

稲垣伸二

(株)豊田中央研究所 稲垣特別研究室 室長・シニアフェロー

有機シリカハイブリッド材料のナノ構造制御と機能創出

§1. 研究実施の概要

本研究では、有機シリカ材料の構造と機能の拡張・最適化を図り、高効率で安定な光エネルギー変換、分子認識、吸着・触媒システムを構築するための基盤技術確立を狙いとする。

昨年度(平成 18-21 年)までに、可視光吸収(>400 nm)とホール輸送(p 型)を中心とした機能性有機基を導入したメソポーラス有機シリカ(PMO)の合成、PMO 骨格を光捕集アンテナと電子ドナーとした有機系光触媒 (CO₂還元、H₂生成)の構築、そして p 型 PMO 薄膜を利用した光電変換素子の作製と基本動作の確認を行った。

本年度は、引き続き PMO の骨格有機基の拡張に取り組み、長波長可視光 (>500 nm)で動作可能な光触媒への応用が期待されるペリレンビスイミド、Ru 錯体、Ir 錯体を導入した PMO の合成と、高い光電変換特性が期待されるジエチルベンゾチアジアゾール(DTBT)、フタロシアニンを含む有機シラン前駆体の合成を行った。これらを通じ、多様な前駆体と PMO の合成に関するノウハウを蓄積した合成技術の確立を達成しつつある。有機系光触媒への応用については、PMO の構造制御・改良により、H₂ 生成触媒と O₂ 生成触媒の活性の大幅な向上を達成した(反応量子収率 H₂: 0.9%→4%, O₂: 1.4%→4.8%)。これにより、還元(H₂生成)と酸化(O₂生成)系を連結した犠牲試薬フリーの光触媒系の構築が可能になってきた。また、反応中心として、従来の単核金属錯体(Re, Ru)に加え多核金属錯体(Ru-Re5)や NAD(P)を還元可能な新規錯体[Ru(tpy)]の細孔内固定とエネルギー集約を確認し、新しい光触媒系の構築の可能性が示された。光電変換素子への応用については、p 型テトラフェニルピレン-PMO 薄膜の垂直貫通膜の作製を達成し、外部量子効率の最大が 6%(昨年度)から 20%へと大きく向上した。また、新規に合成した DTBT 前駆体(p 型)とフラーレン誘導体(n 型)との単純積層膜で、外部量子効率の最大が 32%となり、PMO 構造の形成により更なる効率向上が期待されている。理論計算では、有機シリカのホール移動度の予測に着手し、絶縁体のシリカの存在にもかかわらず、有機基間の高いホール移動が達成できる可能性が示された。光物性解析では、PMO 骨格中の有機基のエキシマー形成のダイナミクスをほぼ解明することができた。

§2. 研究実施体制

(1)「稲垣」グループ

① 研究分担グループ長： 稲垣 伸二 ((株)豊田中央研究所 稲垣特別研究室、室長)

② 研究項目

- ・有機シリカハイブリッド材料の合成と機能設計

(2)「嶋田」グループ

① 研究分担グループ長： 嶋田 豊司(奈良工業高等専門学校 物質化学工学科、教授)

② 研究項目

- ・新規有機シランの合成

(3)「宮坂」グループ

① 研究分担グループ長： 宮坂 博(大阪大学大学院 基礎工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・メソポーラス有機シリカ材料の励起移動ダイナミクス計測
- ・メソポーラス有機シリカ材料のマイクロ構造評価
- ・メソポーラス有機シリカ材料中ゲスト分子の運動ダイナミクス計測

(4)「石谷」グループ

① 研究分担グループ長： 石谷 治(東京工業大学大学院 理工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・多核金属錯体がメソポーラス有機シリカ材料に取り込まれる条件の探索
- ・光物性・光反応性の解明
- ・光触媒能の検証

