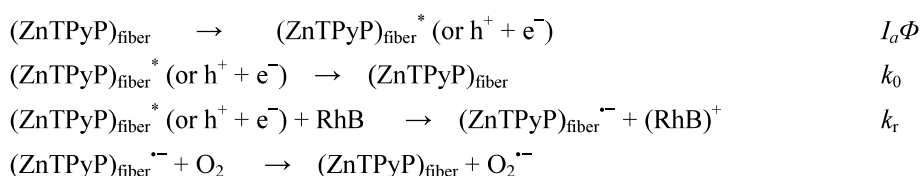


学位論文要旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	界面活性剤アシスト法により合成したポルフィリンファイバーの形成機構とその光触媒作用に関する研究 (Studies on Porphyrin Fibers Synthesized by Surfactant-Assisted Method: Formation Mechanism and Photocatalytic Activity)
氏名 (Name)	田代 啓悟
<p>超分子化合物は、複数の分子が水素結合、クーロン力、π-π 相互作用、配位結合などの非共有結合性相互作用を介して集合した分子であり、分子配置、形状、サイズを変化させることで様々な性質を示すことが知られている。近年、光学材料や電子材料への応用を目指し、電子の動きを制限できる一次元(1D)構造を持つ超分子化合物の作製が盛んに行われている。そのなかで、電子の状態が大きく影響する光触媒の分野にはあまり焦点が当てられていない。光触媒とは、光反応を引き起こす物質の中で、反応前後で自身は変化しない物質であり、それらの多くは光誘起による酸化還元反応を起こす。本多-藤嶋効果が報告されて以来、次々と光触媒が開発され、現在まで有機汚染物質の分解、水分解、二酸化炭素の還元、太陽電池など様々な分野への応用のために、研究がなされてきた。近年では、電子を 1 方向に輸送可能であるとされている 1D 構造体を光触媒に応用する研究がなされている。これらの中で、ソフトマテリアルを用いて構築された 1D 構造体を光触媒へと応用したとする報告がいくつか存在するが、未だその研究は無機半導体と比べると著しく少ない。我々が無償で得ることのできる太陽光を光源とすることを目標としている光触媒の研究では、可視光を効率よく吸収できる材料が求められる。</p> <p>色素分子は、分子内に π 共役系を有しており、効率的に可視光を吸収することが可能である。なかでも、4 つのピロール環が縮環した構造を有しているポルフィリン色素は、可視領域に特徴的な吸収帯を持ち、効率よく可視光を吸収することができる。さらに、ポルフィリン色素は、π-π 相互作用および配位結合の双方を介して超分子化合物を作製することが可能である。これらの背景より、本研究ではポルフィリン色素 1D 構造体光触媒を作製し、構造と活性の関係を明らかにすることを目的とした。ポルフィリン化合物として、5,10,15,20-テトラキス(4-ピリジル)ポルフィリン亜鉛(II)(ZnTPyP)を選択し、界面活性剤を用いたテンプレート法により、ZnTPyP ファイバーを作製し、その形成機構について調査したうえで、光触媒作用について反応速度論解析を行った。</p> <p>第二章では、ZnTPyP ファイバーの成長に影響を及ぼす因子について調査した。ZnTPyP がファイバーを形成するためには、界面活性剤水溶液中で一度 ZnTPyP がモノマーの状態安定化される必要があり、エイジング過程でファイバーへと成長していくことがわかった。ZnTPyP モノマーの安定化の際には、ZnTPyP がクロロホルムなどの良溶媒によって溶媒和されていなければならない、良溶媒の蒸発によるミセルの安定度の低下によってファイバーへと成長していくとの知見が得られた。テンプレートとなる界面活性剤がファイバー形成に与える影響は大きく、疎水性の ZnTPyP を水溶液に可溶化する能力は界面活性剤中のアルキル鎖の炭素数が多くなるほど高くなることを示した。一方で、界面活性剤自身の水への溶解度も ZnTPyP の可溶化力に影響したため、可溶化力と界面活性剤の水溶性を考慮した界面活性剤の選択が必要であることを示した。また、界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度以上の場合に ZnTPyP は水溶液中に安定に存在することが可能であり、ZnTPyP に対する界面活性剤のモル比が大きくなるにつれファイバー長が長くなることを明らかにした。</p>	

