

博士論文

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)

令和2年 3月

田代 啓悟

山口大学大学院創成科学研究科

# 目次

第一章 序論.....	1
1.1. 研究背景.....	1
1.2. 参考文献.....	9
第二章 ファイバー成長に影響を及ぼす因子.....	23
2.1. 緒言.....	23
2.2. 実験操作.....	24
2.2.1. 試薬.....	24
2.2.2. ZnTPyP 可溶化における界面活性剤のアルキル鎖長の影響調査.....	24
2.2.3. ZnTPyP ファイバーの作製.....	25
2.2.4. キャラクターゼーション.....	25
2.3. 結果・考察.....	26
2.3.1. ZnTPyP モノマーのモル吸光係数.....	26
2.3.2. 界面活性剤のアルキル鎖長の影響.....	26
2.3.3. CTAB 濃度の影響.....	29
2.3.4. 攪拌時の温度およびエイジング温度の影響.....	38
2.4. まとめ.....	41
2.5. 参考文献.....	42

<b>第三章 ZnTPyP ファイバー中で働く相互作用.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. 緒言.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2. 実験操作.....</b>	<b>46</b>
3.2.1. 試薬.....	46
3.2.2. ZnTMPyP の合成.....	46
3.2.3. 界面活性剤アシスト法によるポルフィリン誘導体の自己集合体の 作製.....	47
3.2.4. ZnTPP に対する 2 座配位子の添加.....	47
3.2.5. キャラクターゼーション.....	47
3.2.6. 量子化学計算.....	48
3.2.7. 蛍光寿命測定.....	48
<b>3.3. 結果・考察.....</b>	<b>49</b>
3.3.1. ZnTPyP ファイバー形成時に働く相互作用の決定.....	49
3.3.2. ZnTPyP ファイバーの光吸収特性.....	54
<b>3.4. まとめ.....</b>	<b>61</b>
<b>3.5. 参考文献.....</b>	<b>62</b>

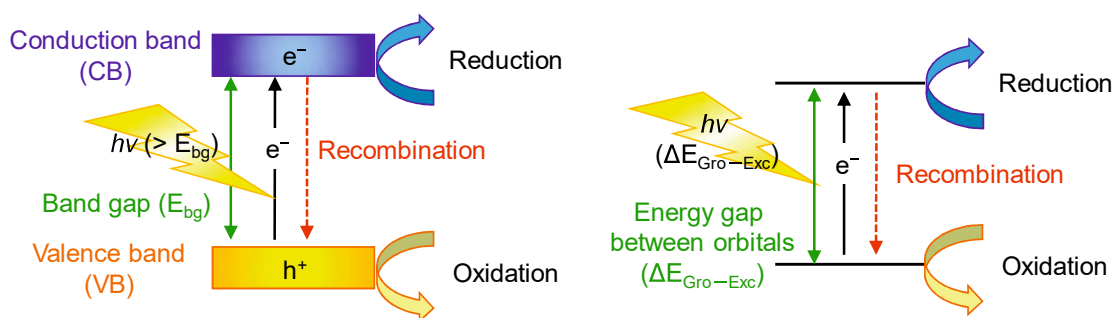
<b>第四章 ZnTPyP ファイバーによるローダミン B の可視光光触媒</b>	
<b>分解の速度論的解析.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1. 緒言.....</b>	<b>66</b>
<b>4.2. 実験操作.....</b>	<b>68</b>
4.2.1. 試薬.....	68
4.2.2. ZnTPyP ファイバーの作製.....	68
4.2.3. ZnTPyP ファイバーの光触媒反応機構の調査.....	68
4.2.4. ヒドロキシラジカルの検出.....	69
4.2.5. 速度論的解析.....	70
<b>4.3. 結果・考察.....</b>	<b>71</b>
4.3.1. ZnTPyP ファイバーの光触媒としての機能性の有無.....	71
4.3.2. ZnTPyP ファイバーの形状が光触媒活性に与える影響.....	72
4.3.3. RhB の光触媒分解機構.....	73
4.3.4. 速度論的解析.....	77
<b>4.4. まとめ.....</b>	<b>83</b>
<b>2.5. 参考文献.....</b>	<b>85</b>
<b>第五章 結論.....</b>	<b>91</b>
<b>謝辞.....</b>	<b>94</b>



## 第一章 緒言

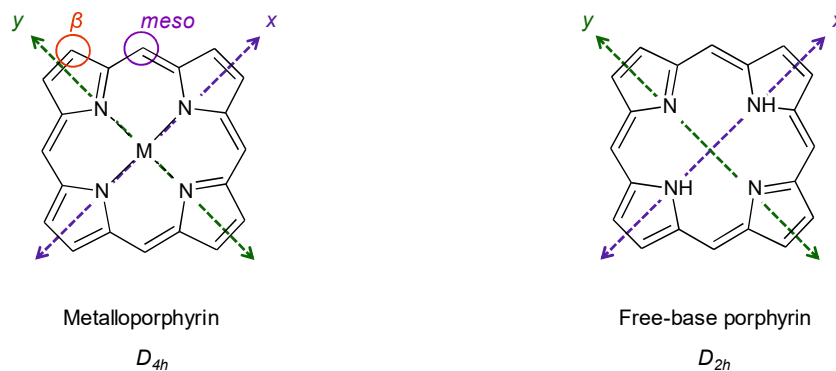
### 1.1. 研究背景

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。1972年に Honda らが酸化チタンの電極への光照射により、水から酸素と水素が発生する現象(本多-藤嶋効果)を報告した<sup>[1]</sup>。それ以降、光触媒が次々と開発され、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研究がなされてきた<sup>[1-41]</sup>。Figure 1-1 に示すように光触媒に光が照射されたとき、電子が励起し、正孔( $h^+$ )と励起電子が生じる。生じた  $h^+$  と励起電子はそれぞれ酸化反応、還元反応を起こすことで消費され、触媒サイクルが回っている。一方で、生じた  $h^+$  と励起電子は再結合を起こし、再結合は触媒活性の低下をもたらす。したがって、触媒活性を向上させるためには再結合を抑制する必要がある。さらに、光触媒は光を吸収しないと触媒活性を示さないため、高い光吸収能を有することが不可欠である。特に、光触媒の研究では、太陽光を光源とすることを目標としているため、可視光を効率よく吸収し、再結合速度が遅い光触媒が望まれている。



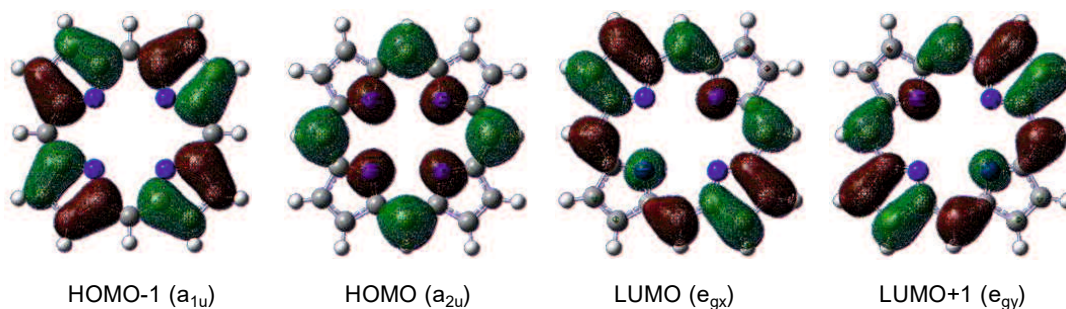
**Figure 1-1.** Schematic representations of events occurring on semiconductor photocatalysts (left) and molecular photocatalyst (right) under light illumination.

色素分子は、分子内に  $\pi$  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。中でも、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(Figure 1-2)は、

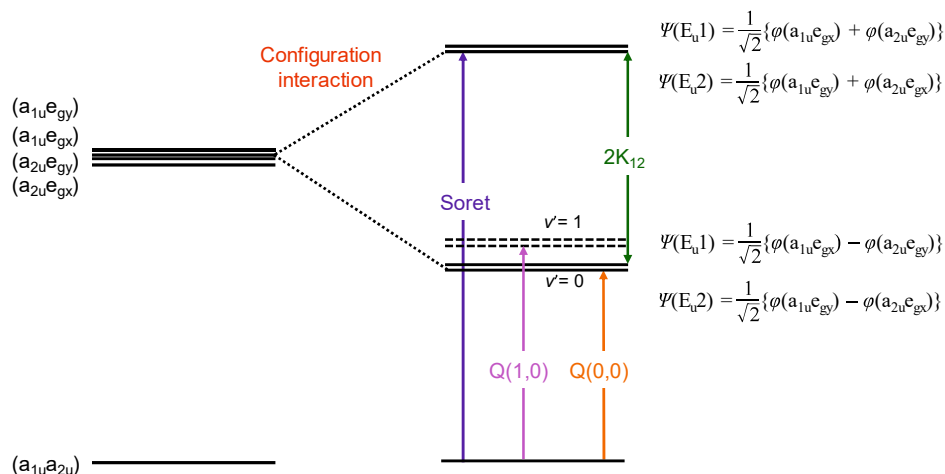


**Figure 1-2.** Structures of metalloporphyrin and free-base porphyrin.

可視領域に特徴的な吸収を持つことから、効率よく可視光を吸収することができる。さらに、中心に様々なカチオン種を挿入可能であり、meso位および $\beta$ 位には置換基を導入することができ、容易に光化学特性を変化させることが可能である。ポルフィリン化合物の電子遷移はGoutermanにより報告されたHOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1(Figure 1-3)の4つの軌道のみを考慮した理論(four orbital theory)により解釈可能である<sup>[42-44]</sup>。これらの軌道の電

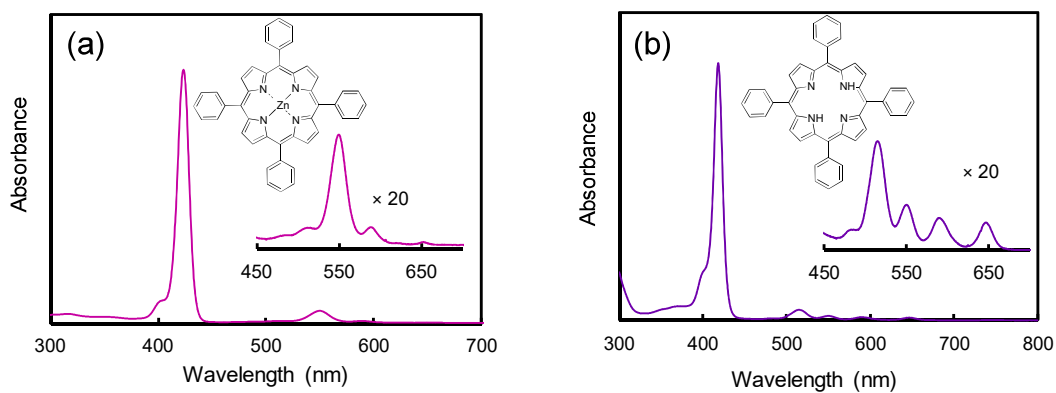


**Figure 1-3.** Electron distribution of HOMO-1, HOMO, LUMO, and LUMO+1 of porphine with  $D_{4h}$  symmetry. The quantum calculation was carried out by density functional theory using Gaussian 16. Functional and basic function was B3LYP/6-31+G(d,p).



**Figure 1-4.** Electron transition occurring in porphyrin compounds with  $D_{4h}$  symmetry.

電子遷移は、Figure 1-4 に示すように、軌道間の配置間相互作用の結果、400~500 nm に強い Soret 帯、500~800 nm の領域の弱い Q 帯の特徴的な 2 種類の吸収帯を示す。例として Figure 1-5(a)に、亜鉛(II)5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)の吸収スペクトルを示す。ZnTPP は  $D_{4h}$  の対称性を有しており、1 本の強い Soret バンドと 2 本の弱い Q バンドが観測される。一方で、マクロ環中心にカチオン種が挿入されていないポルフィリン ( $M=2H$ ) はフリーベースポルフィリンと呼ばれ、分子対称性は  $D_{2h}$  に低下する。その結果、軌道の縮退

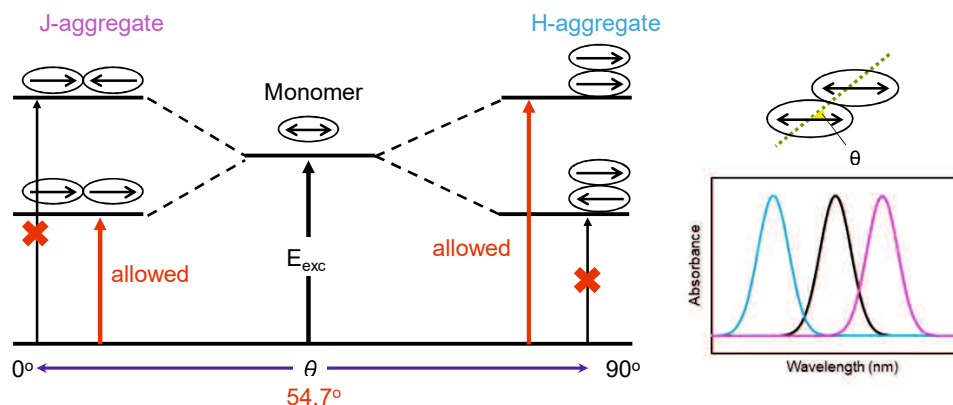


**Figure 1-5.** Absorption spectra of (a) ZnTPP and (b) TPP.

が解け、Figure 1-5(b)に示す 5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン(TPP)の吸収スペクトルのように Q バンドが 4 本観測される。また、ポルフィリン化合物の基本骨格となるポルフィンマクロ環の大きな  $\pi$  共役系により、ポルフィリン化合物は会合体を形成し、単分子状態とは異なる光吸収特性を示す。ポルフィリン分子が  $\pi$ - $\pi$  相互作用により自己集合した会合体の光吸収特性は励起子カップリングモデルに従うことが知られている<sup>[45]</sup>。Kasha らは、近接した分子間の遷移双極子間の相互作用により生じた会合体の励起状態エネルギー準位の差に相当する分光学的なスペクトル分裂幅( $\Delta E$ )は、分子の中心間距離( $r$ )とその角度( $\alpha, \theta$ )および遷移双極子モーメント( $\mu$ )を用いて表記可能であることを示した(eq. 1-1)。