§3. 研究実施内容

A. 有機シリカハイブリッドのナノ構造制御と機能創製 (稲垣グループ)

(1) **ナノ材料設計** 今年度は、太陽光有効利用を狙い、広帯域な可視光を利用可能かつ高機能性の有機シリカ材料設計を主に実施した。光電変換素子 **p** 型材料として高い機能が期待されるジチエニルベンゾチアジアゾール (DTBT) 架橋有機シラン前駆体 (図 A1a) を設計し、有機シリカ化した。そして、それを用いた光電変換素子が優れた特性を示すことを確認した ((3) ナノデバイス設計項)。また、長波長光を利用可能な **p** 型有機基としてフタロシアニン (Pc) に注目し、その可溶化・親水化のために 16 点をシリル化した新規な Pc 架橋有機シラン前駆体 (図 A1b) を設計した。そして、その有機シリカ化に成功した。更に、昨年度合成したフェニルピリジン (PPy) 架橋 PMO への Ru 錯体配位による可視光吸収化も実現した。一方、**n** 型特性を有するペリレンビスイミド (PBI) の自己組織化を利用して配向性 PBI-シリカ薄膜の作製に成功した。そして、作製薄膜が有機シリカとして最高レベルの導電性を発現することを確認した。また、以前合成した PBI-PMO に関して、プロセス改良により PBI 基が骨格内で π スタックした状態での PMO 化に初めて成功した。更に、優れた **p** 型材料であるポリチオフェンの側鎖を部分的にシリル化したポリマー型前駆体を初めて設計・合成した。今後これらの活用を検討する。PBI にポリオキシエチレン鎖を導入した機能性界面活性剤に関しては、PBI 集積体の基板への垂直配向化を検討している。なお、以前の成果であるピリジン架橋 PMO (論文 A-6)、メシチルメチルアクリジニウム架橋 PMO (論文 A-7)、PMO 機能化全般 (論文 A-8)、PMO 表面物性 (論文 A-9) アントラセン-シリカ単結晶 (論文 A-10) を論文化した。

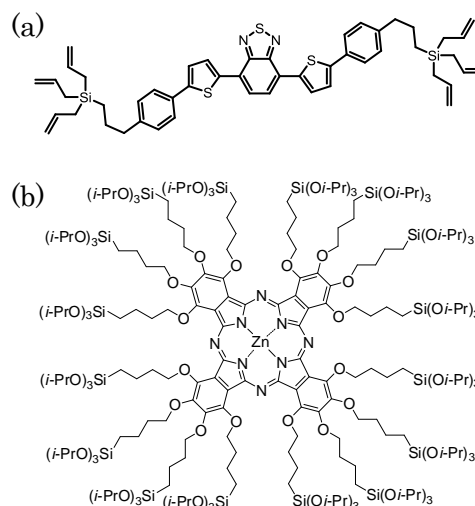


図 A1 設計した (a) DTBT 架橋有機シラン、(b) Pc 架橋有機シランの構造

(2) **新機能の創出** 今年度は、(1) 光触媒活性の向上、(2) 利用光の長波長化、(3) 酸化・還元反応場の両立、を重点実施した。(1) では、昨年度報告した H_2 生成光触媒 (Pt 担持アクリドン (Acd) 架橋 PMO) の活性が、Pt 担持時 or 光触媒反応中の規則メソ構造崩壊により低下していることを突き止めた。そして、テトラエトキシシラン (TEOS) 蒸気処理あるいは Acd 基 N 位のメチル化により骨格補強できることを見出し、それにより活性を約 4 倍 (反応量子収率 0.9%→4%) 向上させた。一方、昨年度報告した O_2 生成光触媒 (IrO₂ 担持 Ru 錯体固定 Acd-PMO) において細孔径拡張により反応量子収率を最大約 4.8% まで向上させた。(2) では、昨年度報告した TEOS 希釈ポルフィリン (Porph) 架橋 PMO を利用した光触媒反応系構築を検討した。メチルビオロゲン (MV)、Pt コロイド共存下、Zn 配位させた Porph-PMO への可視光照射により、Porph 基から

MV への電子移動と、現時点では微量ではあるが H_2 生成を確認した。また、今年度合成に成功した Ru 錯体架橋 PMO を用いて光触媒反応系の構築にも着手した。(3)では、還元反応場を Pt 担持 Acd-PMO、酸化反応場を WO_3 半導体粉末とする 2 段階励起系 (Z-scheme) の構築に着手した。一方、光触媒以外の新機能創出を狙い以前合成したビピリジン(BPy)固定ビフェニル(Bp)架橋 PMO が、新規な蛍光増感型金属イオンセンサとして機能することを確認した。なお、以前の成果である PMO 光捕集機能による光触媒反応増強 (論文 A-3) を論文化した。

