

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05514

研究課題名(和文)アクセプター集積多孔性金属錯体に基づく光電荷分離エンジニアリング

研究課題名(英文) Photo charge-separation engineering based on acceptor integrated porous metal complexes

研究代表者

満身 稔 (Mitsumi, Minoru)

岡山理科大学・理学部・教授

研究者番号：20295752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光エネルギー変換に利用可能な光電荷分離システムの開発を目指して、二次元四角格子を拡張することでフラーレンが細孔内で密に詰まったネットワーク構造を構築し、形成されるバンドで電子を受け入れることで電子間反発を抑え電荷再結合を遅延化する目的で研究を行った。さらに、重原子を含む錯体が示す項間交差によるスピン反転を利用して逆電子移動を遅らせ、電荷再結合の遅延化を検討するため、重金属イオンを含むポルフィリン錯体とC60との共結晶化を行い、結晶構造と吸収スペクトルを調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光エネルギー変換が可能な光電荷分離システムを開発する視点から、電子アクセプターとしてC60を内包した六つのC60内包亜鉛ポルフィリンダイマーの開発を行い、ユニークな結晶構造をとることを明らかにするとともに光物性を調べた。このうちの一つの錯体を光レドックス触媒に用いて、実際に水素発生を示すことを明らかにした。さらに、C60を内包していない原料の亜鉛ポルフィリンダイマーでも水素発生が行えることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)： In this study, we investigated the following two themes to develop a photo charge-separation system that can be used for photo energy conversion. (1) By extending a two-dimensional square lattice, we have constructed a network structure in which fullerenes are densely packed in the pores. We tried to delay charge recombination by accepting electrons in the bands that form. (2) To investigate the delay of charge recombination by retarding the reverse electron transfer using the spin reversal due to the intersystem crossing, the porphyrin complexes containing heavy metal ions were co-crystallized with C60, and their crystal structures and absorption spectra were investigated.

研究分野：錯体化学

キーワード：アクセプター内包多孔性亜鉛ポルフィリン錯体 光電荷分離 亜鉛ポルフィリンダイマー錯体 光レドックス触媒 光水素発生

## 1. 研究開始当初の背景

金属-有機構造体 (MOFs) や多孔性配位高分子 (PCPs) とよばれる多孔性金属錯体では、光捕集を担う色素が高秩序で配列することによって高効率の光捕集と励起エネルギーの輸送が期待でき、近年、新たな光捕集システムとして注目されている。しかしながら、光励起によって生じた励起子はすぐに失活するので、光エネルギーを電気や化学エネルギーに変換するには工夫が必要である。そこで申請者は、光電荷分離に着目した。励起状態にある光電荷分離状態から、電気エネルギーを取り出せば光電変換システム (図1) となり、化学エネルギーを取り出せば人工光合成や様々な光レドックス触媒となる。したがって、光電荷分離を多孔性金属錯体に取り入れれば、光エネルギー変換を行う「多孔性金属錯体に基づく光電荷分離エンジニアリング」という新分野の創出が期待できると考えられた。そこで申請者は、多孔性金属錯体に基づく光電荷分離システムの創製を目指して、アクセプターとしてフラレンを細孔内に内包したフラレン内包多孔性亜鉛ポルフィリン錯体を構築する研究をスタートした。まず、図2に示す錯体 **1** と  $C_{60}$  を共結晶化し、フラレン内包多孔性亜鉛ポルフィリン錯体の初めての例となる錯体 **1**· $C_{60}$  の単離に成功し、SPRing-8 を利用した X 線結晶構造解析を行なった (図3)。過渡吸収分光法により、光電荷分離の生成を確認できたが、その寿命が 0.25 ns と短寿命であった (図4)<sup>1)</sup>。このような光電荷分離システムを光エネルギー変換材料として利用するには、光電荷分離の長寿命化が必要であると考えられた。そこで、光電荷分離状態を長寿命化する方策として、①二次元四角格子を拡張することでフラレンが細孔内で密に詰まったネットワーク構造を構築し、形成されるバンドで電子を受け入れ電子間反発を抑え電荷再結合を遅らせることが考えられた。さらに、②重原子を含む錯体が示す項間交差によるスピン反転を利用して逆電子移動を遅くし、電荷再結合を遅らせることが考えられた。これらの考えをもとに、長寿命の光電荷分離状態を示すフラレン内包多孔性金属ポルフィリン錯体の開発を行なった。