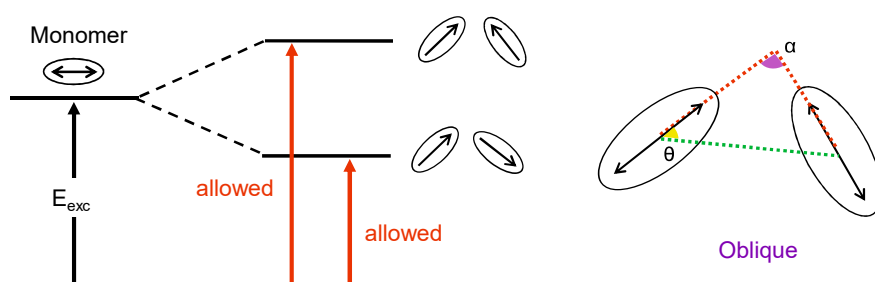
$$\Delta E = \frac{2|\mu|^2(\cos \alpha - 3\cos^2 \theta)}{r^3} \quad (1-1)$$

ここで、 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 、 $0^\circ \leq \alpha \leq 180^\circ$  である。Figure 1-6 に、 $\alpha = 0^\circ$  の場合の励起子カップリングによる吸収スペクトル変化の概要を示す。例えば、 $\theta = 0^\circ$  で 2 分子間の励起子相互作用が生じた際、head to tail 型の会合体(J 会合体)が形成する。静電的相互作用より、J 会合体では遷移双極子の向きが同じ会合体が低エネルギー側、逆向きが高エネルギー側になる。高エネ



**Figure 1-6.** Explanation of spectral change of dye molecules arising from aggregation by Kasha's exciton coupling model ( $\alpha = 0$ ).

ルギー側の準位への電子遷移は、J 会合体の遷移双極子モーメントの打消しにより禁制遷移となり、低エネルギー側への遷移のみが許容となる。その結果、吸収スペクトルが長波長側へシフトする。同様に、 $\theta = 90^\circ$  で 2 分子間の励起子相互作用が生じた際、face to face 型の会合体(H 会合体)が形成され、高エネルギー準位側への遷移のみが許容となるため、吸収は短波長側へシフトする。これらのスペクトルのシフト幅は Magic Angle と呼ばれる  $\theta = 54.7^\circ$  に近づくにつれて小さくなり、 $\theta < 54.7^\circ$  では J 会合体、 $\theta > 54.7^\circ$  では H 会合体のスペクトルシフトの挙動が観測される。 $\theta = 54.7^\circ$  では、たとえ分子間に励起子相互作用が生じていたとしても、分光学的な変化は観測されず、それぞれの会合体において、 $\theta = 0^\circ$  もしくは  $90^\circ$  に近づくにつれてエネルギー準位の分裂幅が大きくなる。一方、遷移双極子モーメントが並行ではない場合( $\alpha \neq 0$ )に生じた会合体は”Oblique”と呼ばれ、低エネルギー側、高エネルギー側の両準位に対し遷移が許容となるため、2 つに分裂したピークが観測される(Figure 1-7)。このようにポルフィリン化合物は、容易に吸収特性を変化させることが可能であるため、光触媒としての良い候補となりうる。



**Figure 1-7.** Explanation of spectral change of dye molecules arising from aggregation by Kasha’s exciton coupling model ( $\alpha \neq 0$ ).

一方で、近年、再結合を抑制するために、電子を 1 方向に輸送可能であるとされている一次元(1D)構造体を光触媒に応用する研究がなされている<sup>[46-55]</sup>。本研究では、ポルフィリン色

素の 1D 構造を作製するために、超分子に注目した。超分子は、複数の分子が水素結合、クーロン力、 $\pi$ - $\pi$  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る。超分子はその分子配置、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おり、近年では 1D 構造を持つ超分子化合物の作製の研究が盛んに行われている<sup>[56-63]</sup>。これらの 1D 超分子化合物は、テンプレート法<sup>[64-71]</sup>、エレクトロスピンニング法<sup>[72-76]</sup>、印字法<sup>[77-79]</sup>、液相自己集合法<sup>[80-82]</sup>など数多くの方法により作製可能である。なかでも、テンプレート法は収率よく 1D 超分子化合物を作製できることから広く使用されており、多孔質高分子膜<sup>[64,65]</sup>や無機結晶<sup>[66,67]</sup>のようなハードマテリアルと界面活性剤<sup>[68,69]</sup>、液晶<sup>[70,71]</sup>のようなソフトマテリアルがテンプレートとして使用されている。金属ポルフィリン化合物は、 $\pi$ - $\pi$  相互作用による会合体の形成だけでなく、ポルフィリン平面と垂直な軸(axial 位)に対する軸配位を利用した超分子化合物の作製も行われており<sup>[83-90]</sup>、これらの優れた性質から、ポルフィリン化合物の 1D ナノ構造体の作製が盛んに行われている<sup>[52-55,80,83,85,91-101]</sup>。Jang らは *trans*-dihydroxo[5,10,15,20-tetrakis(p-tolyl)porphyrinato]tin(IV)を TiO<sub>2</sub> ナノ構造体に挿入することで有機無機ハイブリッドファイバーを作製した<sup>[52]</sup>。Lee らは、ポリマー界面活性剤である Pluronic F127 を用いることで、[2,8,12,18-Tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-(bis(4-pyridyl))porphyrinato]tin(IV) dihydroxide のナノワイヤーを作製したと報告している<sup>[96]</sup>。Wang らは *meso*-Tetra(4-phenylsulfonicacid)porphyrin dihydrochloride と Sn(IV) *meso*-tetra(4-pyridyl)porphyrin dichloride からなるナノチューブを作製した<sup>[80]</sup>。Zhang らは界面活性剤を用いて、5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin から構成されるナノワイヤーを合成した<sup>[53]</sup>。さらに、Mandal らや Guo らは、界面活性剤として Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) を用いることで、それぞれ 5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP)、Zn(II) 5,10,15,20-Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin (ZnTPyP)のナノファイバーを作製した<sup>[54,55]</sup>。Guo らは界面活性剤の CTAB の代わりに酸化グラフェンを用いて ZnTPyP ファイバーを作製することにも成功している<sup>[92]</sup>。

これらの背景から、本研究では、可視光吸収能の高いポルフィリン化合物の 1D 超分子化合物を作製することで、光触媒に応用することを試みた。既に、いくつかの研究グループがポルフィリンの 1D 構造体を光触媒に応用している<sup>[52-55]</sup>。例えば、Guo らや Mandal らは作製したポルフィリン 1D 構造体を Rhodamine B (RhB)酸化分解の光触媒として使用した<sup>[77,78]</sup>。Jang らは、作製したファイバーをメチルオレンジの分解に対する光触媒として応用した<sup>[52]</sup>。しかしながら、これらのポルフィリン 1D 構造を、有機色素を分解するための光触媒として使用した報告では、共存する物質が減少したことを捉えたのみであり、光触媒として作用しているか定かではない。もし、ポルフィリン 1D 構造体が光触媒として機能することを示し、1D 構造体がどのように形成されているかを明らかにすることができれば、1D 超分子化合物の構造と光触媒活性の関係の知見を得ることができる。本研究では、1D 超分子化合物の光触媒としての有用性を示すために、CTAB を用いた界面活性剤アシスト法により ZnTPyP ファイバーを作製した。また、作製した ZnTPyP ファイバーの形成機構について調査し、光触媒作用について速度論解析を行うことでファイバーの構造と光触媒活性の関係の知見を得ることを本研究の目的とした。

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。各実験条件の影響やファイバー形成に必要な相互作用を含む形成機構について議論する。界面活性剤中に含まれるアルキル鎖の炭素数が増加するにつれて、疎水性の ZnTPyP を水溶液中に可溶化する力が増加した。また、ZnTPyP をファイバーへと成長させるためには、臨界ミセル濃度以上の界面活性剤濃度が必要であることがわかった。エイジング中の吸収スペクトルの変化を追跡した結果、ファイバーが形成される前に、ZnTPyP がモノマーの状態安定化され、その後ファイバーに成長していくことが明らかとなった。また、ZnTPyP ファイバーのファイバー長は、ZnTPyP に対する CTAB との物質質量比( $\gamma$  値)に大きく依存し、界面活性剤濃度を変化させることでファイバー長を制御できることを示した。

第三章には ZnTPyP を形成するために作用する相互作用について調査した結果を示す。

ZnTPyP とそれに類似した構造を持つ他のポルフィリン誘導体を用いて同様の界面活性剤アシスト法による操作を行い、形成した自己集合体の形状を比較した結果、ZnTPyP は Zn とピリジル基の N 原子との配位結合により形成されていることが明らかになり、ZnTPyP のピリジル基がフェニル基に変化した ZnTPP においても二座配位子を新たに加えることで、ファイバー形成が可能となることを見出した。ファイバーが形成した際に観測される吸収ピークの分裂は、ファイバー中に含まれる ZnTPyP 分子が互いに隣接する ZnTPyP 分子と励起子カップリングを起こした結果、発現するものであると結論付けた。また、蛍光寿命測定により得られた ZnTPyP ファイバーの励起寿命は ZnTPyP モノマーに比べて短く、寿命の減少は  $\pi$ - $\pi$  相互作用により強くカップリングしている ZnTPyP 分子間で起こる励起エネルギー移動に起因することが示唆された。

第四章では、RhB の光触媒分解に対する ZnTPyP ファイバーの光触媒活性を評価し、反応初期段階における速度論解析を行った結果を記載する。さまざまな実験条件を用いて ZnTPyP の光触媒活性を評価した結果、ZnTPyP は光生成した  $h^+$  によって RhB を分解することがわかった。また、一般的に水相系光触媒反応の反応開始剤といわれているヒドロキシラジカル( $\cdot$ OH)が生成しているかについて、クマリンを用いた蛍光法によって確認した結果、 $\cdot$ OH は生成していないか、極端に短寿命であるとの知見を得た。光生成した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。初速度法により、RhB 分解速度が初期 ZnTPyP 濃度、RhB 初期濃度および照射光強度にそれぞれ 1 次であることを実験的に明らかにし、反応速度式を導出した。また、考えうる光触媒反応の反応機構から理論的に反応速度式を導出し、実験的に得た速度式と比較した結果、よい一致を示した。得られた反応速度式はルテニウム金属錯体などを用いた均一系光触媒反応で得られる速度式と同様であり、ZnTPyP ファイバーが有機物分解の光触媒として機能していることを証明した。



## 1.2. 参考文献

[1] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238, 37-38.

Doi: 10.1038/238037a0

[2] S. Yamazaki, H. Tsukamoto, K. Araki, T. Tanimura, I. T. Tejedor, M. A. Anderson, Photocatalytic Degradation of Gaseous Tetrachloroethylene on Porous TiO<sub>2</sub> Pellets. *Appl. Catal. B. Environ.* **2001**, 33, 109-117.

Doi: 10.1016/S0926-3373(01)00167-9

[3] S. Yamazaki, Y. Fujiwara, S. Yabuno, K. Adachi, K. Honda, Synthesis of Porous Platinum-Ion-Doped Titanium Dioxide and the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 121-122, 148-153.

Doi: 10.1016/j.apcatb.2012.03.026

[4] T. Seyama, K. Adachi, S. Yamazaki, Kinetics of Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Aqueous Colloidal Solutions of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, 249, 15-20.

Doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.09.001

[5] M. Moonsiri, P. Rangsunvigit, S. Chavadej, E. Gulari, Effects of Pt and Ag on the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and Its By-Products. *Chem. Eng.J.*, **2004**, 97, 241-248.

Doi: 10.1016/j.cej.2003.05.003

[6] J. C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P. K. Wong, Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania. J. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 1175-1179.

Doi: 10.1021/es035374h

[7] N. Nishiyama, Y. Fujiwara, K. Adachi, K. Inumaru, S. Yamazaki, Preparation of Porous Metal-

Ion- Doped Titanium Dioxide and the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 176-177, 347-353.

Doi: 10.1016/j.apcatb.2015.04.015

[8] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69-96.

Doi: 10.1021/cr00033a004

[9] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.* **2000**, 1, 1-21.

Doi: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2

[10] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, **2008**, 9, 1-12.

Doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003

[11] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z—What We Know and What We Do Not Know in A Scientific Sense. *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, **2010**, 11, 157-178.

Doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001

[12] Y. Nishimoto, Y. Hasegawa, K. Adachi, S. Yamazaki, Factors Affecting Oxygen Evolution through Water Oxidation on Polycrystalline Titanium Dioxide. *RSC Adv.* **2016**, 6, 46994-47000.

Doi: 10.1039/c6ra06151f

[13] N. Nishiyama, K. Kozasa, S. Yamazaki, Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol on Titanium Dioxide Modified with Cu(II) or Cr(III) Ion Under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. A: General* **2016**, 527, 109-115.

Doi: 10.1016/j.apcata.2016.09.001

[14] T. Seyama, T. Tanimura, K. Tashiro, S. Yamazaki, Photocatalytic Degradation of

Trichloroethylene on Platinum Ion-Doped TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, 43, 5025-5039.

Doi: 10.1007/s11164-017-3051-z

[15] N. Nishiyama, S. Yamazaki, Effect of Mixed Valence States of Platinum Ion Dopants on the Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide under Visible Light Irradiation. *ACS Omega* **2017**, 2, 9033-9039.

