン複合系における光誘起電子移動反応と分子構造の相関、佐久間徹也、太田妙、塚田有貴、柳生剛義、高木秀夫、稲毛正彦、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月、琉球大学(沖縄県中頭郡西原町)

亜鉛ポルフィリン錯体複合系における光誘起電子移動反応、佐久間徹也、太田妙、高木秀夫、稲毛正彦、第 62 回錯体化学討論会、2012 年 9 月、富山大学(富山県富山市)

〔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：
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

http://www2.chem.aichi-edu.ac.jp/chem/site2/English_Page.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

(3)連携研究者

()

研究者番号：