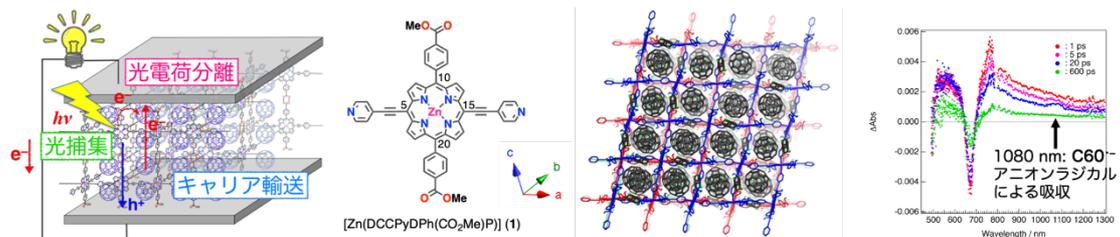


図1. 光電変換システム. 図2. 亜鉛ポルフィリン錯体 **1**. 図3. 錯体 **1**· $C_{60}$  の結晶構造. 図4. 錯体 **1**· $C_{60}$  の過渡吸収スペクトル.

## 2. 研究の目的

本研究では、光エネルギー変換に利用可能な光電荷分離システムの開発を目指して、①二次元四角格子を拡張することでフラレンが細孔内で密に詰まったネットワーク構造を構築し、形成されるバンドで電子を受け入れ電子間反発を抑え電荷再結合の遅延化を検討することを目的とする。さらに、②重原子を含む錯体が示す項間交差によるスピン反転を利用して逆電子移動を遅らせ、電荷再結合の遅延化を検討することを目的とする。

## 3. 研究の方法

合成化学的立場から、目的に適した金属ポルフィリン錯体を合成し、 $C_{60}$  との共結晶化を行い、得られた結晶について結晶構造を明らかにする。また、基本的な光物性を明らかにするとともに、時間分解分光測定により、光電荷分離状態の詳細を明らかにする。さらに、水素発生のための光レドックス触媒としての性能を評価する。

## 4. 研究成果 テーマ①

錯体 **1**· $C_{60}$  では、ポルフィリン錯体の自己集合によって形成される二次元四角格子の一辺の長さは、 $C_{60}$  の van der Waals 直径 (10.1Å) より小さく、 $C_{60}$  は二次元シート間にのみ存在していた。そこで、ポルフィリン錯体が

