

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 16 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286017

研究課題名(和文) 特異な光触媒能を有する超分子型ナノ細孔体の創製

研究課題名(英文) Construction of Novel Supramolecular Nanoarrays for Photocatalytic Applications

研究代表者

羽會部 卓 (Hasobe, Taku)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：70418698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これら平面性色素を用いたナノ細孔体や異方性分子集合体を多数構築してきたが、代表的な成果として以下に述べるベンゾペリレンイミド-ポルフィリン分子集合体の系についてその詳細を報告する。コロネンからベンゼン環が一つ欠損したベンゾペリレンに着目し、イミド基の配置部位と数を考慮して、一連の誘導体合成を行い、分光学および酸化還元特性について評価した。そして、得られた知見をもとに、ベンゾペリレンに3つのイミド基を有するトリイミド体と亜鉛ポルフィリンの間に三重水素結合を介して集積化させ、電子ドナー(D)とアクセプター(A)ユニットがそれぞれ層分離・共役させた複合分子集合体を作製した。

研究成果の概要(英文)：One-dimensional supramolecular columnar phases composed of porphyrins (electron donor: D) and benzo[ghi]perylene triimides (electron acceptor: A) through triple hydrogen bonds have been successfully constructed to perform sequential light-harvesting and electron-transfer processes. A series of benzo[ghi]peryleneimide derivatives have been synthesized to examine the substituent effects such as imide and nitrile groups on the spectroscopic and electrochemical properties. The introduction of substituents onto the benzo[ghi]perylene (Bp) ring successfully enabled control of spectroscopic and electrochemical properties as compared to the non-substituted reference Bp. Then, formation of the 1:1 supramolecular complex between zinc porphyrin and benzo[ghi]perylene triimide derivatives through triple hydrogen bonds was confirmed by Job's plot of ^1H NMR titration. Then, the one-dimensional supramolecular nanoarrays were successfully prepared in a mixed solvent.

研究分野：光エネルギー変換

キーワード：分子集合体

1. 研究開始当初の背景

近年の環境・エネルギー問題に対する地球規模的な議論の高まりに関連し、光エネルギー変換技術への関心は極めて高い。特に、光触媒分野ではゼオライトなど無機多孔性材料のナノ空間を利用した特異な反応例が数多く報告されている。このようなナノサイズの細孔体は一般に、材料そのものの光応答性が乏しく、また、代表的な光機能化の手段である表面化学修飾を行っても構造上、新たな機能付与には限界がある。一方、近年の有機合成技術の急速な発展に伴い、多彩な光機能を有する分子集合体の構築が可能となっている。

2. 研究の目的

半導体材料としての利用に大きな期待が高まる有機色素材料は元来ナノメートルサイズ程度の個々に特有な化学構造を有している。したがって、合成・超分子化学的手法の基盤である化学結合を巧みに使い分けることにより、単一または複数の構成分子による集合体を分子レベルで精密に構造制御可能となる。例えば、単一の有機低分子材料や金属ナノクラスターを細孔構造体に挿入したり、逆に低分子材料の巨視的な高度な積み上げも可能となる。このような超分子化学的手法は光電変換をはじめとする光エネルギー変換プロセスに必須な機能である光吸収・電荷分離などの機能発現に適した分子集合体作製にも応用できる。

コロネンに代表される平面型多環芳香族炭化水素 (PAH) は π 電子共役に起因する特徴的な光・電子物性と積層型集合体特性を有するため、電子デバイス等への応用展開が期待できる。PAH は一般に p 型半導体特性を示すが、芳香環にイミド基のような強い電子求引性置換基を導入すると n 型半導体の挙動を示す。一方、イミド基はイミド基内部の窒素上に水素原子を配置すると、トリアジニル基との強固な三重水素結合形成が可能となる。これによりゲスト分子を簡便に導入可能となり、新たな分子集合体が構築できる。

