

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790002

研究課題名(和文)2種の超分子システムの融合による、新規人工光合成モデルの構築

研究課題名(英文) Marriage of two supramolecular systems toward a novel artificial photosynthetic system

研究代表者

石田 洋平 (Ishida, Yohei)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：00726713

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：当グループでは人工光捕集系の構築を目指し、表面に均一な負電荷を有する無機層状化合物である粘土鉱物(ホスト)と、カチオン性色素(ゲスト)からなる有機-無機複合体に着目してきた。粘土鉱物表面は光反応場として非常に興味深い。光合成の初期過程のようにエネルギー移動反応と、電子移動反応が段階的に進行する様な系の構築にはこれまで至っていない。そこで本研究では、人工光合成の初期モデルとして、エネルギードナー、エネルギーアクセプター(兼電子ドナー)、電子アクセプターを粘土上に共存させ、エネルギー移動反応と、電子移動反応が段階的に進行する系の構築を達成した。

研究成果の概要(英文)：To achieve the goal of energy transfer and subsequent electron transfer across three molecules, a phenomenon often utilized in artificial light harvesting systems, we have assembled a light absorber (that also serves as an energy donor), an energy acceptor (that also serves as an electron donor) and an electron acceptor on the surface of an anionic clay nanosheet. A positively charged water-soluble organic capsule was used to hold neutral light absorbers on the above surface. The excitation of 2-acetylanthracene in the three-component system resulted in energy transfer from 2-acetylanthracene to zinc porphyrin with 71% efficiency. Energy transfer was followed by electron transfer from the zinc porphyrin to the cationic bipyridinium derivative with 81% efficiency. Merging the concepts of supramolecular chemistry and surface chemistry we realized sequential energy and electron transfer between three hydrophobic molecules in water.

研究分野：光化学

キーワード：人工光合成 エネルギー移動 電子移動 超速分光 ポルフィリン 無機ナノシート 粘土

1. 研究開始当初の背景

光合成の初期過程では、光捕集系から励起エネルギー移動反応により励起エネルギーを光反応中心に集め、光反応中心において電子移動反応を行なっている。当グループでは人工光捕集系の構築を目指し、表面に均一な負電荷を有する無機層状化合物である粘土鉱物(ホスト)と、カチオン性色素(ゲスト)からなる有機-無機複合体に着目してきた。今までの検討により、粘土ナノシート上に共吸着した二種の色素間において、高効率なエネルギー移動反応が進行する事を報告している。また Ramamurthy(米 Miami 大)らとの共同研究により、カチオン性カプセル型分子に内包されたゲスト分子においても、粘土ナノシート上においてエネルギー移動反応が進行する事を見いだしている。

2. 研究の目的

この様に粘土鉱物表面は光反応場として非常に興味深いのが、光合成の初期過程のようにエネルギー移動反応と、電子移動反応が段階的に進行する様な系の構築にはこれまでに至っていない。そこで本研究では、人工光合成の初期モデルとして、エネルギードナー、エネルギーアクセプター(兼電子ドナー)、電子アクセプターを粘土上に共存させ、エネルギー移動反応と、電子移動反応が段階的に進行する系の構築を目指した。

3. 研究の方法

エネルギードナーとして 2-acetylanthracene (AA) を選択し、これをカチオン性カプセル型分子(OAm^{8+})に内包させた (AA@OAm_2^{16+})。 $^1\text{H-NMR}$ 、蛍光スペクトルより、AA が OAm_2^{16+} 内に導入された事を確認した。エネルギーアクセプター兼電子ドナーとして tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl) porphyrinatozinc (ZnTMPyP^{4+}) を、電子アクセプターとして 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium (DNPV^{2+}) を選択した。これらの溶液を粘土分散液に攪拌しながら加え、複合化を行った (guest Clay)。なおカプセル化状態を維持し、なおかつ末端のアミノ基のプロトン化を維持するため、全ての測定は pH 1 になるように溶液を調整した。複合体の分散液は十分透明であり、各種分光測定を容易に行なう事ができる。

4. 研究成果

AA@OAm_2^{16+} Clay (10% vs. CEC)、 ZnTMPyP^{4+} Clay (10% vs. CEC)、 AA@OAm_2^{16+} と ZnTMPyP^{4+} を粘土上に共吸着した試料 (AA@OAm_2^{16+} & ZnTMPyP^{4+} Clay, 両者ともに 10% vs. CEC) を 390 nm で励起したときの、蛍光スペクトルを Figure 3 に示す。 AA@OAm_2^{16+} - ZnTMPyP^{4+} Clay においては、エネルギードナーである AA@OAm_2^{16+} の蛍光は減少し、代わりに ZnTMPyP^{4+} の蛍光強度が増強した。これは AA@OAm_2^{16+} から