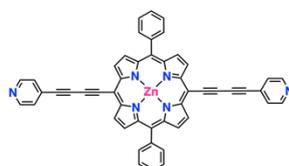


図5. 金属ポルフィリン錯体 **2**

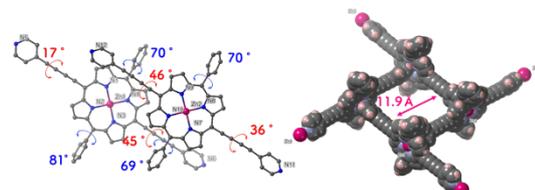


図6. 錯体 **2** の分子構造と四角格子の構造

積層して形成されるチャンネル内に C<sub>60</sub> の挿入を可能にするために、図5に示す 4-(4-ピリジル)-1,3-ブタジニル基を導入した亜鉛ポルフィリン錯体 **2** を用いて、C<sub>60</sub> 内包多孔性亜鉛ポルフィリン錯体を合成し、結晶化を行なった。X線結晶構造解析から、C<sub>60</sub> の導入が可能なサイズの二次元四角格子を構築できたものの C<sub>60</sub> の導入には至らなかった (図6)。この理由は、エチニル基を介したポルフィリン錯体どうしの相互作用が非常に強いのにに対して、C<sub>60</sub> と錯体間の相互作用が弱かったことが原因であると考えられた。したがって、C<sub>60</sub> を確実に結晶格子内に取り込むには、C<sub>60</sub> とポルフィリン錯体の相互作用を増大させる工夫が必要であった。そこで本研究では、図7に示す自己集合により不飽和な配位サイト生じ、二次元四角格子を形成することが可能なアセチレン数の異なる亜鉛ポルフィリンダイマー-ZnPD<sub>222</sub> と ZnPD<sub>121</sub> を設計した。これらの錯体では、配位サイトが四つあるのに対し配位部位であるピリジル基が二つであるため、自己集合によって向い合った不飽和な配位サイトが形成され、πスタックによるフラレンの取り込みが期待された。さらに、ポルフィリンダイマーでは、光電荷分離後のラジカル種の安定化や可視光吸収領域の増大も期待された。そこで、これらの新規亜鉛ポルフィリンダイマーの合成を行い、これらを用いて、C<sub>60</sub> との共結晶化を行なったところ、それぞれの亜鉛ポルフィリンダイマー-ZnPD<sub>222</sub> と ZnPD<sub>121</sub> について、結晶構造の異なるフラレン内包亜鉛ポルフィリンダイマーの A form と B form を得た。

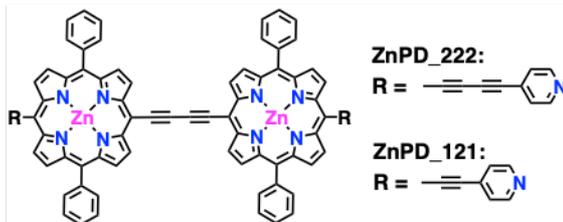


図7. 亜鉛ポルフィリンダイマー-ZnPD<sub>222</sub>/121

**(1) 結晶構造** ピリジル基を繋ぐアセチレンが二つの ZnPD<sub>222</sub> を用いて得られた二種類の C<sub>60</sub> 内包した亜鉛ポルフィリンダイマー-ZnPD<sub>222</sub>·C<sub>60</sub> の A form および B form の結晶構造を図8に示す。

A form では、亜鉛ポルフィリンダイマーの異なるポルフィリンユニットの上下に隣接分子のピリジル基が配位した自己集合によりヘリンボーンタイプのシート構造を形成している。また、四角格子内にはフラレンが一つ内包されており、各成分の存在比は ZnPD<sub>222</sub> : C<sub>60</sub> = 1 : 1 である。

一方、B form では、二つのポルフィリンダイマーが二つの C<sub>60</sub> 分子を挟んだ分子構造であり、さらに、ピリジル基の配位によって自己集合したバスケットチェックタイプのシート構造を形成している。四角格子内にはフラレンが二つ内包されているが、各成分の存在比は ZnPD<sub>222</sub> : C<sub>60</sub> = 1 : 1 である。

次に、ZnPD<sub>121</sub>·C<sub>60</sub> A form および ZnPD<sub>121</sub>·C<sub>60</sub>·C<sub>20</sub>H<sub>10</sub> B form の結晶構造を図9に示す。ヘリンボーンタイプのシート構造を持つ A form では、架橋アセチレン数の減少によって四角格子の短辺が短くなり、C<sub>60</sub> は格子内だけに収まらず、上下それぞれのシート