本研究では、これら平面性色素を用いたナノ細孔体や異方性分子集合体を多数構築してきたが、代表的な成果として以下に述べる

ベンゾペリレンイミドポルフィリン分子集合体の系についてその詳細を報告する。コロネンからベンゼン環が一つ欠損したベンゾペリレンに着目し、イミド基の配置部位と数を考慮して、一連の誘導体合成を行い、分光光学および酸化還元特性について評価した (Fig. 1)。そして、得られた知見をもとに、ベンゾペリレンに3つのイミド基を有するトリイミド体と亜鉛ポルフィリンの間に三重水素結合を介して集積化させ、電子ドナー(D)とアクセプター(A)ユニットがそれぞれ層分離・共役させた複合分子集合体を作製した。特に、本集合体では光捕集や電子移動といった光エネルギー変換プロセスが連続的に発現可能である点を主に着目し、研究を展開した。

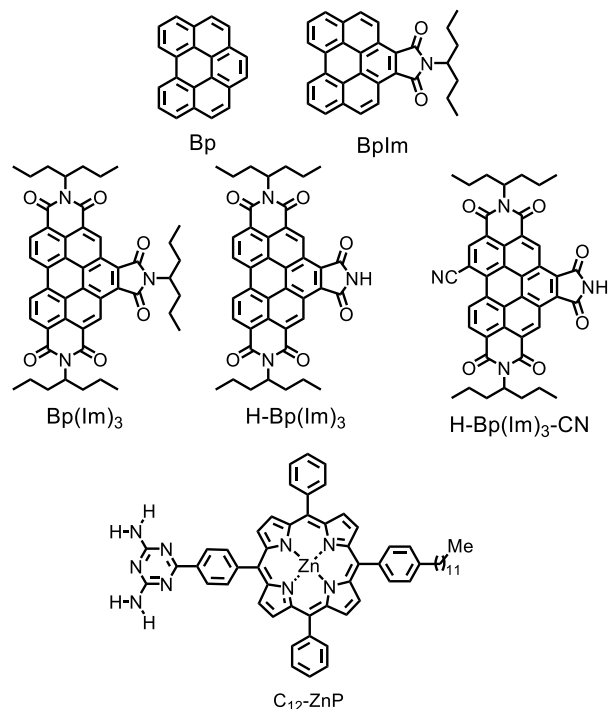


Fig. 1 本研究で用いる PAH およびポルフィリン誘導体の化学構造

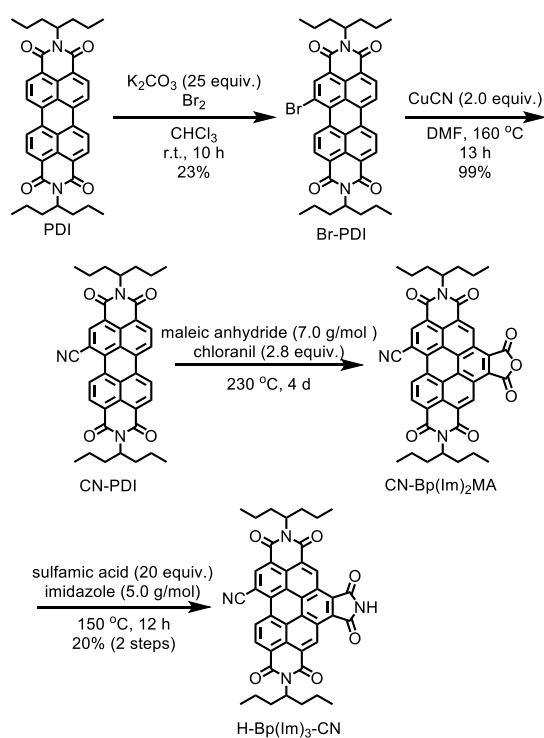
3. 研究の方法

まず、Fig. 1 に示す PAH 及びポルフィリン誘導体の設計・合成を行い、 ^1H NMR や質量分析によって化合物の同定を行った。次に、各種誘導体の分光および電気化学特性を評価した後、 ^1H NMR や定常分光法によってポルフィリンと H-Bp(Im)₃ 誘導体の水素結合による錯形成定数の算出を行った。その後、良/貧混合溶媒中で細孔体内部がポルフィリン

と H-Bp(Im)₃ によって精密に制御された分子集合体を構築した。最後に、フェムト秒過渡吸収測定および電子スピン共鳴(ESR)の各測定によって超高速光誘起電子移動の観測に成功した。