ZnTMPyP^{4+} へのエネルギー移動反応が進行したことを示している。図 1 の蛍光スペクトルの解析より、エネルギー移動効率および損失効率はそれぞれ 67%、5%であった。

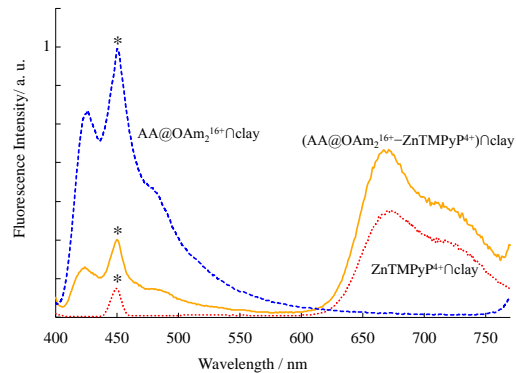


図 1. Fluorescence spectra of AA@OAm_2^{16+} clay (blue broken line), ZnTMPyP^{4+} clay (red dotted line) and $(\text{AA@OAm}_2^{16+}-\text{ZnTMPyP}^{4+})$ clay (solid yellow line). * denotes Raman scattering of incident light.

ZnTMPyP^{4+} - DNPV^{2+} 間の電子移動反応の進行を確認するため、 ZnTMPyP^{4+} と DNPV^{2+} を粘土ナノシートに共吸着させ、蛍光スペクトルを測定した(図 2, 励起波長 = 468 nm)。 DNPV^{2+} の吸着量を増大に伴い、 ZnTMPyP^{4+} の蛍光消光が確認された。Rehm-Weller 式から計算した ZnTMPyP^{4+} から DNPV^{2+} への電子移動はギブス自由エネルギー変化が負である事からも、この蛍光消光は ZnTMPyP^{4+} から DNPV^{2+} への電子移動に由来すると考えられる。また AA@OAm_2^{16+} - DNPV^{2+} 間においても同様の実験を行なった。本系では段階的なエネルギー移動反応と電子移動反応が目的なため、エネルギードナーである AA@OAm_2^{16+} から電子アクセプターである DNPV^{2+} への電子移動反応は抑制する必要がある。

AA@OAm_2^{16+} - DNPV^{2+} Clay においては、 DNPV^{2+} の添加量を増大しても、 AA@OAm_2^{16+} の蛍光はほとんど消光されなかった。また、 AA@OAm_2^{16+} の蛍光寿命も DNPV^{2+} の吸着量に関わらずおおそ一定であった(8.4 ns)ことから、 AA@OAm_2^{16+} から DNPV^{2+} への電子移動は進行していないと考えられる。これは AA がカプセル分子内に覆われている為、AA- DNPV^{2+} 間での衝突を抑制し、電子移動を抑制できたと考えられる。

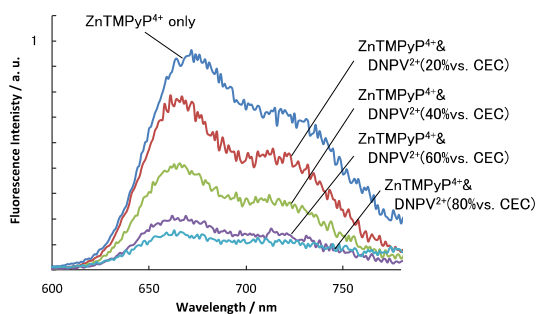


図2. Fluorescence spectra of ZnTMPyP⁴⁺ and DNPV²⁺ on the clay surfaces at various concentrations.

AA@OAm₂¹⁶⁺ (10% vs. CEC), ZnTMPyP⁴⁺ (10% vs. CEC), DNPV²⁺ (0~80% vs. CEC) を粘土ナノシート上に共吸着させ、390 nm 光を励起したときの蛍光スペクトルを図3に示す。AA@OAm₂¹⁶⁺の蛍光消光が観察されたが、上述のとおり、AA*@OAm□₂¹⁶⁺からDNPV²⁺への電子移動反応は抑制されているため、この消光はAA*@OAm₂¹⁶⁺からZnTMPyP⁴⁺へのエネルギー移動反応に由来するものと考えられる。一方ZnTMPyP⁴⁺においては、Figure 4同様、DNPV²⁺の吸着密度増加に伴い、蛍光消光が観測された。すなわちAA@OAm₂¹⁶⁺が共存する系においても、ZnTMPyP⁴⁺-DNPV²⁺間での電子移動反応が進行していることがわかる。以上の結果より、目的に掲げたエネルギー移動反応と、それに続く電子移動反応が進行していることが明らかとなった。ZnTMPyP⁴⁺の消光率を加味し、スペクトル解析より、□それぞれのDNPV²⁺吸着量におけるエネルギー移動効率と、損失効率を計算した。エネルギー移動効率は70%前後を維持し、損失効率は10%以下に抑えられた。また、ZnTMPyP⁴⁺の蛍光は最大で81%消光された。