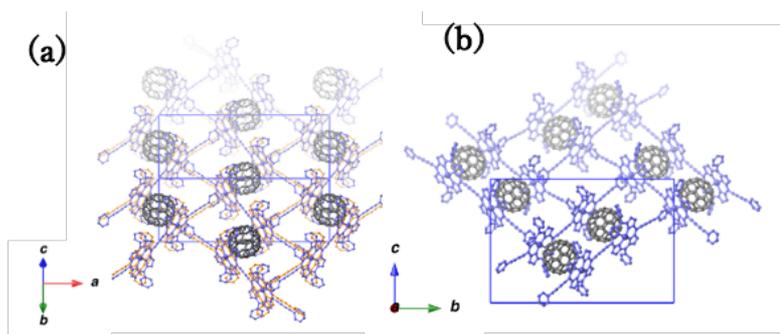


図8. ZnPD<sub>222</sub>·C<sub>60</sub> A form (a) / B form (b) の結晶構造

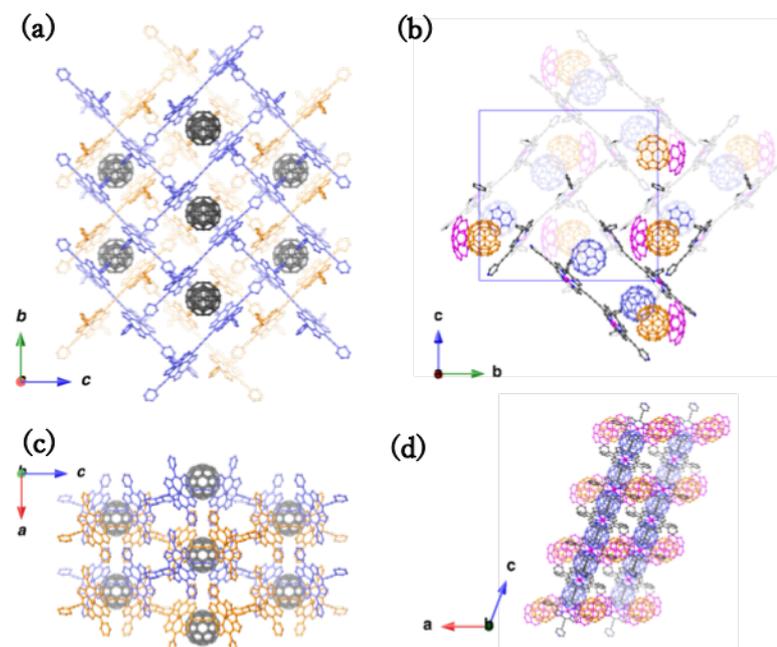


図9. ZnPD<sub>121</sub>·C<sub>60</sub> A form (a,c)と ZnPD<sub>121</sub>·C<sub>60</sub>·C<sub>20</sub>H<sub>10</sub> B form (b,d)

のポルフィリンユニット二つずつ、計四つに挟まれて存在している。各成分の存在比は、ZnPD\_121:C60=2:1である。一方、バスケットチェックタイプのシート構造を持つB formはフラレンのみを含む結晶を得られず、コラニュレン(C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)を同時に内包することにより得られた。この錯体では、シート内のC<sub>60</sub>の他に、シート間にC<sub>60</sub>とディスオーダーしたコラニュレンが存在している。また、このシート内に存在するC<sub>60</sub>とシート間のC<sub>60</sub>およびコラニュレンはπ-π相互作用により、三量体を形成している。各成分の存在比はZnPD\_121:C<sub>60</sub>:C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>=1:1.5:0.5である。

## (2) UV-Vis 吸収スペクトル

ZnPD\_222 および C<sub>60</sub> を内包した各ポルフィリンダイマー結晶について、KBr 錠剤を用いて透過法で測定した固体状態における吸収スペクトルを図 10 に示す。A, B form ともにフラレンの吸収は約 9~18 nm ほど blue-shift し、ポルフィリンの Solet 帯は約 8 nm ほど red-shift している。ポルフィリン錯体と C<sub>60</sub> の間の CT 相互作用に由来するピークは 800 nm 付近に現れることが知られているが<sup>2)</sup>、本研究で合成した ZnPD\_222 ではこの付近で Q 帯の吸収が強く、CT 相互作用による吸収の有無を判断できなかった。また、IR 領域において CT 相互作用によってシフトすることが知られている C<sub>60</sub> の 1428 cm<sup>-1</sup> に観測されるピークは、A form ではシフトが見られず、B form のみ 1 cm<sup>-1</sup> ほどシフトした。このことから、ZnPD\_222 と C<sub>60</sub> との基底状態における CT 相互作用は B form の方が強いことが予想される。ZnPD\_121 および C<sub>60</sub> を内包した各結晶の固体状態における吸収スペクトルを図 11 に示す。ZnPD\_222 と同様に A, B form ともにフラレンの吸収は約 8 nm ほど blue-shift し、ポルフィリンの Solet 帯は約 8 nm ほど red-shift している。ZnPD\_121 でもその CT 遷移は Q 帯と重なっており、うまく議論できない。また、IR 領域に現れる C<sub>60</sub> に由来する 1428 cm<sup>-1</sup> のピークは、B form ではシフトが見られず、A form のみ 2 cm<sup>-1</sup> ほどシフトしており、ZnPD\_121 と C<sub>60</sub> との基底状態における CT 相互作用は A form の方が強いことが示唆される。