4. 研究成果

各コロネイミド誘導体は無水マレイン酸を用いた Deas-Alder 反応を鍵反応とする経路により合成を達成した。H-Bp(Im)₃-CN を例に Scheme 1 に合成経路を示すと、ペリレン酸無水物とし、4-heptylamine を用いて対応するペリレンビスイミドを合成した。次に臭素によりモノ臭素化し、その後シアン化銅にて臭素をシアノ基に変換した。そして無水マレイン酸との Deas-Alder 反応、それに続く芳香族化を行った。最後に、アミド硫酸を用いて N-H 型マレイミド基を合成した。



Scheme 1. H-Bp(Im)₃-CN の合成スキーム

合成したベンゾペリレンイミド誘導体は定常分光測定及び電気化学測定によって基礎物性を明らかにした。特に、イミド基の数の増加によって電子アクセプター性の向上が顕著となった (H-Bp(Im)₃: -0.64 V vs SCE, H-Bp(Im)₃-CN: -0.46 V vs SCE)。次に、

H-Bp(Im)₃ と亜鉛ポルフィリン誘導体 C₁₂-ZnP 間における超分子形成を検討するために、¹H NMR によるタイトレーション実験を行った (Fig. 3)。0.06 mM H-Bp(Im)₃ の CDCl₃ 溶液を調整し、その溶液に C₁₂-ZnP を添加しながら逐次 ¹H NMR 測定を行った。H-Bp(Im)₃ のマレイミド基のプロトンに対応するシグナルに注目したところ、C₁₂-ZnP を添加するにつれて低磁場方向へシフトしていった。したがって、H-Bp(Im)₃ のイミド基と C₁₂-ZnP のトリアジニル基の間で三重水素結合を形成していることが示唆された。また、プロトンの化学シフト値と溶液内の C₁₂-ZnP の濃度を利用して錯形成定数を算出し、9,700 M⁻¹ と決定した。H-Bp(Im)₃-CN と C₁₂-ZnP における錯形成定数も同程度の値 (9,200 M⁻¹) であった。

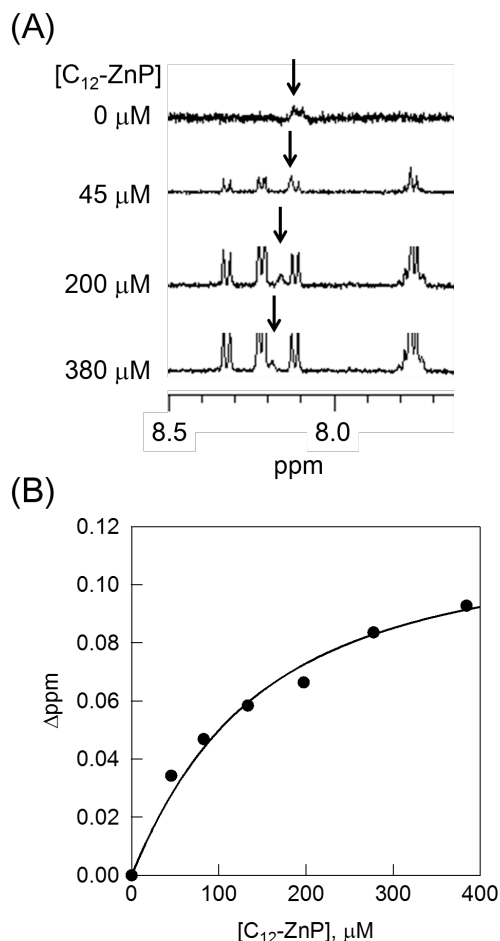


Fig. 3 (A) CDCl₃ 溶液中での ¹H NMR によるタイトレーション実験: H-Bp(Im)₃ ([H-Bp(Im)₃] = 60 μM) および C₁₂-ZnP (0–380 μM) (B) ¹H NMR タイトレーション曲線