Doi: 10.1021/acsomega.7b01393

[16] N. Nishiyama, K. Kozasa, T. Okajima, M. Fujitsuka, T. Majima, S. Yamazaki, Factors Affecting Photocatalytic Activity of Visible Light-Responsive Titanium Dioxide Doped with Chromium Ions. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 4726-4733.

Doi: 10.1039/c8cy01411f

[17] Y. Nosaka, A. Nosaka, Reconsideration of Intrinsic Band Alignments within Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7(3), 431-434.

Doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b02804

[18] M. Miyauchi, H. Irie, M. Liu, X. Qiu, H. Yu, K. Sunada, K. Hashimoto, Visible-Light-Sensitive Photocatalysts: Nanocluster-Grafted Titanium Dioxide for Indoor Environmental Remediation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7(1), 75-84.

Doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b02041

[19] A. J. Haider, Z. N. Jameel, I. H. M. Al-Hussaini, Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* **2019**, 157, 17-29.

[20] K. Tashiro, T. Tanimura, S. Yamazaki, Photocatalytic Degradation of Gaseous Trichloroethylene on Porous Titanium Dioxide Pellets Modified with Copper(II) under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, 377, 228-235.

Doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.03.037

- [21] 藤嶋昭、光触媒、丸善株式会社、2005年
- [22] 藤嶋昭、橋本和仁、渡辺俊也、光触媒のしくみ、日本実業出版社、2004年
- [23] 窪川裕、本多健一、斎藤泰和、光触媒、朝倉書店、2011年
- [24] 藤嶋昭、橋本和仁、酸化チタンの光触媒の研究動向 1991-1997、シーエムシー、2005年
- [25] T. Tanimura, A. Yoshida, S. Yamazaki, *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, 61, 346-351.
- Doi: 10.1016/j.apcatb.2005.05.015
- [26] J. Nyhlen, L. Duan, B. Akermark, L. Sun and T. Privalov, Evolution of O<sub>2</sub> in a Seven-Coordinate Ru(IV) Dimer Complex with a [HOHOH]- Bridge: a Computational Study. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 1773-1777.
- Doi: 10.1002/anie.200906439
- [27] L. Duan, A. Fischer, Y. Xu, L. Sun, Isolated Seven-Coordinate Ru(IV) Dimer Complex with [HOHOH]-Bridging Ligand as an Intermediate for Catalytic Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10397-10399.
- Doi: 10.1021/ja9034686
- [28] L. Tong, R. P. Thummel, Mononuclear Ruthenium Polypyridine Complexes that Catalyze Water Oxidation. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6591-6603.
- Doi: 10.1039/C6SC02766K
- [29] D. Lebedev, Y. Pineda-Galvan, Y. Tokimaru, A. Fedorov, N. Kaeffer, C. Coperet Y. Pushkar, The Key Ru<sup>V</sup>=O Intermediate of Site-Isolated Mononuclear Water Oxidation Catalyst Detected by in Situ X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 451-458.
- Doi: 10.1021/jacs.7b11388
- [30] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient and Tunable Catalysts for the Homogeneous Oxidation of Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 210-217.

Doi: 10.1021/ja074478f

[31] M. Navarro, C. A. Smith, M. Li, S. Bernhard, M. Albrecht, Optimization of Synthetically Versatile Pyridylidene Amide Ligands for Efficient Iridium-Catalyzed Water Oxidation. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 6386–6398.

Doi: 10.1002/chem.201705619

[32] A. Savini, G. Bellachioma, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia A. Macchioni, Iridium(iii) Molecular Catalysts for Wateroxidation: The Simpler the Faster. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9218-9219.

Doi: 10.1039/C0CC03801F

[33] Y. Naruta, M. Sasayama T. Sasaki, Oxygen Evolution by Oxidation of Water with Manganese Porphyrin Dimers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 1839-1841.

Doi: 10.1002/anie.199418391

[34] H. Lei, A. Han, F. Li, M. Zhang, Y. Han, P. Du, W. Lai, R. Cao, Electrochemical, Spectroscopic and Theoretical Studies of a Simple Bifunctional Cobalt Corrole Catalyst for Oxygen Evolution and Hydrogen Production. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 1883-1893.

Doi: 10.1039/C3CP54361G

[35] Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals. *Science* **2010**, 328, 342-345.

Doi: 10.1126/science.1185372

[36] C. Costentin, H. Dridi, J. M. Saveant, Molecular Catalysis of H<sub>2</sub> Evolution: Diagnosing Heterolytic versus Homolytic Pathways. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13727-13734.

Doi: 10.1021/ja505845t

[37] W. R. McNamara, Z. Han, P. J. Alperin, W. W. Brennessel, P. L. Holland, R. Eisenberg, A Cobalt-

Dithiolene Complex for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of Protons. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15368-15371.

Doi: 10.1021/ja207842r

[38] A. Chapovetsky, T. H. Do, R. Haiges, M. K. Takase, S. C. Marinescu, Proton-Assisted Reduction of CO<sub>2</sub> by Cobalt Aminopyridine Macrocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5765-5768.

Doi: 10.1021/jacs.6b01980

[39] R. Brimblecombe, A. Koo, G. C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, Solar Driven Water Oxidation by a Bioinspired Manganese Molecular Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2892-2894.

Doi: 10.1021/ja910055a

[40] H. Tian, Molecular Catalyst Immobilized Photocathodes for Water/Proton and Carbon Dioxide Reduction. *ChemSusChem* **2015**, 8, 3746-3759.

Doi: 10.1002/cssc.201500983

[41] D. Li, J. Shi, C. Li, Transition-Metal-Based Electrocatalysts as Cocatalysts for Photoelectrochemical Water Splitting: A Mini Review. *Small* **2018**, 14, 1704179.

Doi: 10.1002/smll.201704179

[42] M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, Spectra of Porphyrins: Part II. Four Orbital Model. *J. Mol. Spect.* **1963**, 11, 108-127.

Doi: 10.1016/0022-2852(63)90011-0

[43] M. Gouterman, Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin. *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 1139-1161.

Doi: 10.1063/1.1730148

[44] M. Gouterman, Spectra of porphyrins. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138-163.

Doi: 10.1016/0022-2852(61)90236-3

[45] M. Kasha, H. R. Rawls and M. A. El-Bayoumi, The Exciton Model in Molecular Spectroscopy.

*Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371-392.

Doi: 10.1351/pac196511030371

[46] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Zhu, Photocatalytic Activity Enhanced via g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoplates to Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 9952-9961.

Doi: 10.1021/jp402062d

[47] W.-T. Chen, A. G. Dosado, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, D. I. N. Waterhouse, Highly Reactive Anatase Nanorod Photocatalysts Synthesized by Calcination of Hydrogen Titanate Nanotubes: Effect of Calcination Conditions on Photocatalytic Performance for Aqueous Dye Degradation and H<sub>2</sub> Production in Alcohol-Water Mixtures. *Appl. Catal. A, General* **2018**, 565, 98-118.

Doi: 10.1016/j.apcata.2018.08.004

[48] F. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, Direct Z-Scheme TiO<sub>2</sub>/NiS Core-Shell Hybrid Nanofibers with Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>-Production Activity. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 12291-12298.

Doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02710

[49] Z.-G. Zhao, M. Miyauchi, Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7051-7055.

Doi: <https://doi.org/10.1002/ange.200802207>

[50] Y. Yamazaki K. Azami, R. Katoh, S. Yamazaki, Developing Active TiO<sub>2</sub> Nanorods by Examining the Influence of Morphological Changes from Nanorods to Nanoparticles on Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, 1, 5927-5935.

Doi: 10.1021/acsanm.8b01617

[51] Q. Gao, Z. Liu, FeWO<sub>4</sub> Nanorods with Excellent UV-Visible Light Photocatalysis. *Progress in Natural Science: Materials International* **2017**, 27, 556-560.

Doi: 10.1016/j.pnsc.2017.08.016

[52] J.H. Jang, K.-S. Jeon, S. Oh, H.-J. Kim, T. Asahi, H. Masuhara, M. Yoon, Synthesis of Sn-

Porphyrin-Intercalated Trititanate Nanofibers: Optoelectronic Properties and Photocatalytic Activities.

*Chem. Mater.* **2007**, 19(8), 1984-1991.

Doi: 10.1021/cm0629863

[53] N. Zhang, L. Wang, H. Wang, R. Cao, J. Wang, F. Bai, H. Fan, Self-Assembled One-Dimensional Porphyrin Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation. *Nano Lett.* **2018**, 18, 560-566.

Doi: 10.1021/acs.nanolett.7b04701

[54] S. Mandal, S. K. Nayak, S. Mallampalli, A. Patra, Surfactant-Assisted Porphyrin Based Hierarchical Nano/Micro Assemblies and Their Efficient Photocatalytic Behavior. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 130-136.

Doi: 10.1021/am403518d

[55] P. Guo, P. Chen, W. Ma, M. Liu, Morphology-Dependent Supramolecular Photocatalytic Performance of Porphyrin Nanoassemblies: from Molecule to Artificial Supramolecular Nanoantenna. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 20243-20249.

Doi: 10.1039/C2JM33253A

[56] D. B. Amabilino, D. K. Smith, J. W. Steed, Supramolecular Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2404-2420.

Doi: 10.1039/c7cs00163k

[57] X. Jin, L. Zhu, B. Xue, X. Zhu, D. Yan, Supramolecular Nanoscale Drug-Delivery System with Ordered Structure. *Natl. Sci. Rev.* **2019**, 6, 1-10.

Doi: 10.1093/nsr/nwz018

[58] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.

[59] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, Functional Supramolecular Polymers. *Science* **2012**, 335, 813.

Doi: 10.1126/science.1205962



- [60] 斎藤勝裕、超分子化学の基礎、化学同人、2001 年
- [61] K. Ariga, M. Ebara, *Materials Nanoarchitectonics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2018.
- [62] F. S. Kim, G. Ren, S. A. One-Dimensional Nanostructures of  $\pi$ -conjugated systems: Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensor, and Nanophotonics to Nanoelectronics. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 682-732.  
Doi: 10.1021/cm102772x
- [63] W. L. Leong, J. J. Vittal, One-Dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in Structures, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 688-764.  
Doi: 10.1021/cr100160e
- [64] C. R. Martin, Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science* **1994**, 266, 1961-1966.  
Doi: 10.1126/science.266.5193.1961
- [65] K. Kim, J.-I. Jin, Preparation of PPV Nanotubes and Nanorods and Carbonized Products Derived Therefrom. *Nano Lett.* **2001**, 1, 631-636.  
Doi: 10.1021/nl010055e
- [66] H. Masuda, K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268, 1466-1468.  
Doi: 10.1126/science.268.5216.1466
- [67] R. O. Al-Kaysi, T. H. Ghaddar Fabrication of One-Dimensional Organic Nanostructures Using Anodic Aluminum Oxide Templates. *J. Nanomater.* **2009**, Article ID 436375, 1-14.  
Doi: 10.1155/2009/436375
- [68] X. Zhang, J. Zhang, W. Song, Z. Liu, Controllable Synthesis of Conducting Polypyrrole Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3, 1158-1165.  
Doi: 10.1021/jp054335k

[69] J. Shen, L. Song, X. Xin, D. Wu, S. Wang, R. Chen, G. Xu, Self-Assembled Supramolecular Hydrogel Induced by  $\beta$ -Cyclodextrin and Ionic Liquid-Type Imidazolium Gemini Surfactant. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, 509, 512-520.

Doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.064

[70] H. Goto, K. Kawabata, Visualization of Nematic Liquid Crystal Director by Alignment of  $\pi$ -Conjugated Polymer Nanotubes. *Macromolecules* **2008**, 41, 4551-4554.

Doi: 10.1021/ma800455v

[71] S. Samitsu, Y. Takanishi, J. Yamamoto, Self-Assembly and One-Dimensional Alignment of a Conducting Polymer Nanofiber in a Nematic Liquid Crystal. *Macromolecules* **2009**, 42, 4366-4368.

Doi: 10.1021/ma900826h

[72] E. Ewaldz, B. Brettmann, Molecular Interactions in Electrospinning: From Polymer Mixtures to Supramolecular Assemblies. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, 1, 298-308.

Doi: 10.1021/acsapm.8b00073

[73] M. Allais, D. Mailley, P. Hébraud, D. Ihiwakrim, V. Ball, F. Meyer, A. Hébraud, G. Schlatter, Polymer-free electrospinning of tannic acid and cross-linking in water for hybrid supramolecular nanofibers. *Nanoscale* **2018**, 10, 9164-9173

Doi: 10.1039/C8NR01067F

[74] C. C. Cheng, Y.-S. Wang, J.-K. Chen, D.-J. Lee, Supramolecular Electrospun Nanofibers with High Conductivity at Ultra-Low Carbon Nanotube Content. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 5207-5213.

Doi: 10.1039/C6TC01952H

[75] N. J. Pinto, K. V. Carrasquillo, C. M. Rodd, R. Agarwal, Single Electrospun Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Nanofiber Field-Effect Transistor. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 253106.

Doi: 10.1063/1.2149980

[76] A. Babel, D. Li, Y. Xia, S. A. Jenekhe, Electrospun Nanofibers of Blends of Conjugated

Polymers: Morphology, Optical Properties, and Field-Effect Transistors. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4705-4711

Doi: 10.1021/ma047529r

[77] B. Dong, D. Y. Zhong, L. F. Chi, H. Fuchs, Patterning of Conducting Polymers Based on a Random Copolymer Strategy: Toward the Facile Fabrication of Nanosensors Exclusively Based on Polymers. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2736-2741.

Doi: 10.1002/adma.200500938

[78] D. Wang, S. Kim, W. D. Underwood, A. J. Giordano, C. L. Henderson, Z. Dai, W. P. King, S. R. Marder, E. Riedo, Direct Writing and Characterization of Poly(p-phenylene vinylene) Nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 233108.

Doi: 10.1063/1.3271178

[79] D. J. Lipomi, R. C. Chiechi, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, Fabrication of Conjugated Polymer Nanowires by Edge Lithography. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2100-2105.