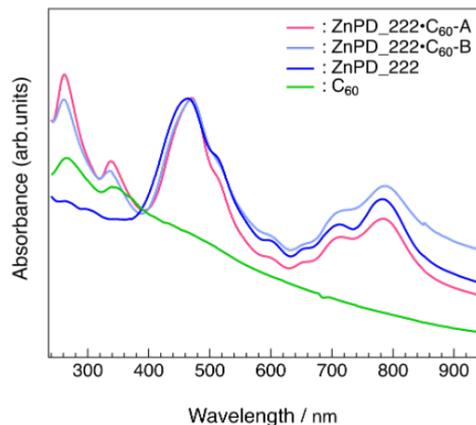


図 10. ZnPD\_222·C<sub>60</sub> の吸収スペクトル

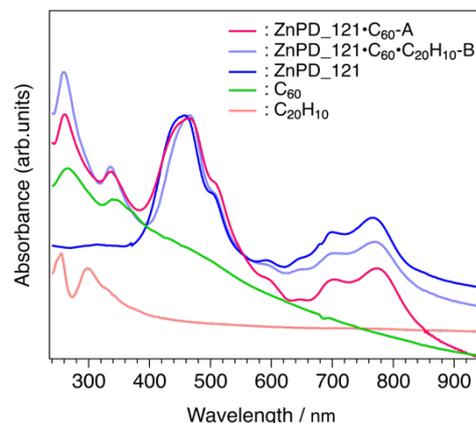


図 11. ZnPD\_121·C<sub>60</sub> の吸収スペクトル

## (3) 過渡吸収スペクトル

ZnPD\_222·C<sub>60</sub>-B について光励起状態の評価を行うために、ZnPD\_222 とともに過渡吸収スペクトルを測定し、シーケンシャルモデルにより解析を行なった。ナノ秒領域における過渡吸収スペクトルを図 12 に示す。C<sub>60</sub> を含まない ZnPD\_222 では、ZnPD\_222 の一重項励起状態のピークが約 1250 nm 付近に現れており、一方、C<sub>60</sub> を含む ZnPD\_222·C<sub>60</sub>-B form では、光電荷分離後に生じる ZnPD<sup>+</sup>ラジカルカチオンと C<sub>60</sub><sup>•</sup>ラジカルアニオン種に起因すると思われる約 1000 nm と 1080 nm に強いピークが見られた。現在、これらの過渡吸収スペクトルについて、光電荷分離寿命の見積りなどより詳細な解析を検討中である。

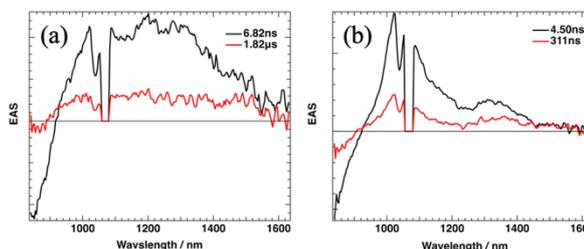


図 12. (a) ZnPD\_222, (b) ZnPD\_222·C<sub>60</sub>-B form の過渡吸収スペクトル

## (4) 光レドックス触媒としての評価

ZnPD\_121·7PhCN および ZnPD\_121·C<sub>60</sub>-A form に関して、これらの結晶を用いてフォトレドックス触媒としての評価を行なった (図 13)。水素発生触媒には白金触媒 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> を、犠牲剤には

アスコルビン酸を用いて行なった。C<sub>60</sub>を含まずにベンゾニトリルを取り込んだ ZnPD<sub>121</sub>·7PhCN では照射開始後すぐに、その水素発生量は減衰した。一方、C<sub>60</sub>を含む ZnPD<sub>121</sub>·C<sub>60</sub>-A form では、照射開始から安定に 24 時間まで水素を発生し、最大で 24 時間までの水素の発生を確認することに成功した。この理由は、C<sub>60</sub>を内包したことによる ZnPD 結晶の安定化が寄与しているのではないかと考えており、今後、さらに水素発生最適化条件の検討とともに調査を行なっていく予定である。