次に、メチルシクロヘキサン MCH（貧溶媒）及びベンズニトリル PhCN（良溶媒）を用いて水素結合を基盤とした分子集合体の構築を行った(Fig. 4)。集合体作製における濃度は $20 \mu\text{M}$ とした (MCH/PhCN = 199/1, v/v)。H-Bp(Im)₃-CN と C₁₂-ZnP から構成される分子集合体 (H-Bp(Im)₃-CN-C₁₂-ZnP)_n は長軸が約 620 nm、短軸が約 73 nm の棒状構造が確認できた。一方、H-Bp(Im)₃ と C₁₂-ZnP から構成される分子集合体(H-Bp(Im)₃-C₁₂-ZnP)_n においてもおよそ同程度の集合体が確認できた。

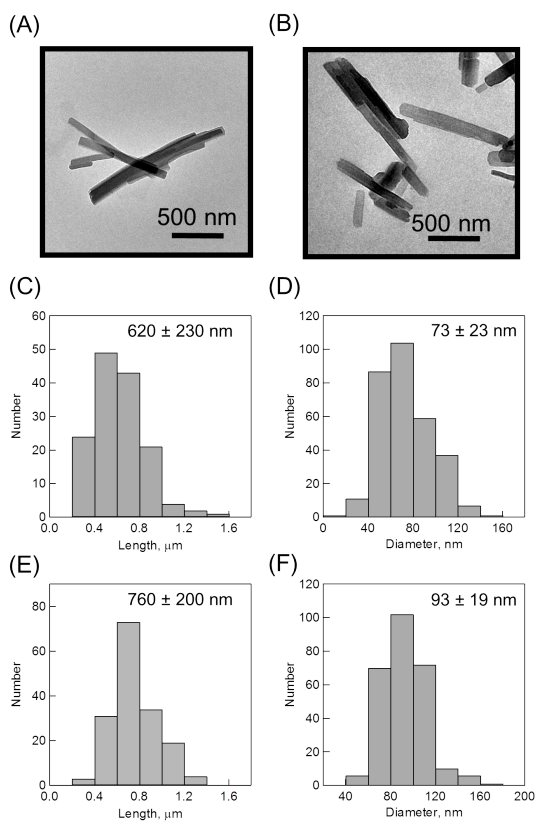
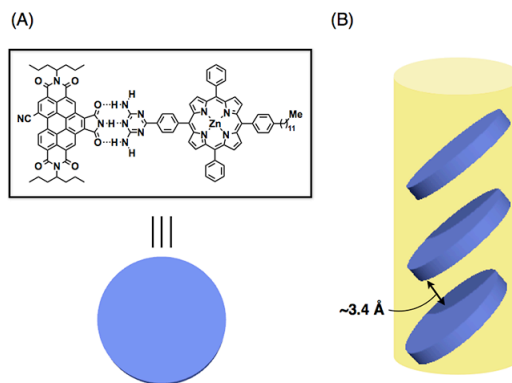


Fig. 4 (A) (H-Bp(Im)₃-CN-C₁₂-ZnP)_n の TEM 図 (B) (H-Bp(Im)₃-C₁₂-ZnP)_n の TEM 図 (C) (H-Bp(Im)₃-CN-C₁₂-ZnP)_n の長さ（長軸）及び (D) 直径（短軸）のサイズ分布 (E) (H-Bp(Im)₃-C₁₂-ZnP)_n 長さ（長軸）及び (F) 直径（短軸）のサイズ分布

これら分子集合体の内部構造について検討するために、粉末 X 線解析を行った。 $2\theta = 3.7$ 及び 3.4° に対応する脂肪族鎖および π スタックの集積構造が観測され、H-Bp(Im)₃-CN と C₁₂-ZnP の水素結合から構成される分子集積体が一次元方向に棒状構造体を形成していることが明らかとなった (Scheme 2)。



Scheme 2. H-Bp(Im)₃-CN 及び C₁₂-ZnP から構成される一次元分子集合体の予想図 (A) 三重水素結合によるドナー(D)-アクセプター(A)の集積構造 (B) D-A 集積体を基盤とした一次元集積構造