(3) ナノデバイス設計 今年度は、(1)長波長可視光を有効利用できる p 型有機シリカの設計・活用、(2)理想的な p-n 接合界面の形成、を重点実施した。(1)では、ナノ材料設計チーム提案の DTBT 架橋有機シリカを p 型層、フラーレン誘導体(PCBM)を n 型層として p-n 積層型光電変換素子を試作した。その外部量子効率は最大 0.32、可視光域でも最大 0.20 となり、昨年度(最大 0.09)から大きく向上した。(2)では、高分子系界面活性剤を鋳型として昨年度検討のテトラフェニルピレン(TPPy)架橋有機シリカのメソ構造化を検討し、垂直方向にも連続した球状細孔構造の構築に成功した(図 A2a)。そして、その細孔に PCBM を導入した光電変換素子を作製し、外部量子効率の最大が昨年度の 6% から 20% へと大幅に向上したことと、構造形成による性能向上を有機シリカで初めて実証した(図 A2b)。

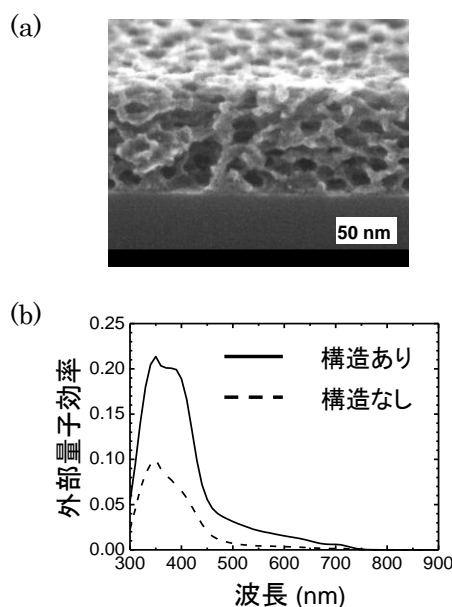


図 A2 メソ構造化した TPPy 架橋有機シリカ薄膜の構造 (断面 SEM) とそれを p 型層とした光電変換素子の性能

(4) 計算設計および光物性解析 今年度は、有機シリカのホール移動度の理論的予測に着手すると共に、PMO 中の架橋有機基の励起ダイナミクス解析を実施した。前者では、マーカスの理論と量子化学計算を組み合わせる手順を、有機分子が一次元積層したモデル系に適用した。そして、移動度の支配的因子、移動度向上につながる分子設計指針を明らかにした。計算結果は、シリカ骨格に固定された架橋有機基が高いホール移動度を示す可能性を示唆した。後者では、PMO 中の Bp 基、フェニル (Ph) 基の光励起緩和過程を時間分解分光法により解析した。そして、Bp-PMO では迅速に 3 種の安定なエキシマーを形成 (論文 A-5)、Ph-PMO ではエキシトン状態が拡散しシリカカラーセンタあるいはエキシマーサイトにトラップ (論文 A-11)、といったユニークな光励起緩和過程モデルを提案した。また、Ph-PMO モデルは時間依存密度汎関数理論を用いて Ph 基励起状態を理論計算した結果とも整合した。なお、以前の成果である有機シリカ化合物における Si-C 結合強度の理論計算 (論文 A-4) を論文化した。

B. 有機シリカハイブリッドの新展開(嶋田グループ)

今年度は、多点認識型アリルシランビルディングブロック(MMBAS)の合成を検討した。昨年度までに合成に成功したアリルシランビルディングブロック(MBAS)から誘導したアリルシランゾルゲル前駆体(Scheme 1)を用いるゾルゲル重合反応によって得られるPMOでは、分子間をつなぐシロキサン結合の数の少なから細孔壁が不安定で界面活性剤除去後に細孔が保持できない問題が生じた。そこで目的の有機基を安定に細孔壁に組み込むためベンゼン環1個に対して2または6個のトリアリルシリル基を有するMMBASの合成をScheme 2のように行い達成した。