Doi: 10.1021/nl8009318

[80] Z. Wang, C. J. Medforth, J. A. Shelnutt, Porphyrin Nanotubes by Ionic Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15954-15955.

Doi: 10.1021/ja045068j

[81] S. A. Jenekhe, X. L. Chen, Supramolecular Photophysics of Self-Assembled Block Copolymers Containing Luminescent Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6332-6335.

Doi: 10.1021/jp000896u

[82] H. Dong, S. Jiang, L. Jiang, Y. Liu, H. Li, W. Hu, E. Wang, S. Yan, Z. Wei, W. Xu, X. Gong, Nanowire Crystals of a Rigid Rod Conjugated Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17315-17320.

Doi: 10.1021/ja907015p

[83] U. Michelsen, C. A. Hunter, Self-Assembled Porphyrin Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**,

39, 764-767.

Doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000218)39:4<764::AID-ANIE764>3.0.CO;2-6

[84] Y. Kobuke, H. Miyaji, Supramolecular Organization of Imidazolyl-Porphyrin to a Slipped Cofacial Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4111-4112.

Doi: 10.1021/ja00088a070

[85] K. Ogawa, Y. Kobuke, Formation of a Giant Supramolecular Porphyrin Array by Self-Coordination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4070-4073.

Doi: 10.1002/1521-3773(20001117)39:22<4070::AID-ANIE4070>3.0.CO;2-C

[86] R. Takahashi, Y. Kobuke, Hexameric Macroring of Gable-Porphyrins as a Light-Harvesting Antenna Mimic. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2372-2373.

Doi: 10.1021/ja028325y

[87] Y. Konuke, Artificial Light - Harvesting Systems by Use of Metal Coordination. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2333-2351.

Doi: 10.1002/ejic.200600161

[88] P. N. Taylor, H. L. Anderson, Cooperative Self-Assembly of Double-Strand Conjugated Porphyrin Ladders. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11538-11545.

Doi: 10.1021/ja992821d

[89] R. V. Slone, J. T. Hupp, Synthesis, Characterization, and Preliminary Host-Guest Binding Studies of Porphyrinic Molecular Squares Featuring *fac*-Tricarbonylrhenium(I) Chloro Corners. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5422-5423.

Doi: 10.1021/ic9703991

[90] L. Favereau, A. Cnossen, J. B. Kelber, J. Q. Gong, R. M. Oetterli, J. Cremers, L. M. Herz, H. L. Anderson. Six-Coordination Zinc Porphyrins for Template-Directed Synthesis of Spiro-Fused Nanorings. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14256-14259.

Doi: 10.1021/jacs.5b10126

[91] P. Guo, P. Chen, M. Liu, Porphyrin Assemblies via a Surfactant-Assisted Method: From Nanospheres to Nanofibers with Tunable Length. *Langmuir* **2012**, 28, 15482-15490.

Doi: 10.1021/la3033594

[92] P. Guo, P. Chen, M. Liu, One-Dimensional Porphyrin Nanoassemblies Assisted via Graphene Oxide: Sheetlike Functional Surfactant and Enhanced Photocatalytic Behaviors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 5336-5345.

[93] F. Bai, Z. Sun, H. Wu, R. E. Haddad, E. N. Coker, J. Y. Huang, M. A. Rodriguez, H. Fan, Porous One-Dimensional Nanostructures through Confined Cooperative Self-Assembly. *Nano Lett.* **2011**, 11, 5196-5200.

Doi: 10.1021/nl203598n

[94] Y. Qiu, P. Chen, M. Liu, Evolution of Various Porphyrin Nanostructures via an Oil/Aqueous Medium: Controlled Self-Assembly, Further Organization, and Supramolecular Chirality. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9644-9652.

Doi: 10.1021/ja1001967

[95] W. Sun, H. Wang, D. Qi, L. Wang, K. Wang, J. Kan, W. Li, Y. Chen, J. Jiang, 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrinato zinc coordination polymeric particles with different shapes and luminescent properties. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, 14, 7780-7786.

Doi: 10.1039/c2ce25187f

[96] S. J. Lee, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, Growth of Narrowly Dispersed Porphyrin Nanowires and Their Hierarchical Assembly into Macroscopic Columns. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9632-9633.

Doi: 10.1021/ja801733t

[97] A. D. Schwab, D. E. Smith, C. S. Rich, E. R. Young, W. F. Smith, Julio, C. de Paula, Porphyrin Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11339-11345.

Doi: 10.1021/jp035569b

[98] A. D. Schwab, D. E. Smith, B. Bond-Watts, D. E. Johnston, J. Hone, A. T. Johnson, J. C. de Paula, W. F. Smith, Photoconductivity of Self-Assembled Porphyrin Nanorods. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1261-1265.

Doi: 10.1021/nl049421v

[99] R. Rotomskis R. Augulis, V. Snitka, R. Valiokas, B. Liedberg, Hierarchical Structure of TPPS<sub>4</sub> J-Aggregates on Substrate Revealed by Atomic Force Microscopy *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2833-2838.

Doi: 10.1021/jp036128v

[100] Z. Wang, C. J. Medforth, J. A. Shelnut, Self-Metallization of Photocatalytic Porphyrin Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16720-16721.

Doi: 10.1021/ja044148k

[101] I. Radivojevic, I. Likhtina, X. Shi, S. Singh, C. M. Drain, Self-Organized Nanofibers and Nanorods of Porphyrins Bearing Hydrogen Bonding Motifs. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1643-1645.

Doi: 10.1039/B919468A

## 第二章 ファイバー成長に影響を及ぼす因子

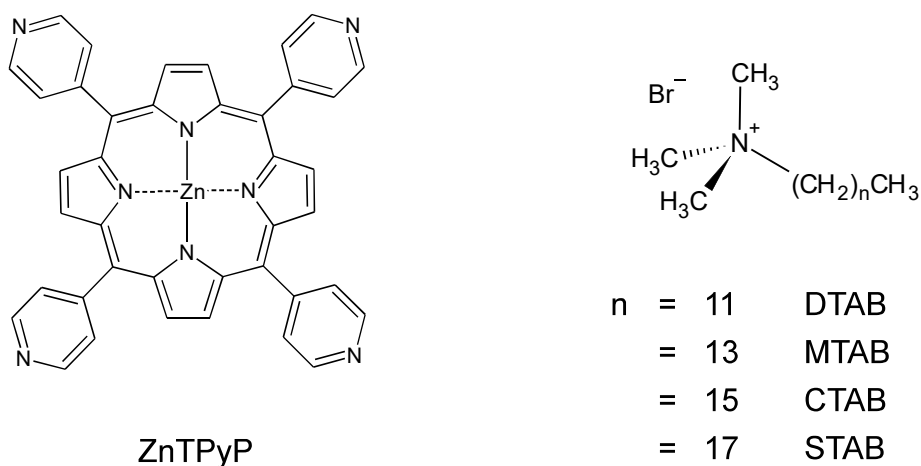
### 2.1. 緒言

界面活性剤アシスト法において、界面活性剤はテンプレートとして作用していると考えられるため、ZnTPyP ファイバーの作製条件によって誘起される ZnTPyP ファイバーのサイズや形状は、系中の界面活性剤の状態に大きく影響されると予測される。特に、ZnTPyP は疎水性であるため、水溶液中で安定に存在するためには界面活性剤とミセルを形成する必要がある。Tehrani-Bagha らをはじめとして、複数の研究者が疎水性のアゾ化合物の界面活性剤による水への可溶化を実施し<sup>[1-5]</sup>、疎水性色素の可溶化力はアルキル鎖中の炭素数が多くなるにつれて高くなることを報告している<sup>[1-4]</sup>。また彼らは、界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度(CMC)以上になったとき、可溶化力が著しく高くなることも述べている<sup>[1-5]</sup>。したがって、界面活性剤の種類や濃度がファイバーの形成に影響する因子の 1 つであると考えられる。第二章では、界面活性剤の濃度や攪拌時およびエイジング時の温度を変化させ、ファイバーの成長にどのように影響するかについて調査した結果について議論する。

## 2.2. 実験操作

### 2.2.1. 試薬

Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB)、Octadecyltrimethylammonium bromide (STAB)は東京化成工業株式会社より購入した。Tetradecyltrimethylammonium bromide (MTAB、和光特級)、CTAB(試薬)、クロロホルム(和光一級) は富士フィルム和光純薬株式会社より購入した。ZnTPyP は Sigma Aldrich より購入した。



**Figure 2-1.** Chemical Structures of ZnTPyP and surfactant used in this study

### 2.2.2. ZnTPyP 可溶化における界面活性剤のアルキル鎖長の影響調査

$8.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の ZnTPyP クロロホルム溶液 2.5 mL を  $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  から  $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で、適した濃度の DTAB、MTAB、CTAB もしくは STAB 水溶液 25 mL 中に加え、1 時間 1200 rpm で攪拌した。攪拌後の水溶液を濾過し、溶解していない ZnTPyP を取り除いた。ろ紙への吸着による濃度の誤差を最小限に抑えるために、初めの 5 mL は廃棄した。ろ液の吸収スペクトルを測定し、Lambert-Beer 則(eq. 2-1)に従って、溶解した ZnTPyP の濃度を算出した。ここで、 $\epsilon$  はサンプルのモル吸光係数( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )、 $c$  はサンプル濃



度( $\text{mol dm}^{-3}$ )、 $l$ は光路長( $\text{cm}$ )である。光路長は  $0.1 \text{ cm}$  を選択した。

$$\text{Abs.} = \epsilon cl \quad (2-1)$$

### 2.2.3. ZnTPyP ファイバーの作製

ZnTPyP ファイバーは以下の条件を標準条件として作製した。 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の ZnTPyP クロロホルム溶液  $5 \text{ mL}$  を  $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の DTAB、MTAB もしくは CTAB 水溶液に加え、 $1200 \text{ rpm}$  で  $1$  時間攪拌した。攪拌後の水溶液を  $40^\circ\text{C}$  で  $10$  日間エイジングした。ファイバー形成メカニズムを調査するために、初期の ZnTPyP 濃度や CTAB 濃度、攪拌やエイジングの際の温度を変化させて同様の操作を行った。ここで、ZnTPyP に対する界面活性剤のモル比を  $\gamma$  値として定義する。

$$\gamma = \frac{\text{mole of Surfactant}}{\text{mole of ZnTPyP}} \quad (2-2)$$

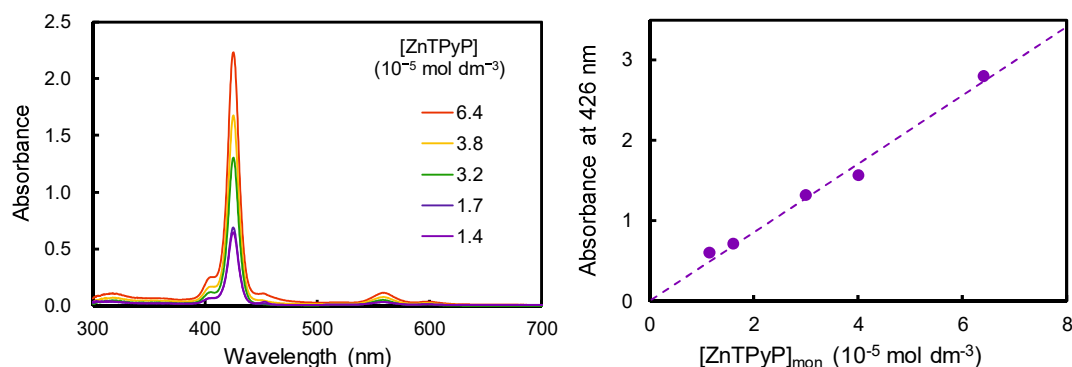
### 2.2.4. キャラクターゼーション

作製した ZnTPyP ファイバーの形状は透過型電子顕微鏡(TEM、JEM-2100、JEOL)を用いて観察した。ZnTPyP ファイバー溶液の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計(UV-1600、島津製作所)を用いて測定した。

## 2.3. 結果・考察

### 2.3.1. ZnTPyP モノマーのモル吸光係数

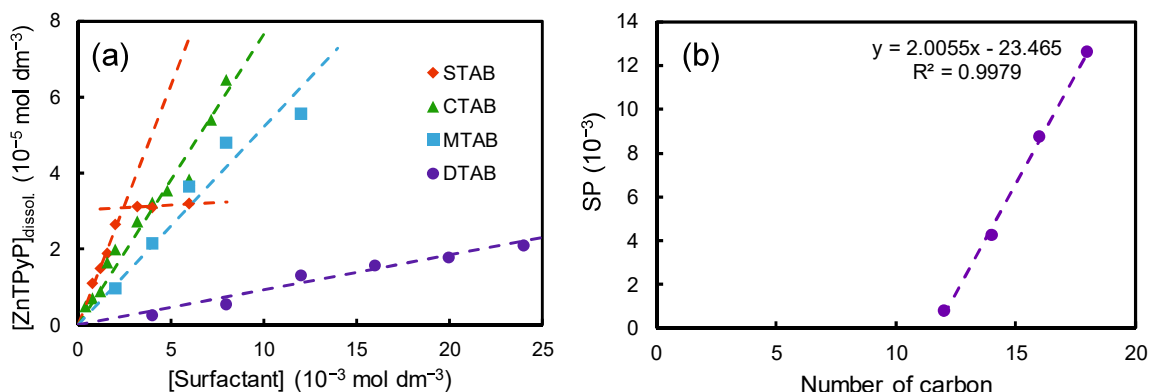
ZnTPyP の界面活性剤水溶液中におけるモル吸光係数を算出するために、 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の CTAB 水溶液中に異なる濃度の ZnTPyP クロロホルム溶液を加え、攪拌し、クロロホルムを蒸発させることで得た水溶液の吸収スペクトルを測定した(Figure 2-2(a))。ZnTPyP は CTAB 水溶液中で 426 nm に 1 本の Soret 帯を示した。ZnTPyP はクロロホルム中で 423 nm に 1 本の Soret 帯を示す。したがって、エイジング前の 426 nm の 1 本の Soret 帯の吸収は ZnTPyP モノマーに由来すると考えられる。また、Figure 2-2(b)は水溶液中に含まれる ZnTPyP の濃度と 426 nm の吸光度の関係を示したグラフであり、直線関係が得られた。その傾きはモル吸光係数に対応しており、ZnTPyP の界面活性剤水溶液中におけるモル吸光係数は  $4.28 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  となった。



**Figure 2-2.** (a) Absorption spectra of ZnTPyP in CTAB aqueous solution and (b) relationship between absorbance at 426 nm and concentration of ZnTPyP in CTAB solution. Light path was 0.1 cm.