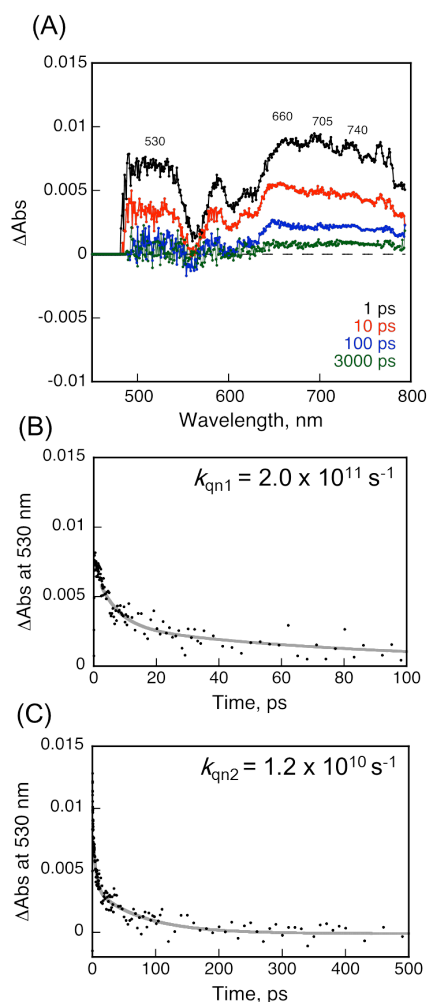


Fig. 5 (A) KBr ペレット内における (H-Bp(Im)₃-CN-C₁₂-ZnP)_n のフェムト秒過渡吸収スペクトル (B) 530 nm を観測波長とする減衰曲線 (0-100 ps) (C) 530 nm を観測波長とする減衰曲線 (0-500 ps) 励起波長 393 nm

コロネンイミド誘導体と亜鉛ポルフィリンの分子集合体 ($\text{H-Bp(Im)}_3\text{-CN-C}_{12}\text{-ZnP}$)_n における光励起後のダイナミクスの評価を行うため、フェムト秒過渡吸収測定を行った。KBr ペレット内に分散させた ($\text{H-Bp(Im)}_3\text{-CN-C}_{12}\text{-ZnP}$)_n を作製し、393 nm のレーザーパルス照射により過渡吸収測定を行った (Fig. 5)。光照射後 1 ps 後に 450–550 nm 及び 630–800 nm 付近にブロードな吸収体が観測された。参照化合物のスペクトルとの比較により $\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ の速度を超える消光が観測され、 $\text{C}_{12}\text{-ZnP}$ および $\text{H-Bp(Im)}_3\text{-CN}$ の一重項–一重項(S-S)消滅過程と帰属することができた。一方、($\text{H-Bp(Im)}_3\text{-CN-C}_{12}\text{-ZnP}$)_n 及び ($\text{C}_{12}\text{-ZnP}$)_n の二成分目の寿命を解析するとそれぞれ $1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 及び $3.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ となり、($\text{H-Bp(Im)}_3\text{-CN-C}_{12}\text{-ZnP}$)_n の方が ($\text{C}_{12}\text{-ZnP}$)_n より一桁程度消光の速度定数が大きいことから光誘起電子移動過程の寄与が示唆される結果となった。また、電荷分離の進行は電子スピン共鳴法からも明らかとなり、本系における超分子集合体は良好な光エネルギー変換過程を有することが明らかとなった。

最後に、本研究では新規超分子型光エネルギー変換材料の構築を目指し、ベンゾペリレン誘導体に着目した。その結果、ベンゾペリレン骨格に適切な電子吸引基を配置することにより電子アクセプター性の制御が可能であることを電気化学測定により明らかにした。次に、三重水素結合部位を有する H-Bp(Im)_3 に、電子ドナー性である亜鉛ポルフィリン $\text{C}_{12}\text{-ZnP}$ を導入して光電変換機能（光吸収・電荷分離・キャリア移動）が連続的に発現可能な D-A 型集合体の構築に成功した。時間分解分光評価により超高速光誘起電子移動の進行が明らかとなった。以上のように、本研究ではコロネンイミドを適切に誘導化することにより電子アクセプターとして発現させるだけでなく、良好な電荷分離機能を有する分子集合体の構築に成功した。

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 12 件)