第三章では、ZnTPyP ファイバーがどのような相互作用を介して形成されているかについて調査した。ZnTPyP と構造が類似したポルフィリン化合物に対して、同様の界面活性剤アシスト法の操作を行い、得られた自己集合体の形状を比較した結果、ZnTPyP ファイバーは中心の亜鉛原子と他の ZnTPyP 分子中のピリジル基の窒素原子間で形成される配位結合を介して生成すると考えられた。また、ZnTPyP がファイバーを形成した際に見られる Soret 帯の分裂は、ZnTPyP 分子間での励起子カップリングに起因すると示唆される。さらに、蛍光寿命の測定の結果、ZnTPyP 分子間でのエネルギー移動が起こることが示された。

第四章では、作製した ZnTPyP ファイバーの光触媒作用について調査し、速度論解析を行った。ZnTPyP ファイバーの光触媒活性はローダミン B(RhB)の分解により評価した。RhB は ZnTPyP ファイバー中で光生成した h^+ により分解され、励起電子は酸素を還元することで消費されていることがわかった。様々な条件下で、ZnTPyP ファイバーの光触媒活性を評価した結果、ZnTPyP ファイバーによる RhB 分解機構は以下の 4 つの素反応により構成されることを明らかにした。



RhB 光触媒分解反応の反応速度論的解析を行った結果、RhB 分解の初期反応速度式は、以下のようになった。

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{RhB}]}{dt} &= \frac{2.303k_r \text{Abs}_{\text{fiber}} I_0 \Phi}{k_0} [\text{RhB}] \\ &= \frac{2.303k_r B I_0 \Phi}{k_0} [\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}} [\text{RhB}] \end{aligned}$$

ここで B は比例定数である。得られた速度式は、ルテニウム錯体光触媒のような一般的な均一系の光触媒反応で得られるものと同様の形の速度式であったことから、ZnTPyP ファイバーが均一系の光触媒として機能することを証明することができた。ZnTPyP の光触媒活性は、ファイバーが形成することにより向上し、活性の向上は階層的な ZnTPyP 分子間で起こる π - π 相互作用による電子の非局在化に起因すると考えられる。また、RhB の光触媒分解活性は、電子の非局在化の程度と ZnTPyP ファイバーの光吸収効率の兼ね合いによって決定され、本研究で作製した ZnTPyP ファイバーでは、1~2 μm の長さを持つファイバーが最も高い活性を示すことを明らかにした。

以上より、本論文で得られた知見は色素分子のようなソフトマテリアルの 1D 構造体が光触媒として応用可能であることを示した。本研究で示した結果により、今後の超分子化合物の光触媒への応用がさらに進展することが期待できる。