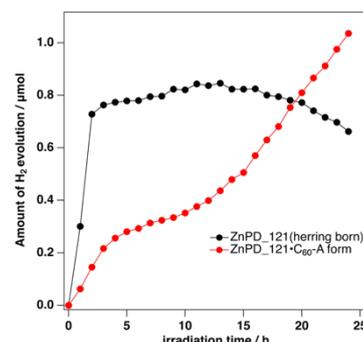


図 13 ZnPD<sub>121</sub>, (b) ZnPD<sub>121</sub>·C<sub>60</sub>-A form の光水素発生

## 研究成果 テーマ②

本研究では、重金属イオンを含むポルフィリン錯体として、フラーレンとの相互作用が可能なペンタフルオロフェニル基を有する 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin の白金(II)錯体とパラジウム(II)錯体 [M(F<sub>20</sub>TPP)] (M = Pt, Pd) を選択した<sup>3)</sup>。この錯体とアクセプターとして C<sub>60</sub> を用いて共結晶化を行い、得られた共結晶 [M(F<sub>20</sub>TPP)]<sub>3</sub>·(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>·12PhMe (M = Pt (**1**), Pd (**2**)) について X 線結晶構造解析と UV-Vis-NIR 吸収スペクトル測定を行った。

X 線結晶構造解析から、[M(F<sub>20</sub>TPP)]<sub>3</sub>·(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>·12PhMe (M = Pt (**1**), Pd (**2**)) の結晶構造を明らかにした。一例として、パラジウム錯体 **2** の結晶構造を図 1 に示す。これらの共結晶 **1**, **2** の空間群は P-3 であり、[M(F<sub>20</sub>TPP)] と C<sub>60</sub> が π スタックにより交互に繋がったハニカム構造であり、それらの存在比は 3:2 である。C<sub>60</sub> は 3 回軸上に存在するので、3ヶ所にディスオーダーしている。錯体 **1**, **2** の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを図 2 に示す。錯体 **1**, **2** 中の C<sub>60</sub> 由来の吸収は、それぞれ 261, 334 nm (**1**), 260, 334 nm (**2**) に観測され、π スタックと一致して C<sub>60</sub> の吸収 (269, 347nm) に比べてそれぞれ短波長側にシフトしていることがわかった。今後、時間分解分光測定を行い、光電荷分離と光電荷分離寿命を調べる予定である。

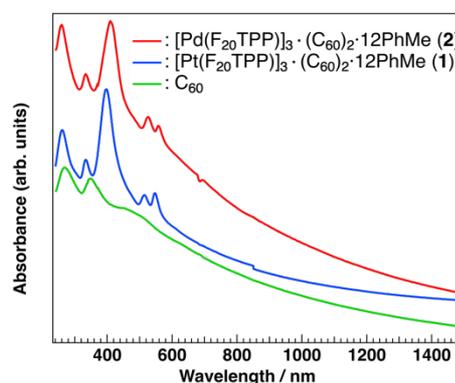
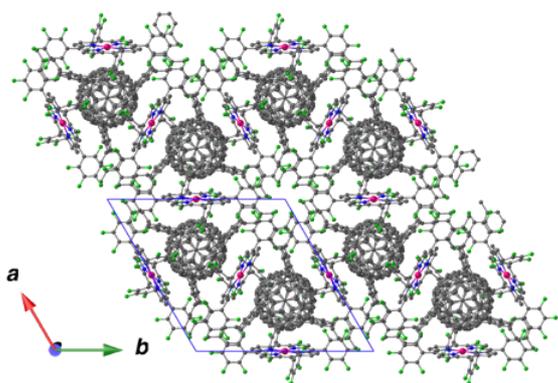


図 1. [Pd(F<sub>20</sub>TPP)]<sub>3</sub>·(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>·12PhMe (**2**) の結晶構造

図 2. 錯体 **1**, **2**, C<sub>60</sub> の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル

<謝辞> 本研究を遂行するにあたり、時間分解分光測定は、関西学院大学生命環境学部環境応用化学科、橋本秀樹教授、浦上千藍紗博士にお世話になりました。水素発生実験は、島根大学大学院学術研究院環境システム科学系、片岡祐介博士に行なっていただきました。皆様に心より感謝申し上げます。