1. “Photoinduced Processes of Supramolecular Nanoarrays Composed of Porphyrin and Benzo[ghi]perylene triimide Units through Triple Hydrogen Bonds with One-Dimensional Columnar Phases”, Hayato Sakai, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi and Taku Hasobe, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 613-624. 査読有
DOI: 10.1002/asia.20150136
2. “Control of Local Structures and Photophysical Properties of Zinc Porphyrin-Based Supramolecular Assemblies Structurally Organized by Regioselective Ligand Coordination”
Takao Sakuma, Hayato Sakai, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada and Taku Hasobe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5453-5463. 査読有
DOI: 10.1039/c5cp07110k
3. “Coronenetetraimide-Centered Cruciform Pentamers Containing Multiporphyrin Units: Synthesis and Sequential Photoinduced Energy and Electron Transfer Dynamics”,
T. Hasobe, K. Ida, H. Sakai, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13937-13947. 査読有
DOI: 10.1002/chem.201500766
4. “Near-Infrared Photoelectrochemical Conversion via Photoinduced Charge Separation in Supramolecular Complexes Anionic Phthalocyanines with $\text{Li}^+@C_{60}\cdot\text{Y}$ ”,
Kawashima, K. Ohkubo, V. M. Blas-Ferrando, H. Sakai, E. Font-Sanchis, J. Ortíz, F. Fernández-Lázaro, T. Hasobe, Á. Sastre-Santos, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7690-7697. 査読有
DOI: 10.1021/jp5123163
5. “Graphene Oxide- $\text{Li}^+@C_{60}$ Donor-Acceptor Composites for Photoenergy Conversion”,
M. Supur, Y. Kawashima, K. Ohkubo, H. Sakai, T. Hasobe, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15732-15738. 査読有
DOI: 10.1039/C5CP01403D
6. “Broadband Light Harvesting and Fast

Charge Separation in Ordered Self-Assemblies of Electron Donor-Acceptor-Functionalized Graphene Oxide Layers for Effective Solar Energy Conversion”,

M. Supur, Y. Kawashima, K. Mase, K. Ohkubo, T. Hasobe, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13488-13495. 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03303

[学会発表] (計 20 件)

1. 「有機低分子材料のナノ・メゾスケール構造体における励起状態ダイナミクス制御と応用」羽曾部 卓, 高分子学会 印刷・情報記録・表示研究会および光反応・電子用材料研究会, 東京理科大学 森戸記念館 第1フォーラム (東京都・新宿区), 2016年10月25日

2. 「 π 共役分子および集積体の励起状態制御と機能性有機-無機複合材料への展開」羽曾部 卓, 第49回 π 造形コロキウム, 大阪大学 (大阪府・吹田市), 2016年9月30日

3. “Photofunctional Supramolecular Architectures Composed of Porphyrin and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon”, Taku Hasobe, Ninth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing (China), 2016. 7. 3-8

4. 「 π 共役系分子集積体の励起状態ダイナミクス制御と機能発現」羽曾部 卓, 九州地区高分子若手研究会・夏の講演会, アルモニーサンク (福岡県・北九州), 2016年7月1日

5. “Synthesis and Photophysical Properties of Photofunctional Porphyrin Supramolecular Assemblies”, Taku Hasobe, Hayato Sakai, 229th The Electrochemical Society Meeting, San Diego (USA), 2016. 5. 29-2016. 6. 2

6. 「 π 電子集積構造の光機能化とエネルギー変換系への展開」羽曾部 卓, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市), 2016年3月24-27日

7. 「コロネンイミド誘導体の電子移動還元特性」

吉田 素生・酒井 隼人・大久保 敬・福住 俊一・羽曾部 卓, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺

市), 2016年3月24-27日

8. 「超分子集合体の階層構造制御と光エネルギー変換機能発現」羽曾部 卓, 第64回高分子討論会, 東北大学 川内キャンパス (宮城県・仙台市), 2015年9月15-17日

9. “Preparation and Photophysical Properties of Molecular Architectures Composed of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Porphyrin Derivatives”, Taku Hasobe, The 227th ECS Meeting, Chicago (USA), 2015. 5. 24-28

[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 :

取得年月日 :

国内外の別 :

6. 研究組織

(1)研究代表者

羽曾部 卓 (HASOBE, Taku)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 70418698

(3)連携研究者

酒井 隼人 (SAKAI, Hayato)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号 : 60708486