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	田代 啓悟
審 査 委 員	主 査： 山崎 鈴子
	副 査： 川俣 純
	副 査： 村藤 俊宏
	副 査： 本多 謙介
	副 査： 安達 健太
論 文 題 目	界面活性剤アシスト法により合成したポルフィリンファイバーの形成機構とその光触媒作用に関する研究(Studies on Porphyrin Fibers Synthesized by Surfactant-Assisted Method: Formation Mechanism and Photocatalytic Activity)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>弱い相互作用によって形成される分子集合体では、協同的な作用により、個々の分子にはない新しい機能の発現が期待されており、近年、光学材料や電子材料への応用を目指して、活発に研究が行われている。本研究では、5,10,15,20-テトラキス(4-ピリジル)ポルフィリン亜鉛(II)(ZnTPyP)を用いて、界面活性剤を用いたテンプレート法により ZnTPyP ファイバーを作製して、その形成機構を解明し、光触媒作用について反応速度論解析を行っている。ファイバー形成機構に関しては、まず使用する界面活性剤のアルキル鎖の炭素数(12~18)とそれぞれの濃度を変化させて、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)の場合に最も細長いファイバーが形成できることを見出し、濃度比($\gamma = [\text{CTAB}]/[\text{ZnTPyP}]$)、温度、時間を系統的に変化させながら紫外・可視吸収スペクトルや透過型電子顕微鏡観察を行っている。その結果、ZnTPyP がクロロホルムなどの良溶媒によって溶媒和された状態で CTAB ミセルによって安定化され、その後、クロロホルムの蒸発によりミセルの安定性が低下し、10 日間の静置の間にファイバーへと成長する過程を明らかにした。ファイバー形成時には、ZnTPyP 分子の Soret 帯吸収が 2 つに分裂することを見出し、二量体モデルを用いた量子化学計算や、ファイバーとモノマーの蛍光寿命測定の結果から、Soret 帯の分裂が励起子相互作用に由来すると述べている。さらに、得られたファイバーを様々な有機溶媒に添加してミセルを崩壊させると、ファイバーが消失し、ZnTPyP 本来の 1 本の Soret 帯吸収に戻ることから、ファイバー形状の維持には CTAB の存在が不可欠であることを明らかにした。</p> <p>また、ZnTPyP と構造が類似した 3 種のポルフィリン化合物、5,10,15,20-テトラキス(4-ピリジル)ポルフィリン(TPyP)、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)(ZnTPP)、5,10,15,20-テトラキス(1-メチル-ピリジニウム-4-イル)ポルフィリン亜鉛(II)(ZnTMPyP)を用いて、ZnTPyP と同様の操作を行い、得られた自己集合体の形状を比</p>	

(別紙様式第 10 号)

較した結果、いずれの場合もファイバー形成は認められなかった。しかし、ZnTPP に、2 座配位子として作用するピラジンや 4,4'-ビピリジンを加えて ZnTPyP と同様の操作を行うと、ファイバーの形成が認められた。したがって、ZnTPyP の亜鉛原子と他の ZnTPyP 分子中のピリジル基の窒素原子間での配位結合を介してファイバーが形成すると結論付けている。

作製した ZnTPyP ファイバーは、可視光照射下でローダミン B(RhB)を分解する光触媒として作用し、平均長が 1.0~2.0 μm のファイバーが最大活性を示すことを明らかにしている。さらに、窒素雰囲気下と比較して酸素共存下では RhB の分解が促進されることを見出し、溶存酸素濃度を一定に保ちながら、様々な反応条件で速度論的研究を実施し、初期反応速度 (RhB の初期分解速度) が、RhB 濃度や照射光強度に関して 1 次、さらに、ファイバー形成のために添加した ZnTPyP モノマー濃度に関しても 1 次となる速度式を得ている。これらの速度式に基づいて、ZnTPyP ファイバーが光を吸収して生じた励起状態種が熱的失活もしくは RhB を酸化し、還元された ZnTPyP ファイバーは酸素分子に電子を与えて元の基底状態に戻るとする反応機構を提案し、励起状態種に定常状態近似を用いて導出した反応速度式が実験で得られた速度式と一致することを証明した。このことは、ZnTPyP ファイバー上での RhB の分解反応が、トリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II)錯イオンのような均一系光触媒と同様な反応機構で進行していることを意味する。ポルフィリン化合物を用いたファイバー形成は、様々な手法を用いて報告されており、有機物の分解に対する光触媒としての可能性を示唆する現象論的な報告はあるが、本研究のように、系統的な実験によりファイバー形成機構を解明し、その光触媒作用を反応速度論的に明らかにした研究は存在しない。以上のように、本研究には、新規性、独創性があり、有機分子集合体を可視光応答型光触媒として開発するための有用な知見が含まれている。

公聴会における主な質問内容は、ファイバー内での結合状態、ファイバー形成の駆動力、ファイバー形成におけるポルフィリン化合物の利点などに関するものであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性に優れ、博士 (理学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 1 編)。

- 1) Keigo Tashiro, Suzuko Yamazaki, Photocatalysis of ZnTPyP Fibers Fabricated by Surfactant-Assisted Method: Effect of Surfactant and Kinetic Studies, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 580, 123741 (doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123741).