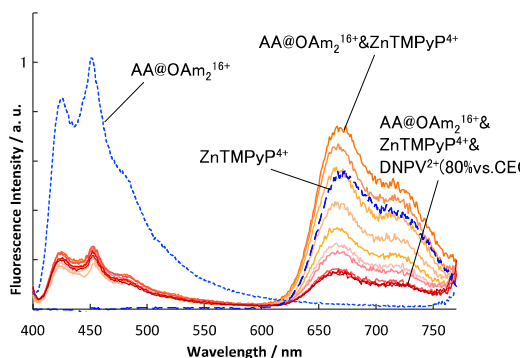


図3. Fluorescence spectra of AA@OAm₂¹⁶⁺ & ZnTMPyP⁴⁺ & DNPV²⁺ on clay surfaces.

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5件)

1. Tokieda, D.; Tsukamoto, T.; Ishida, Y.; Ichihara,

H.; Shimada, T.; Takagi, T. “Unique fluorescence behavior of dyes on the clay minerals surface: Surface Fixation Induced Emission (S-FIE)” *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, *339*, 67–79.

- Ishida, Y.; Ramasamy, E.; Shimada, T.; Ramamurthy, V.; Takagi, S. “Room Temperature Phosphorescence from a Guest Molecule Confined in Restrictive Space of an Organic–Inorganic Supramolecular Assembly” *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 959–963.
- Fujimura, T.; Ramasamy, E.; Ishida, Y.; Shimada, T.; Takagi, S.; Ramamurthy, V. “Supramolecular-Surface Photochemistry: Sequential Energy and Electron Transfer in a Three-component System Aligned on a Clay Nanosheet” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5404–5411.
- Ishida, Y. “Manipulation of Supramolecular 2D Assembly of Functional Dyes Toward Artificial Light- Harvesting Systems” *Pure Appl. Chem.* **2015**, *1*, 3–14. [受賞論文: 2014 IUPAC–SURVAY International prize for young chemist].
- Ishida, Y.; Shimada, T.; Takagi, S. ““Surface-Fixation Induced Emission” of Porphyrine Dye by a Complexation with Inorganic Nanosheets” *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20466–20471.

[学会発表](計9件)

- 石田洋平 “ナノ空間で誘起される発光増強現象”、第97春季年会(2017.3.16-19, 慶應義塾大学)、Reaxys シンポジウム
- 石田洋平、米澤 徹、Vaidhyathan Ramamurthy、高木慎介、「ナノ空間で誘起される発光増強現象」、第67回コロイドおよび界面化学討論会、北海道教育大学旭川校、2016年9月22-24日
- Ishida, Y. “Surface-Fixation Induced Emission of Dye Molecules on Inorganic Nanosheets for Efficient Photoenergy Conversion”、EMN 2D Materials Meeting、スペイン 2016年5月19–23日
- 石田洋平 “2次元分子集合構造の精密制御と高効率光化学反応系への展開”、日本化学会第96春季年会、京都、2016年3月24日 Ishida, Y. “Artificial light-harvesting system in 2D porphyrin assembly”、The International Conference on Small Science (ICSS 2015)、タイ プーケット 2015年11月4–7日
- Ishida, Y. “Manipulation of organic molecules on 2D inorganic materials toward efficient photo-energy conversion materials”、The 17th Hokkaido University – Seoul National University Joint Symposium、Hokkaido University、2014.11.27-29
- 石田洋平、高木慎介、米澤 徹、「可視光全域を有効利用可能な二次元超分子型人

- 工光捕集系」第 75 回応用物理学会秋季
学術講演会、北海道大学、2014 年 9 月
17-20 日
7. 石田洋平、高木慎介、米澤 徹「有機分子
の二次元配列構造を利用した人工光捕集
モデルの構築」、第 65 回コロイドおよび
界面化学討論会、2014 年 9 月 3-5 日
8. 石田洋平、高木慎介、米澤 徹、「2 種のポ
ルフィリン色素が共吸着した無機ナノシ
ート上における高効率な光エネルギー移動反
応」、日本化学会 北海道支部 2014 年夏季
研究発表会、苫小牧工業高等専門学校、2014
年 7 月 12 日
9. 石田洋平、米澤 徹、Vaidyanathan
Ramamurthy、高木慎介、「有機色素の二次
元配列構造を利用した光エネルギー移動
反応」、**ナノ学会第 12 回大会、京都大学
宇治キャンパス**、2014 年 5 月 22-24 日

〔図書〕(計 1 件)

石田洋平、高木慎介 “光化学の舞台としての
無機ナノシート”、“CSJ カレントレビュー第
25 号二次元物質の科学”、11 章“光化学の舞台
としてのナノシート”、化学同人 2017.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/limsa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田洋平 (Ishida Yohei)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：00726713

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者