### 2.3.2. 界面活性剤のアルキル鎖長の影響

界面活性剤による可溶化力は、界面活性剤中のアルキル鎖の炭素数が多くなるにつれて高くなり、その可溶化力は solubilization power (SP) 値により評価可能であると報告されてい



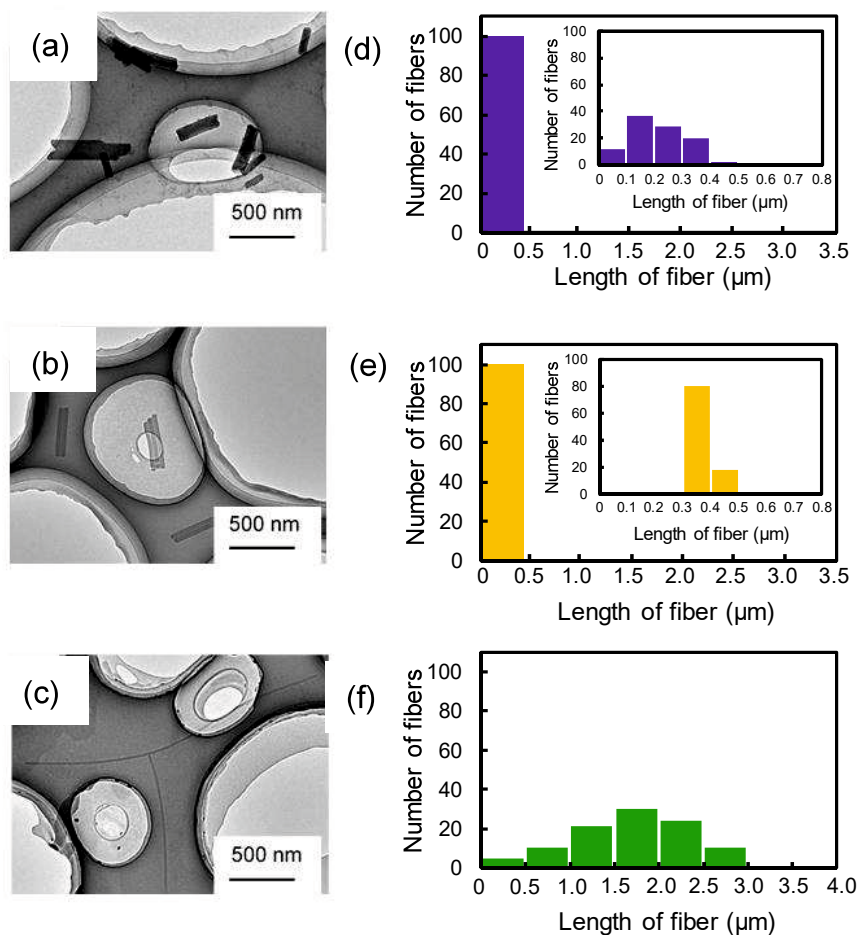
**Figure 2-3.** (a) Dependence of the concentration of ZnTPyP dissolved in surfactant aqueous solution on the concentration of surfactant and (b) relationship between SP and number of carbon atoms in alkyl-chain of surfactants.

る<sup>[1-5]</sup>。ここで、CMC を臨界ミセル濃度、 $S$ 、 $S_{\text{wat}}$  をそれぞれ界面活性剤水溶液、水に溶解した疎水性分子の濃度と定義すると、SP 値は eq. 2-3 で表すことができる。

$$SP = \frac{S - S_{\text{wat}}}{[\text{Surfactant}] - \text{CMC}} \quad (2-3)$$

Figure 2-3(a)は、溶解した ZnTPyP 濃度( $[\text{ZnTPyP}]_{\text{dissol.}}$ )の界面活性剤濃度への依存性を示したグラフである。各プロットの近似直線の傾きは SP 値に相当しており、アルキル鎖長が長くなるにつれて SP 値が大きくなることがわかった。また、Figure 2-3(b)にはアルキル鎖長の炭素の数に対して SP 値をプロットした結果を示しており、ZnTPyP の SP 値とアルキル鎖長の炭素の数には直線関係があることが明らかになった。したがって、疎水性の ZnTPyP に対し最も可溶化力の高い STAB を使用することが望ましいと考えられるが、Figure 2-3(a)に示すように、STAB ではある濃度を超えると可溶化力がほぼ一定になる結果が得られた。これはアルキル鎖長の増加に伴い、界面活性剤自身の水溶性が減少することで、溶液中で結晶を形成し、色素を可溶化できなくなったためであると考えられる。実際に、STAB は攪拌中に

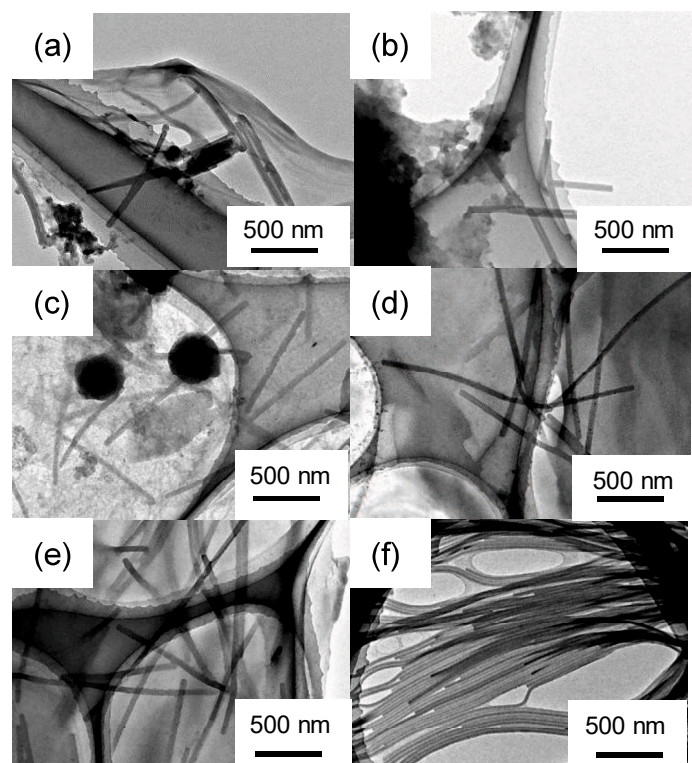
STAB の結晶を生成した。また、Figure. 2-4 には、DTAB、MTAB もしくは CTAB を用いて作製した ZnTPyP ファイバーの TEM 画像と、100 本のファイバーを数えることにより作成したファイバー長のヒストグラムを示す。これらすべての界面活性剤で、1D 構造を持つ ZnTPyP が形成された。さらに、ファイバー長は界面活性剤のアルキル鎖が長くなるにつれて長くなり、SP 値の結果と合わせると、ZnTPyP が水中で安定化されるほど生成するファイバーの長さが長くなることが示唆される。これらの結果より、ZnTPyP のファイバーを作製するうえで、CTAB の使用が最も効果的であると考えられ、以降の実験ではすべて CTAB を使用した。



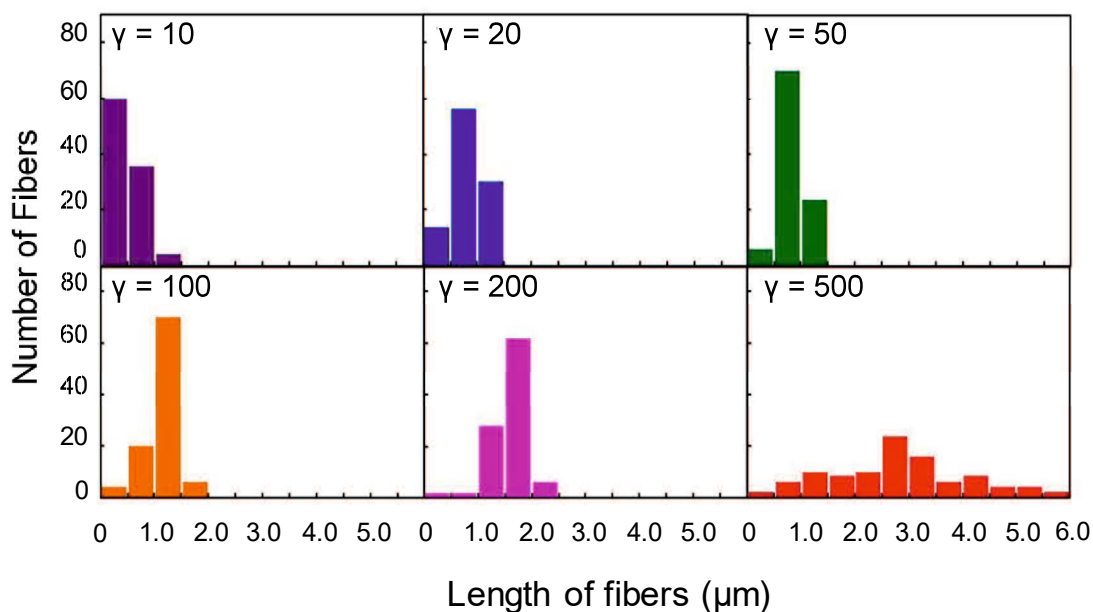
**Figure 2-4.** TEM images and distribution of lengths of the ZnTPyP fibers fabricated at  $\gamma = 200$  in the aqueous solution containing (a, d) DTAB, (b, e) MTAB, or (c, f) CTAB after aging at 40°C for 10 days.

### 2.3.3. CTAB 濃度の影響

ZnTPyP の可溶化度が高いほどファイバーが長く成長した(Figure 2-3、Figure 2-4)ことから、ファイバーを形成させるための最低条件として、ZnTPyP が界面活性剤と相互作用する必要がある。界面活性剤は臨界ミセル濃度(CMC)以下では単分子として存在し、それ以上では球状ミセルを形成する。CMC 以上の濃度において界面活性剤は疎水性分子を乳化することが可能となる。また、Figure 2-3 に示すように同一の界面活性剤であっても、濃度が高くなるにつれて可溶化力は高くなった。したがって、CTAB の濃度がファイバーの成長に大きく寄与すると考えられる。Figure 2-5 に、 $\gamma=10$ 、20、50、100、200 および 500 で作製した ZnTPyP

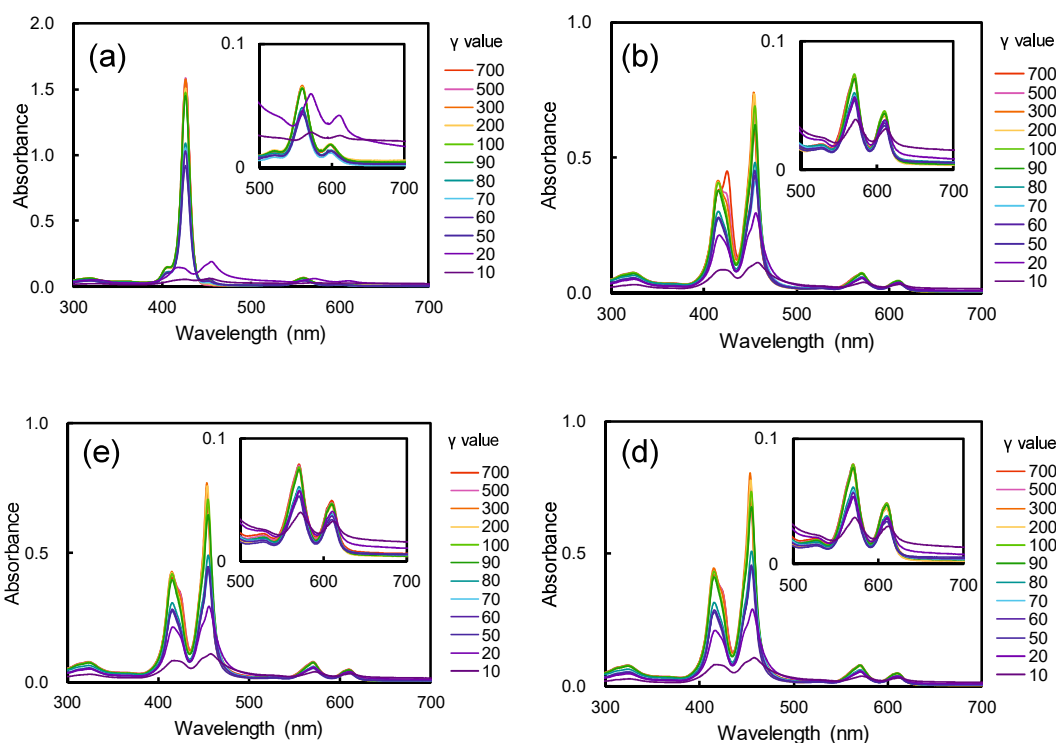


**Figure 2-5.** TEM images of the ZnTPyP fibers fabricated with the  $\gamma$  values of (a) 10, (b) 20, (c) 50, (d) 100, (e) 200, and (f) 500.