## <引用文献>

- 1) 堀内ら, 錯体化学会第 65 回討論会, 3Fa-03
- 2) X. Yu, S. Seki, D. M. Guldi, M. Baik, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 12596–12601
- 3) M. M. Olmstead and D. J. Nurco, *Crystal Growth & Design* **2006**, *6*, 109–113

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Mitsumi, Y. Komatsu, M. Hashimoto, K. Toriumi, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, H. Akutsu, H. Akashi	4. 巻 27
2. 論文標題 Large Amplitude Thermal Vibration Coupled Valence Tautomeric Transition Observed in a Conductive One Dimensional Rhodium-Dioxolene Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 3074-3084
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202004217	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Kataoka, N. Imasaki, N. Yano, M. Mitsumi, Makoto Handa	4. 巻 50
2. 論文標題 Redox-triggered reversible modulation of intense near-infrared and visible absorption using a paddlewheel-type diruthenium(III) complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 9547-9553
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1DT01681D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大城 実之, 満身 稔, 浦上千藍紗, 橋本秀樹
2. 発表標題 アクセプター内包多孔性亜鉛ポルフィリンダイマーの合成, 結晶構造, 光物性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会, 口頭B講演, J403-3pm-05, オンライン開催
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大城 実之, 満身 稔, 浦上千藍紗, 橋本秀樹
2. 発表標題 アクセプター内包多孔性亜鉛ポルフィリンダイマーの合成, 結晶構造, 光物性
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会, 2B-01, オンライン開催
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. Shintani, Y. Ooura, T. Tanaka, M. Mitsumi, Y. Kataoka, V. A. Kuropatov, and V. K. Cherkasov
2. 発表標題 Crystal Structure And Properties of One-Dimensional Rhodium-Dioxolene Complex
3. 学会等名 IX International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", XIV Russian-Japanese Workshop "Open Shell Compounds And Molecular Spin Devices" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大城 実之, 満身 稔, 浦上千藍紗, 橋本秀樹
2. 発表標題 亜鉛ポルフィリンダイマー錯体の合成と光物性
3. 学会等名 第32回配位化合物の光化学討論会, P-34, オンライン開催
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大和田晃平, 満身 稔, 浦上千藍紗, 橋本秀樹
2. 発表標題 フラレン内包多孔性亜鉛ポルフィリンダイマーの合成, 結晶構造, 光物性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021), 口頭B講演
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Minoru Mitsumi
2. 発表標題 Dynamic Mixed-Valence State Observed on One-dimensional Rhodium-Semiquinonato Complex
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism online, OT05, JAPAN
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大城実之, 岡本大輝, 満身 稔
2. 発表標題 フラレン内包多孔性亜鉛ポルフィリンダイマーの合成と結晶構造
3. 学会等名 2020日本化学会中国四国支部大会 島根大会, IN14
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大和田 晃平, 羽藤 大貴, 満身 稔
2. 発表標題 多孔性拡張 共役亜鉛ポルフィリン錯体の合成と結晶構造
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会, 2PB-06, オンライン開催
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大城実之, 岡本大輝, 満身 稔
2. 発表標題 フラレン内包多孔性亜鉛ポルフィリンダイマーの合成と結晶構造
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会, 2PB-05, オンライン開催
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大和田 晃平, 羽藤 大貴, 満身 稔
2. 発表標題 拡張 共役亜鉛ポルフィリン錯体の合成と結晶構造
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会, 3PB-012, 名古屋大学東山キャンパス(名古屋市)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本 大輝, 松原 壮志, 満身 稔, 浦上千藍紗, 橋本 秀樹
2. 発表標題 アクセプター包接白金ポルフィリン錯体の合成, 構造, 光物性
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会, 3PB-014, 名古屋大学東山キャンパス (名古屋市)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大和田 晃平, 羽藤 大貴, 満身 稔
2. 発表標題 多孔性拡張 共役亜鉛ポルフィリン錯体の合成と結晶構造
3. 学会等名 2019年度先端錯体工学研究会 (SPACC) 年会, 岡山理科大学岡山キャンパス (岡山市)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関