1,3,5-トリヨードベンゼンから2段階で sp^2

炭素でアリルシリル基2個と結合する化合物2を、また sp^3 炭素-ケイ素結合をもつ3

の合成を達成した。一方、トリヨードベンゼン

に比べ安価な1,3,5-トリブロモベンゼン

を出発物質として用いる低コスト合成にも

成功し5および6の合成も達成した。これら

の化合物の合成は、アルキルリチウム

およびグリニャール試薬を用いる従来の

金属置換反応では達成できなかったのに

対し、マグネシウムアート錯体を用いた反

応により達成出来たことは応用面から意

義深い。さらに、5の臭素原子からアルデヒド基への変換も問題なく進行し得られたアルデヒド体

を用いて、Scheme 3のように多点認識型ポルフィリンゾルゲル前駆体合成を達成した。得られたポ

ルフィリンゾルゲル前駆体は、ポルフィリン1分子に対してトリアリルシリル基が8個結合している構

造をもち、ポルフィリンを組み込んだ安

定な細孔壁を有するPMO合成に寄与

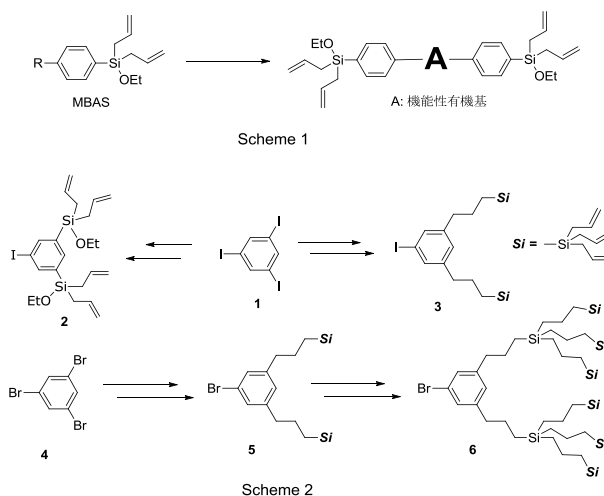
できると期待できる。このように、今年度

新規に合成に成功した多点認識型アリ

ルシランビルディングブロック

(MMBAS) 2, 3, 5, 6は、ポルフィリン

のみならず、種々の安定細孔壁を持つPMO合成の鍵となる。



Scheme 3 shows the synthesis of a porphyrin-based MMBAS derivative. It starts with a porphyrin core substituted with an aldehyde group and a methyl group. The reaction conditions are 1) $\text{BF}_3(\text{OEt})_2$, 2) DDO, in dist. CHCl_3 . The product is a porphyrin core substituted with two allylsilyl groups and a methyl group. The structure of the allylsilyl group is shown in a box: $\text{R} = \text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(CH}_3\text{)(allyl)}_2\text{-}$.

C. 有機シリカハイブリッドの時空間分解光物性解析(宮坂グループ)

構造制御された有機シリカハイブリッド等のナノメートルスケールの構造評価法の開拓、及びその光物性解析を目的とし引き続き研究を展開した。今年度は、PMO骨格中において、高効率エネルギー伝達系を目指すために、有機基としてビフェニル基を骨格に有するPMO固体フィルムの光励起後のダイナミクスを、ナノ〜フェムト秒時間分解分光計測により明らかにしてきた。その結

果、励起光強度に依存して、エキシマー形成速度が異なることを明らかにした。励起光強度が弱い場合には、結晶系と同様に構造の緩和を伴いながら段階的にエキシマー形成を行っていくことがわかった。一方、励起光強度が強い場合では、迅速なエキシマー形成が得られた。これは、一つの励起ビフェニル基に隣接するビフェニル基も同時励起されるためにビフェニル基の構造緩和(ねじれ型から平面型へ変化)が迅速に起こることが原因であると解釈される。加えて、平面型に近いビフェニル基の存在が明らかになり、この状態の緩和速度は励起光強度の増大につれて速くなる結果を得た。つまり、これまでに不明だった迅速な緩和過程は、励起状態の衝突によるエネルギー消滅過程に由来することが定量的な解析からも支持できた。

また、PMO 細孔中のゲスト分子の運動性を支配する因子の解明を目指し、種々の官能基を付加させたペリレンジイミド(PDI)誘導体の細孔中での運動を顕微分光法により単一分子レベルで追跡した。極性の高いシリカ骨格と強く相互作用する官能基を有する PDI と、疎水基を有する PDI ではその拡散速度に明瞭な違いが現れた。