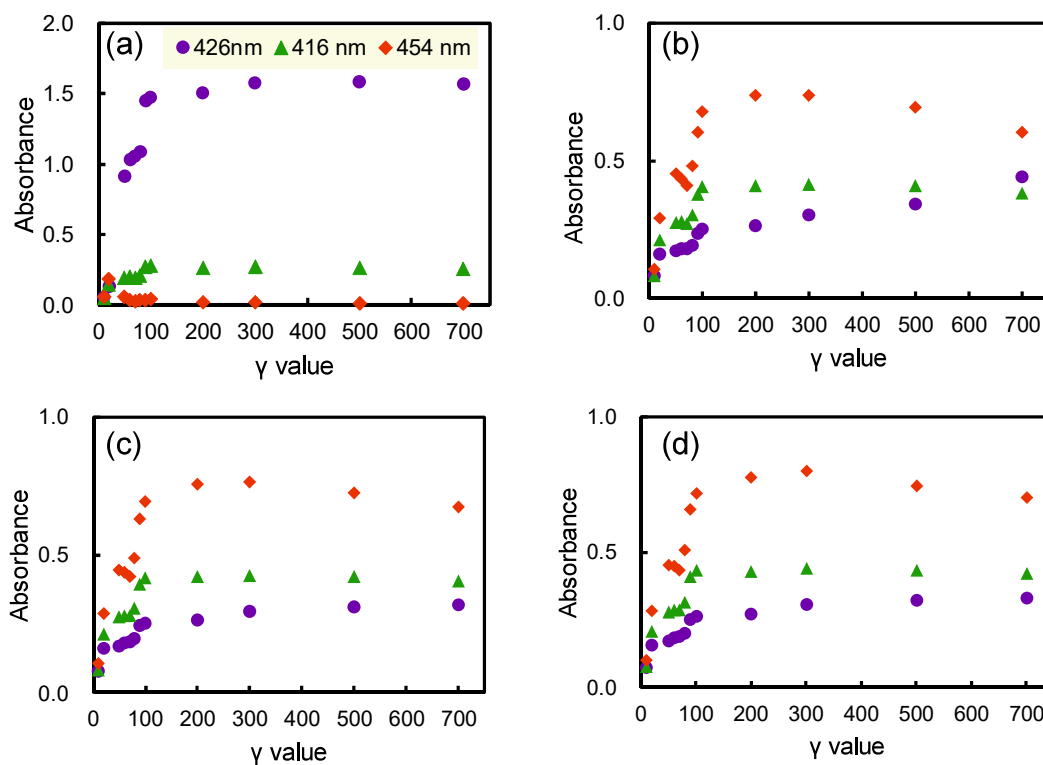


**Figure 2-6.** Distribution of length of the ZnTPyP fibers fabricated at  $\gamma = 10-500$ .

ファイバー( $[\text{ZnTPyP}] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ )のTEM画像、Figure 2-6にファイバー長分布のヒストグラムを示す。 $\gamma$ が大きくなるにつれて、ファイバー長が長くなることがわかった。また、ファイバー形成についての知見を得るために、 $\gamma$ 値を10~700の範囲で変化させ、攪拌直後、エイジング1日後、5日後および10日後の水溶液の吸収スペクトルを測定した(Figure 2-7)。Figure 2-7 (a)から分かるように、エイジングを行う前の水溶液において、 $\gamma = 10$  および20の時、Soretバンドが2本に分裂しているのに対して、50以上ではSoretバンドは1本に保たれていた。Tehrani-Baghaらは、CMCの界面活性剤濃度の水溶液中では、色素が安定化され、均一に分散して存在できると報告している<sup>[1]</sup>。また、CTABのCMCは、動的光散乱法、核磁気共鳴スペクトル測定、粘度測定などから、 $(8.4 \sim 9.7) \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ であると報告されている<sup>[6-8]</sup>。ここで、 $\gamma = 10$  および20の時はCTAB濃度がCMC以下であり、ZnTPyPが安定化されていないことは、Tehrani-Baghaらの報告と一致している。Figure 2-8には、426 nm、416 nm および454 nmの吸光度の $\gamma$ 値依存性を示す。50  $\leq \gamma \leq 100$ の範囲で、モノマー



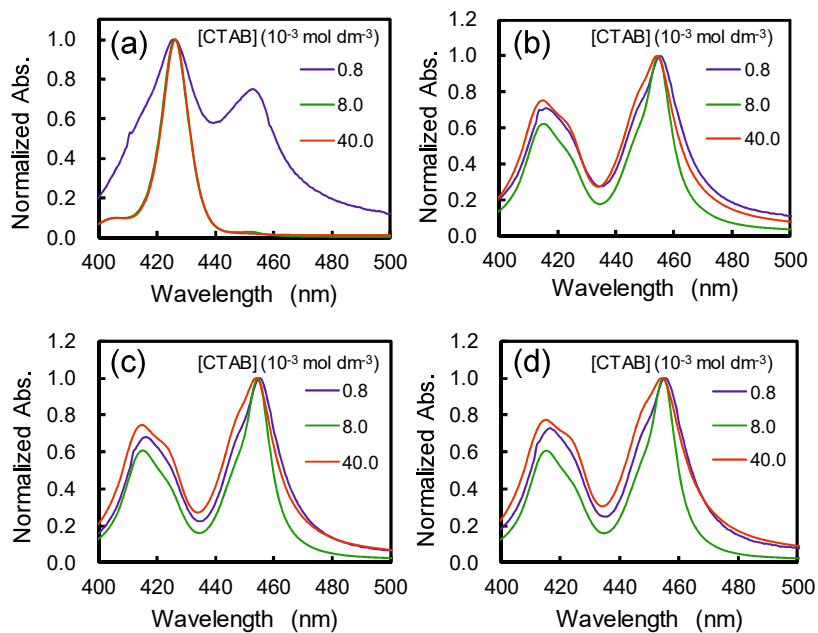
**Figure 2-7.** Absorption spectra of CTAB aqueous solution containing ZnTPyP (a) before aging and after aging for (b) 1 day, (c) 5 days, and (d) 10 days.



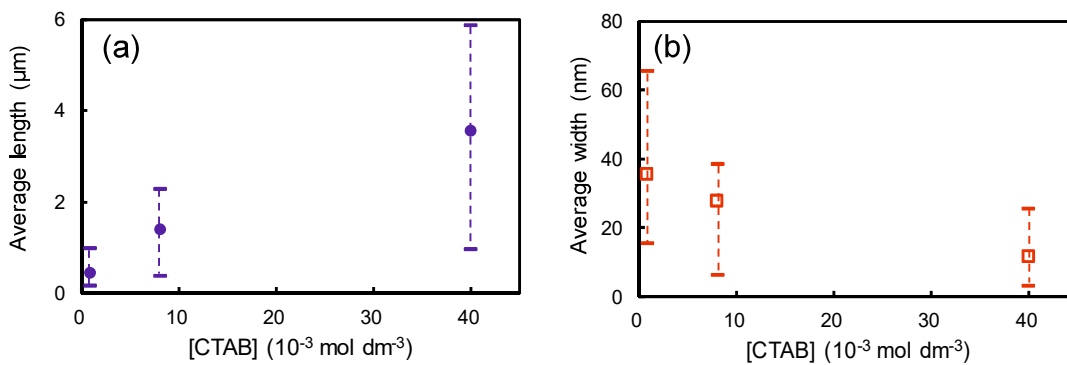
**Figure 2-8.** Dependence of absorbance at 416 nm, 426 nm, and 454 nm on  $\gamma$  value (a) before aging and after aging for (b) 1 day, (c) 5 days, and (d) 10 days.

由来の 426 nm の吸光度は、 $\gamma$  値が大きくなるにつれて直線的に増加し、それ以降はほぼ一定となった。この結果より、 $\gamma \geq 100$  の条件下において、水溶液中で ZnTPyP モノマーが安定化されると考えられる。一方で、エイジング 1 日後以降では、Soret 帯が 416 nm および 454nm の 2 つの吸収ピークに分裂した(Figures 2-7 (b)~(d))。しかし、 $\gamma \geq 200$  の範囲では、モノマーのピークも同時に観測され、その吸光度は  $\gamma$  値が大きくなるにつれて大きくなった (Figures 2-7(b)、2-8(b))。特に、 $\gamma = 500$ 、700 の場合にはその様子が顕著に現れた。Pisárcik らは CTAB のミセル会合数(1 つのミセルを形成する界面活性剤の分子数)は CTAB 濃度にほとんど依存しないと報告している<sup>9)</sup>。したがって、CMC 以上の CTAB 濃度条件では、1 分子の ZnTPyP に相互作用する CTAB の分子数は変化せず、ZnTPyP と相互作用していない CTAB ミセルの存在量が増加していると考えられる。その結果として、ZnTPyP を含む CTAB ミセル同士の接触が阻害され、モノマーの吸光度の減少が遅くなったと示唆される。また、 $\gamma = 500$ 、700 においては、エイジング 5 日後にさらに Soret 帯の分裂が進行し、10 日後では、すべての  $\gamma$  で 5 日目とスペクトルがほとんど変化しなかった。これらの結果より、CMC 以上の CTAB 濃度の水溶液中で、ZnTPyP はモノマーとして安定化され、エイジング過程にファイバーへと成長していくと考えられる。さらに、 $\gamma = 200$  が一定の条件で ZnTPyP、CTAB の双方の濃度を変化させ、吸収スペクトルの測定を行った。Figure 2-9 には、各 CTAB 濃度における ZnTPyP 水溶液の吸収スペクトルを示す。CMC 以下の CTAB 濃度である  $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の時、攪拌直後においても Soret バンドは 2 本に分裂していたのに対して、CMC 以上の CTAB 濃度である  $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  および  $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  の時は Soret バンドが 1 本のまま維持されていた。また、エイジング 1 日後では、 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  および  $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  の Soret バンドが 2 本に分裂した。この結果も Tehrani-Bagha らの報告と一致しており、さらに、Figures 2-7、2-8 の結果も合わせると、CTAB 濃度が CMC 以上になった際に ZnTPyP モノマーは CTAB によって、水溶液中で安定化されると考えられる。また、それぞれの CTAB 濃度で作製した ZnTPyP ファイバーの平均の長さや幅を Figure 2-10 に示す。



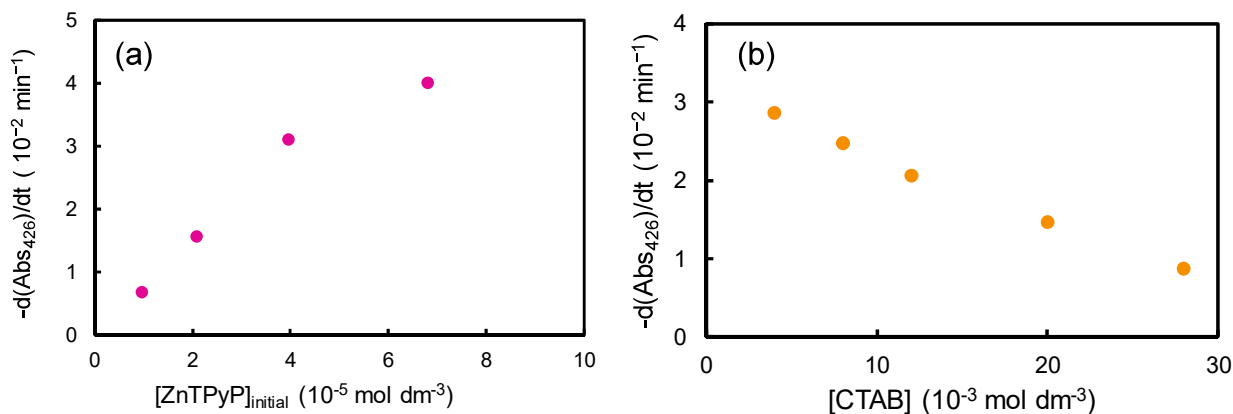


**Figure 2-9.** Normalized absorption spectra of ZnTPyP fibers ( $\gamma = 200$ ) aqueous solution synthesized with different concentration of CTAB after being aged for (a) 0, (b) 1 (c) 5, and (d) 10 days.



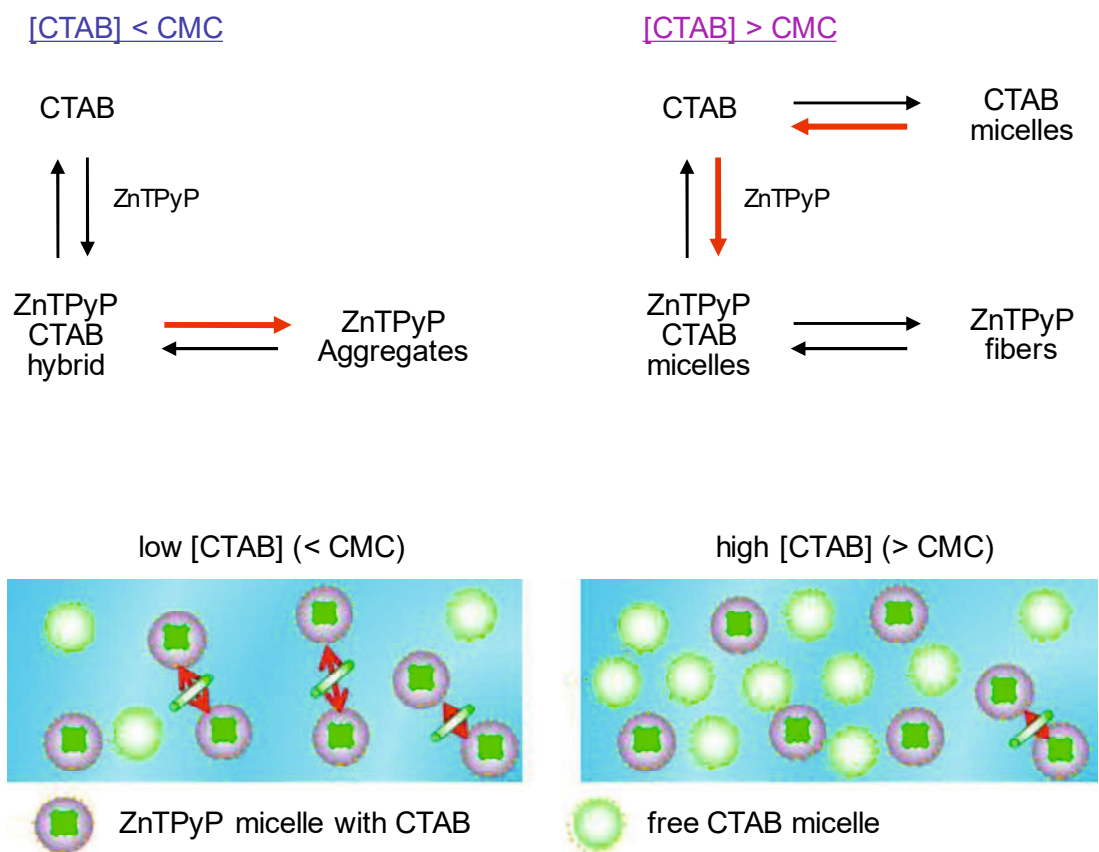
**Figure 2-10.** Average (a) length and (b) width of the obtained ZnTPyP fibers fabricated with different CTAB concentration. The average length and width were obtained by measuring those of 100 fibers.

CTAB 濃度が高くなるにつれてファイバーはより細長くなることが明らかになった。Figure 2-11(a)には、ZnTPyP ファイバー形成における初速度に対する ZnTPyP 濃度の影響( $\gamma = 200$  : 一定)を示す。ZnTPyP ファイバー形成の初速度は、426 nm の ZnTPyP モノマーの吸光度の減少の初期の傾きから見積もった。吸光度の減少速度は ZnTPyP 濃度上昇に伴い大きくなった。また、Figure 2-11(b)には ZnTPyP 濃度が一定の条件で CTAB の濃度を変化させ、 $\gamma$  値を変化させた場合の吸光度減少速度を示している。 $\gamma$  が大きくなると、吸光度の減少速度が減少した。したがって、CMC 以上の CTAB 濃度条件下において、ファイバーの形成速度に大きく影響を与えるのは  $\gamma$  値であると考えられ、Figures 2-7、2-8 に示した吸収スペクトルの結果と一致した。これらの結果より、Scheme 2-1 に考える反応経路を示す。CTAB 濃度が CMC よりも小さい場合、ZnTPyP の CTAB による安定化があまり進行せず、水溶液中で不安定であるため、直ちに自己集合し、太く短いファイバーが形成される。一方で、CTAB の濃度が CMC 以上であるとき、ZnTPyP は CTAB とミセルを形成し、水溶液中で安定に存在



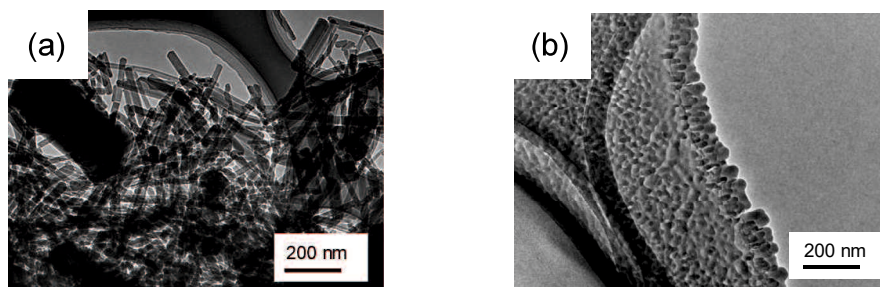
**Figure 2-11.** Fiber formation rate at (a) the different concentrations of ZnTPyP and CTAB ( $\gamma = 200$ ) and the different  $\gamma$  value ( $[\text{ZnTPyP}] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ). The reaction solutions were aged at  $50^\circ\text{C}$ .

できるため、緩やかに自己集合が起こり、結果として細長いファイバーが形成したと考えられる。 $\gamma$  の上昇に伴うファイバー形成速度の低下は、ZnTPyP と相互作用していない CTAB ミセルによる ZnTPyP ミセル同士の接触の阻害であると考えられる。



**Scheme 2-1.** Formation process of ZnTPyP self-assemblies when the concentration of CTAB is lower or higher than CMC of CTAB.

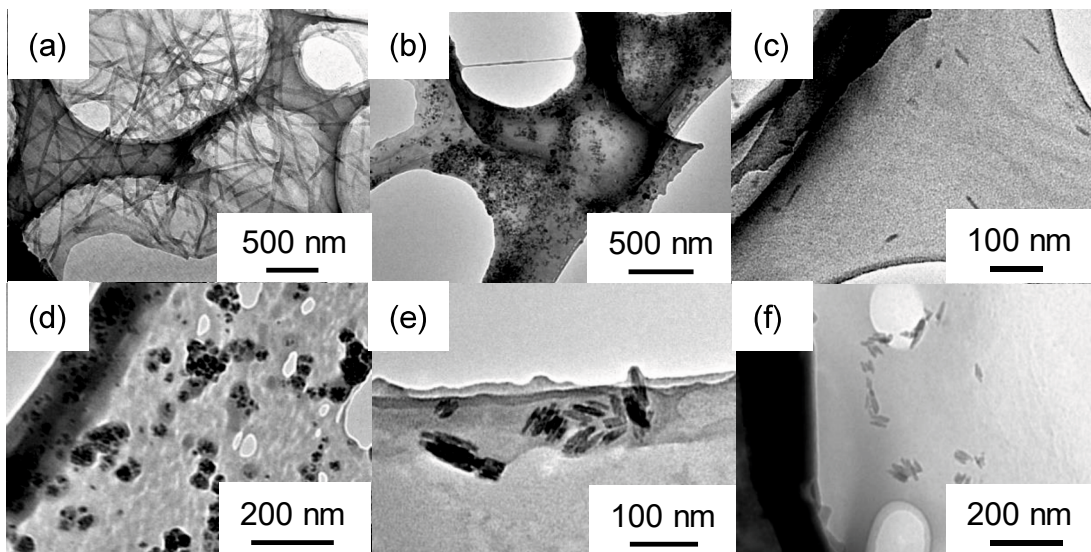
これまでの結果で、CTAB 濃度がファイバーの成長に大きく寄与するとの知見を得ることができた。一方で作製されたファイバーが CTAB 非存在下で安定に存在できるかは明らかではない。Figure 2-12 (a)は、ZnTPyP ファイバー水溶液を 40°C の条件下に置き、溶媒である水をすべて蒸発させた結果、得られた固体の TEM 画像を示す。溶液中と比較して、ファイバー長が短くなったが、1D 構造を持つ ZnTPyP 自己集合体が確認された。しかしながら、過剰に存在する CTAB を除去するために行った水洗の後、ファイバーは完全に消失していた(Figure 2-12 (b))。この結果より、ZnTPyP ファイバーを維持するためには、テンプレート



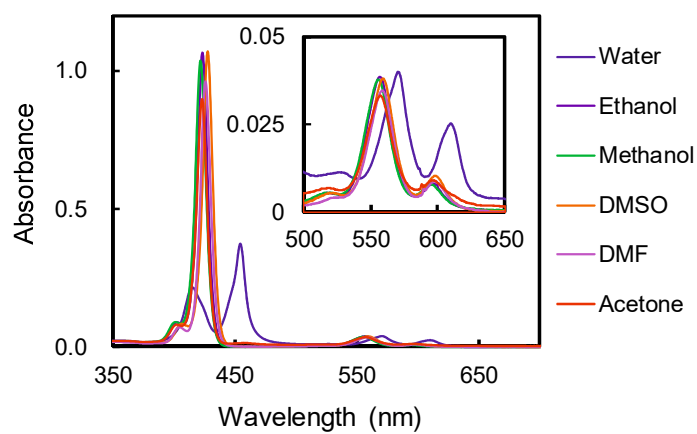
**Figure 2-12.** TEM images of ZnTPyP powder obtained by decantation of ZnTPyP solution (a) before washing and (b) after washing with water.

として CTAB が ZnTPyP の周囲にあることが不可欠であると考えられる。この結果をさらに調査するために、 $\gamma = 200$  で作製した ZnTPyP ファイバー水溶液を様々な溶媒に加え TEM 画像を測定した。この際の ZnTPyP ファイバー水溶液と溶媒の比は 1 : 20 (v/v)であった。

Figure 2-13 に各溶媒中での ZnTPyP の TEM 画像を示す。水以外の溶媒に ZnTPyP ファイバーを加えた際、ファイバーを観測することができなかった。本実験で用いた有機溶媒は、界面活性剤の疎水基と相互作用することで、ZnTPyP 周囲から CTAB を除去することが可能である。したがって、ZnTPyP がファイバー形状を維持するためには、CTAB が不可欠であることが示された。また、Figure 2-14 にはそれぞれの溶液の吸収スペクトルを示す。ファイバ



**Figure 2-13.** TEM images of ZnTPyP fibers after being added into (a) water, (b) acetone, (c) methanol, (d) ethanol, (e) DMF, and (f) DMSO.

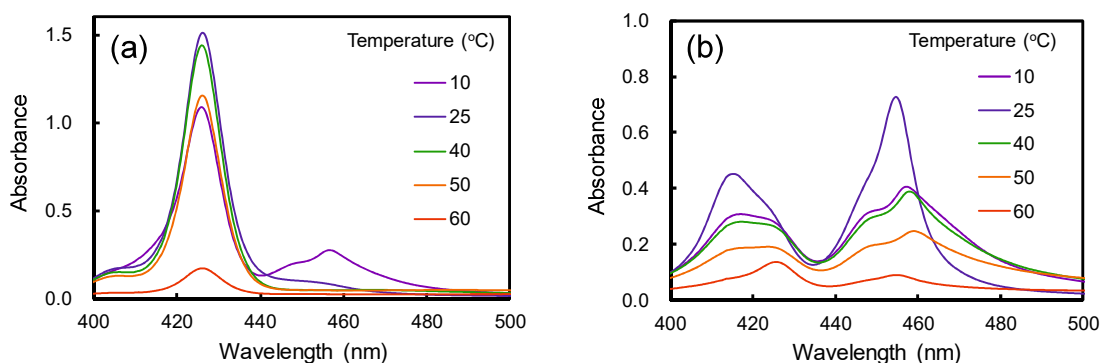


**Figure 2-14.** Absorption spectra of ZnTPyP fibers aqueous solution in various solvents.

ーが消失した有機溶媒中では Soret バンドが再び 1 本に戻ることがわかった。この結果からも、ZnTPyP ファイバーを維持するためには、CTAB は不可欠であることが支持される。加えて、ZnTPyP ファイバーの形成は吸収スペクトルの測定によって追跡可能であると示唆される。

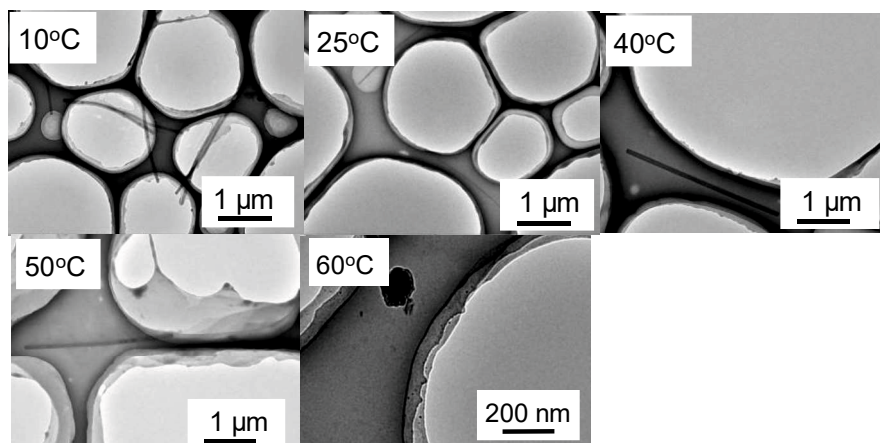
#### 2.3.4. 攪拌時の温度およびエイジング温度の影響

ファイバー形成に温度がどの程度影響するか調査した。はじめに、ZnTPyP クロロホルム溶液を CTAB 水溶液に加え、1 時間の攪拌を行った際の温度の影響について調査した。Figure 2-15 に異なった攪拌温度で作製した ZnTPyP を含む CTAB 水溶液の吸収スペクトルを示す。

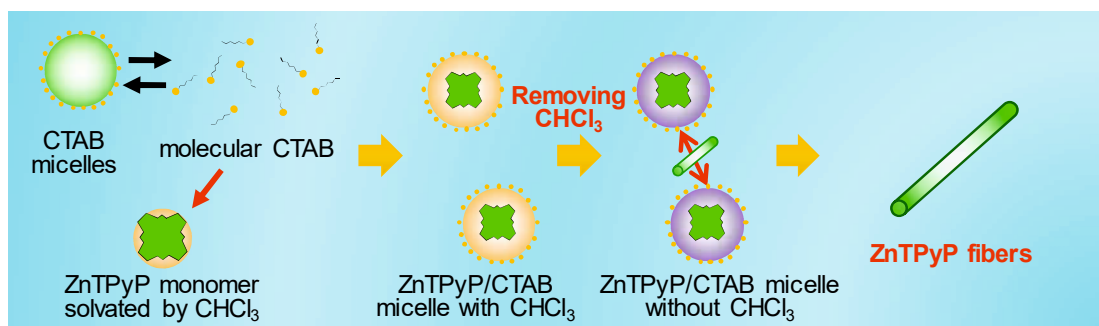


**Figure 2-15.** Absorption spectra of ZnTPyP fibers fabricated at different temperature (a) just after stirring for 1 h and (b) after aging for 10 days.