D. 有機シリカハイブリットおよびその金属錯体複合体の光触媒特性(石谷グループ)

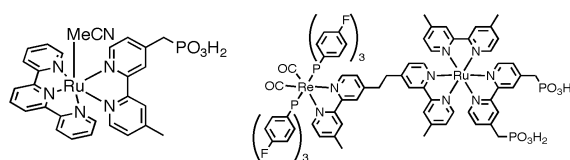
前年度からの継続研究として、Ru(II)錯体と Re(I)5 核錯体を連結した超分子金属錯体([Ru-Re5])の合成と、その光捕集能について詳細な検討を行った。[Ru-Re5]分子中の Re オリゴマー部位が吸収した光を約 80 %の効率で Ru 部位に集約できることを見だし、各構成部位から Ru 部位へのエネルギー移動速度を全て見積もることに成功した。さらに、[Ru-Re5]とビフェニレン PMO (Bp-PMO)との複合体の合成法を確立し、この複体内で高効率な光エネルギー捕集が2段階で進行することを見いだした。これは光合成における光捕集系の有力なモデルと言える。

前年度の研究において、金属錯体の配位子末端にフォスホン酸基(-PO₃H₂)を導入することで、簡便な手法で金属錯体を PMO 細孔へ強固に固定化する手法を確立し、本手法で作成した複合体が高い光エネルギー捕集能を有することを見いだしている。そこで本年度は、この光捕集特性の詳細な検討、および金属錯体と PMO の種類の拡張を行うことで、可視領域の光捕集能を有する PMO とのハイブリッドの構築に成功した。さらに、この系に超分子錯体光触媒を組み込むことで、二酸化炭素光還元能を有するハイブリッドの構築にも成功した。

具体的には、(1) フォスホン酸基を有する Ru(II)錯体と Bp-PMO との複合体は、約 470 個のビフェニレン(Bp)部位が吸収した光エネルギーを細孔内の Ru(II)錯体にエネルギー集約することを明らかにした。さらに、Bp 基および Ru(II)錯体の励起寿命を詳細に観測することで、複合体中における光エネルギー移動メカニズムについて詳細な解析を行った。(2) 補酵素 NAD(P)の還元を駆動する光触媒である [Ru(II)(tpy)(bpy)(MeCN)]²⁺錯体にフォスホン酸基を導入し、Bp-PMO と複合化することに成功した。また、Bp-PMO 細孔に固定化されたこの Ru(II)錯体が、Bp 基からの発光を消光することを見いだした。(3) これまでの検討で用いてきた Bp-PMO は紫外光しか吸収できない。この点を克服するため、PMO 骨格中の有機官能基としてアクリドンを有する PMO (Acd-PMO)と Ru(II)錯体との複合化を行った。この手法により可視光を捕集、集約することが可能な金属錯体-PMO ハイブリッドの合成に成功した。この複合体では、200 個以上の Acd 部

位が吸収した光が細孔内に存在する 1 分子の Ru(II)錯体にエネルギー集約される。(4) 溶液中で良好な CO₂ 還元特性を示すルテニウムとレニウムからなる超分子錯体にフォスホン酸基を導入した新規複核錯体(Ru-Re)の合成と Acd-PMO との複合化(Ru-Re/Acd-PMO)を行った。CO₂ および還元剤存在下で Ru-Re/Acd-PMO 複合体に 405 nm の可視光を照射したところ、CO₂ の還元反応に伴う触媒的な CO の生成が確認された。

現在、この光触媒反応系の最適化を行い、可視光を集約し高効率に CO₂ を還元するハイブリッドに加え、NAD(P)光還元を駆動する新規ハイブリッドの合成を目指して研究を進めている。



[Ru(II)(tpy)(bpy)(MeCN)]²⁺

Ru-Re

本年度に合成を行ったフォスホン酸基を有する金属錯体光触媒

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

A. 稲垣グループ

- A-1: N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani and S. Inagaki, "Tetraphenylpyrene-Bridged Periodic Mesostructured Organosilica Films with Efficient Visible-Light Emission", *Chem. Mater.*, 22 (2010), 2548-2554. (DOI: 10.1021/cm9034787)
- A-2: Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, "Transparent and visible-light harvesting acridone-bridged mesostructured organosilica film", *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 4399-4403. (DOI: 10.1039/c0jm00275e)
- A-3: H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani and S. Inagaki, "Enhanced Photocatalysis of Rhenium(I) Complex by Light-Harvesting Periodic Mesoporous Organosilica", *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 4554-4559. (DOI: 10.1021/ic1000914)
- A-4: S. Shirai, Y. Goto, N. Mizoshita, M. Ohashi, T. Tani, T. Shimada, S. Hyodo and S. Inagaki, "Theoretical Studies on Si-C Bond Cleavage in Organosilane Precursors during Polycondensation to Organosilica Hybrids", *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 6047-6054. (DOI: 10.1021/jp101242g)
- A-5: K. Yamanaka, T. Okada, Y. Goto, T. Tani and S. Inagaki, "Dynamics in the excited electronic state of periodic mesoporous biphenylene-silica studied by time-resolved diffuse reflectance and fluorescence spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 11688-11696. (DOI: 10.1039/c004255b)

- A-6: M. Waki, N. Mizoshita, T. Ohsuna, T. Tani and S. Inagaki, "Crystal-like periodic mesoporous organosilica bearing pyridine units within the framework", *Chem. Commun.*, 46 (2010) 8163-8165. (DOI: 10.1039/c0cc01944e)
- A-7: N. Mizoshita, K. Yamanaka, T. Shimada, T. Tani and S. Inagaki, "Mesoporous organosilica with a 9-mesityl-10-methylacridinium bridging unit: photoinduced charge separation in the organosilica framework", *Chem. Commun.*, 46 (2010) 9235-9237. (DOI: 10.1039/c0cc03354e)
- A-8: N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, "Syntheses, properties and applications of periodic mesoporous organosilicas prepared from bridged organosilane precursors", *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 789-800. (DOI: 10.1039/c0cs00010h)
- A-9: B. Camarota, Y. Goto, S. Inagaki and B. Onida, "Basic Sites on Periodic Mesoporous Organosilicas Investigated by XPS and in Situ FTIR of Adsorbed Pyrrole", *Langmuir*, 27 (2011) 1181-1185. (DOI: 10.1021/la103814w)
- A-10: Y. Goto, T. Ohsuna, N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, "Synthesis of single crystalline anthracene-silica hybrid and its structural and optical properties", *Solid State Sci.*, 13 (2011) 729-735. (DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.003)
- A-11: T. Okada, K. Yamanaka, Y. Hirose, Y. Goto, T. Tani and S. Inagaki, "Fluorescence studies on phenylene moieties embedded in a framework of periodic mesoporous organosilica", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 7961-7967. (DOI: 10.1039/c0cp02714f)

B. 嶋田グループ

- B-1: N. Tanaka, N. Mizoshita, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, Y. R. Jorapur, T. Shimada, "Synthesis of a spirobifluorene-bridged allylsilane precursor for periodic mesoporous organosilica", *Chem. Commun.*, 47 (2011) 5025-5027. (DOI: 10.1039/c0cc05823h)

C. 宮坂グループ

- C-1: T. Katayama, Y. Ishibashi, Y. Morii, C. Ley, J. Brazard, F. Lacombe, P. Plaza, M. M. Martin and H. Miyasaka, "Ultrafast delocalization of cationic states in poly(N-vinylcarbazole) solid leading to carrier generation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 4560-4563. (DOI: 10.1039/C0AN00650E)
- C-2: Y. Nagasawa, K. Fujita, T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, T. Takabe, S. Nagao and S. Hirota, "Coherent dynamics and ultrafast excited state relaxation of blue copper protein: plastocyanin", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010)

6067-6075. (DOI: 10.1039/B926518J)

- C-3: A. Mallick, T. Katayama, Y. Ishibashi, M. Yasuda and H. Miyasaka “Norharmane: Old yet highly selective dual channel ratiometric fluoride and hydrogen sulfate ion sensor”, *Analyst*, 136 (2011) 275-277. (DOI: 10.1039/C0AN00650E)
- C-4: K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie and H. Miyasaka, “Cyclization and two-photon cycloreversion by near IR femtosecond laser pulse at 1.28 μm ”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 2621-2625. (DOI: 10.1021/ja108992t)
- C-5: Y. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie and H. Miyasaka, “Cyclization Reaction Dynamics of a Photochromic Diarylethene Derivative as Revealed by Femtosecond to Microsecond Time-resolved Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 4265-4272. (DOI: 10.1021/jp112370a)

D. 石谷グループ

- D-1: Y. Yamamoto, Y. Tamaki, T. Yui, K. Koike, O. Ishitani, “New Light-Harvesting Molecular Systems Constructed with a Ru(II) Complex and a Linear-shaped Re(I) Oligomer”, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11743-11752. (DOI: 10.1021/ja104601b)

(4-2) 知財出願

①平成22年度特許出願件数(国内 2件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 14件)