攪拌直後の吸収スペクトルにおいて(Figure 2-15 (a))、426 nm の ZnTPyP モノマーミセルの Soret 帯の吸光度は 25°C の時最大となり、その後温度の増加に伴って、減少した。特に 60°C で攪拌した際には、吸光度が著しく低く、ZnTPyP が沈殿した。クロロホルムの沸点は約 62°C であり、60°C の攪拌条件では水溶液中でのクロロホルムの沸騰が確認された。また、ZnTPyP の粉末を CTAB 水溶液中に加えた際には、ZnTPyP は CTAB 水溶液中にほとんど溶解しなかった。これらの結果より、ZnTPyP が CTAB 水溶液中で安定化されるためには、クロロホルムによって溶媒和されている必要があると考えられ、溶媒和されていない ZnTPyP は即座に自己集合すると考えられる。さらに、10~50°C で攪拌を行った場合、ファイバーが形成されたが、60°C で攪拌を行ったときにはファイバーは形成しておらず、不規則な凝集体が確認された(Figure 2-16)。これらの結果より、Scheme 2-2 のような過程を経てファイバーが形成



**Figure 2-16.** TEM images of ZnTPyP fibers fabricated at different stirring temperature.

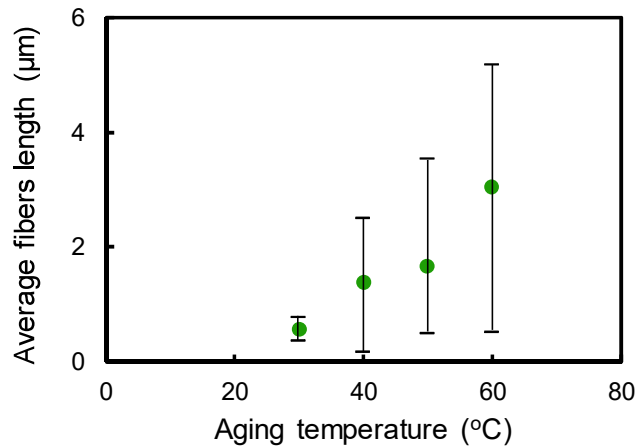


**Scheme 2-2.** Formation process of the ZnTPyP fibers.

されていると考えられる。初めに、クロロホルムに溶媒和された ZnTPyP が水溶液中で CTAB と相互作用することで、ミセルを形成し、その後クロロホルムの蒸発に伴って ZnTPyP ミセルの安定度が低下するために自己集合が起こり、ファイバーが形成されると示唆される。

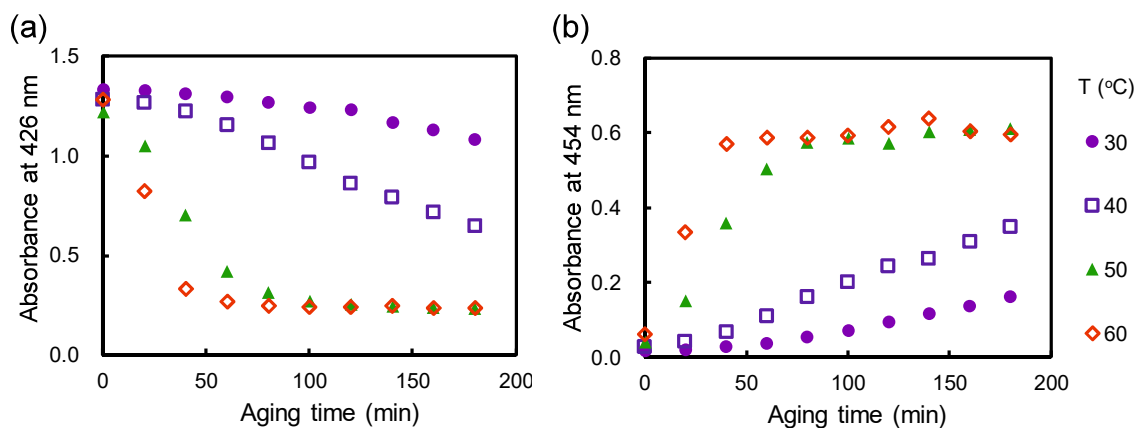
次にエイジング温度を 30、40、50 および 60°C に変化させることで、エイジング温度について調査した。Figure 2-17 は、各温度でエイジングしたファイバーの平均ファイバー長の温度依存性を示している。エイジング温度が高くなるにつれてファイバーは長くなることがわかった。また、エイジング開始から 180 分間、20 分おきに溶液の吸収スペクトルを測定





**Figure 2-17.** Dependence of the average length of the obtained ZnTPyP fibers fabricated at  $\gamma = 200$  on aging temperature.

し、モノマー由来の 426 nm およびファイバー由来の 454 nm の吸光度変化を追跡した(Figure 2-18)。Figure 2-18 (a)に示すように、エイジング温度が増加するにつれて、426 nm の吸光度の減少速度が増加した。また同時に、426 nm の吸光度減少と相補的に 454 nm の吸光度が増加した(Figure 2-18 (b))。したがって、エイジング温度が高いほど、ファイバー形成速度は速くなると考えられる。



**Figure 2-18.** Time profiles of absorbance at (a) 426 nm and (b) 454 nm of the CTAB solution containing ZnTPyP aged at the different temperature.



## 2.4. まとめ

本章では、ZnTPyP ファイバー形成に影響を与える因子について記述した。界面活性剤中のアルキル鎖の炭素数と ZnTPyP に対する可溶化力には直線関係があり、アルキル鎖長が長くなるほど SP 値は大きくなった。しかしながら、アルキル鎖長が長くなると SP 値が大きくなるだけではなく、界面活性剤自身の水への溶解度が減少するため、SP 値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の知見を得た。本研究で使用した界面活性剤では、上記の観点から CTAB が最適であった。また、ZnTPyP が安定化されるためには CTAB 濃度が CMC 以上である必要があった。ZnTPyP はモノマーの状態で CTAB に安定化され、エイジングの過程でファイバーへと成長することが明らかとなった。また、ZnTPyP に対する CTAB とのモル比( $\gamma$  値)が大きくなるにつれて、ファイバーの形成速度は遅くなった。CTAB はミセルの会合数が濃度に依存しないため<sup>9)</sup>、ZnTPyP と相互作用していない CTAB ミセルが ZnTPyP 同士の接触を妨げることが原因として考えられる。ZnTPyP が CTAB に安定化されるためには、クロロホルムが ZnTPyP を溶媒和していることが重要であり、クロロホルムで溶媒和されていない ZnTPyP は CTAB とミセルを形成することはできなかった。ファイバーの形成は、クロロホルムを含む ZnTPyP モノマーミセル中からクロロホルムが除去された結果、ZnTPyP モノマーミセルの安定度が低下することで進行すると考えられる。したがって、攪拌時の温度が形成するファイバーに大きく影響を与える。一方で、エイジング過程では、エイジング温度が高いほどファイバー形成速度が向上する結果が得られた。

## 2.5. 参考文献

[1] A. R. Tehrani-Bagha, K. Holmberg, Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions. *Materials* **2013**, 6, 580-608.

Doi: 10.3390/ma6020580

[2] A. R. Tehrani-Bagha, R. G. Singh, K. Holmberg, Solubilization of Two Organic Dyes by Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, 417, 133-139.

Doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.10.006

[3] A. R. Tehrani-Bagha, R. G. Singh, K. Holmberg, Solubilization of Two Organic Dyes by Cationic Ester-Containing Gemini Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 376, 112-118.

Doi: 10.1016/j.jcis.2012.02.016

[4] A. Abe, T. Imae, S. Ikeda, Solubilization of Aqueous Solutions of Alkyltrimethylammonium Halides toward A Water-Insoluble Dye. *Colloid Polym. Sci.* **1987**, 265, 637-645.

Doi: 10.1007/BF01412780

[5] T. Imae, A. Abe, Y. Taguchi, S. Ikeda, Solubilization of Water-Insoluble Dye in Aqueous Solutions of Dodecyltrimethylammonium Halides, and Its Relation to Micelle Size and Shape. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 109, 567-575.

Doi: 10.1016/0021-9797(86)90338-3

[6] X. Cui, S. Mao, M. Liu, H. Yuan, Y. Du, Mechanism of Surfactant Micelle Formation. *Langmuir* **2008**, 24, 10771-10775.

Doi: 10.1021/la801705y

[7] S. K. Shah, S. K. Kumar, A. Bhattarai, Effect of Methanol on Viscosity of Aqueous Solutions of Cationic Surfactants at 298.15 to 323.15 K. *Journal of Chemistry*, **2016**, Article ID 2176769, 5 pages.

Doi: 10.1155/2016/2176769

[8] G. A. Sorci, T. D. Walker, Phenomenon Observed at the Onset of Micellization Using Static Light Scattering. *Langmuir* **2005**, 21(3), 803-806.

Doi: 10.1021/la0487186

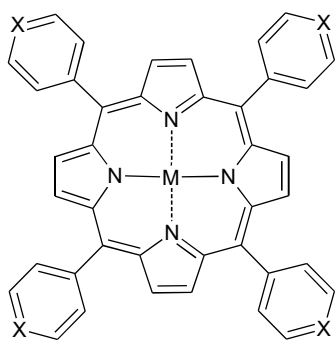
[9] M. Pisárčik, F. Devínsky, M. Pupák, Determination of Micelle Aggregation Numbers of Alkyltrimethylammonium Bromide and Sodium Dodecyl Sulfate Surfactants Using Time-Resolved Fluorescence Quenching. *Open Chem.* **2015**, 13 922-931.

Doi: 10.1515/chem-2015-0103

### 第三章 ZnTPyP ファイバー中で働く相互作用

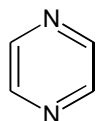
#### 3.1. 緒言

本研究では、界面活性剤アシスト法により作製した ZnTPyP ファイバーの光触媒作用の知見を得ることを目的としているが、第一章で述べたように、超分子化合物は、その分子配置、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<sup>[1-4]</sup>。したがって、ZnTPyP ファイバーがどのような相互作用によって形成されているかを明らかにする必要がある。Guo らを含むいくつかの研究グループは、吸収スペクトルの測定から ZnTPyP ファイバーが  $\pi$ - $\pi$  相互作用により J 会合体が形成することで構築されると主張している<sup>[5-8]</sup>。しかしながら、ファイバー形成後に  $\pi$ - $\pi$  相互作用が働いていることを示唆したのみであり、実際に  $\pi$ - $\pi$  相互作用がファイバーを形成するために不可欠な相互作用であるかは明らかではない。一方で、中心の亜鉛原子とピリジル基の窒素原子間での配位結合であると主張する研究者もいる<sup>[9,10]</sup>。Sun らは作製した ZnTPyP ロッドの X 線構造解析により配位結合が形成されていると結論付けたが、X 線構造解析は固体状態の ZnTPyP ロッドで行われているため、水溶液中での相互作用については不明である。本章では、ZnTPyP ファイバーが形成されるために不可欠な相互作用を調査するために、ZnTPyP、5,10,15,20-Tetrakis(-4-pyridyl)porphyrin (TPyP)、Zn(II) 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (ZnTPP) および Zn(II) 5,10,15,20-Tetrakis(1-methyl-pyridinium-4-yl)porphyrin (ZnTMPyP) に同様の界面活性剤アシスト法の操作を行い、形成した自己集合体を比較した。また、第二章で示した、ファイバー形成時の Soret 帯の分裂について励起子カップリングモデルを用いて考察した。

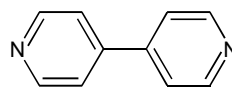


	M	X
ZnTPyP	Zn	N
TPyP	2H	N
ZnTPP	Zn	C-H
ZnTMPyP	Zn	N-CH <sub>3</sub>

**Figure 3-1.** Chemical structures of porphyrin derivatives used in this study.



Pyrazine  
(Pz)



4,4'-bipyridyl  
(4,4'-bpy)

**Figure 3-2.** Chemical structures of pyrazine and 4,4'-bipyridyl used as bidentate ligands in this study.

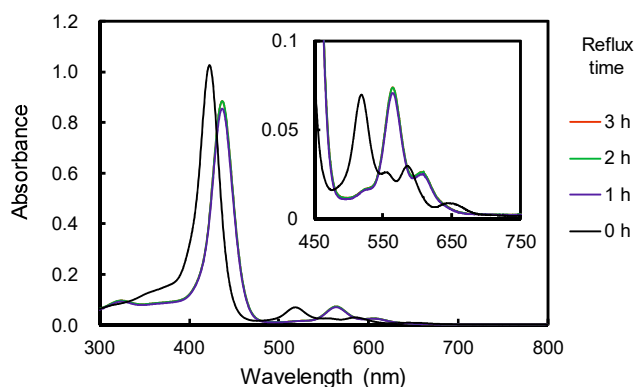
## 3.2. 実験操作

### 3.2.1. 試薬

5,10,15,20-Tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin (TMPyP) *p*-Toluenesulfonate、ZnTPP、Pyrazine (Pz)、4,4'-bipyridyl (4,4'-bpy)は東京化成工業株式会社より購入した。CTAB(試薬)、クロロホルム(CHCl<sub>3</sub>、和光一級)、重クロロホルム(CDCl<sub>3</sub>、NMR 用)、塩化亜鉛(ZnCl<sub>2</sub>、試薬特級)は富士フィルム和光純薬株式会社より購入した。ZnTPyP、TPyP は Sigma Aldrich より購入した。過塩素酸ナトリウム(NaClO<sub>4</sub>、試薬特級)は関東化学から購入した。

### 3.2.2. ZnTMPyP の合成

ZnTMPyP は文献を参考にして合成した<sup>[11,12]</sup>。50.02 mg ( $3.67 \times 10^{-5}$  mol)の TMPyP を 10 mL の水に溶解させた。飽和 ZnCl<sub>2</sub> 水溶液 0.5 mL を TMPyP 水溶液に加え、300 rpm の攪拌の下、100°C で 3 時間還流した。溶液を室温まで放冷し、飽和 NaClO<sub>4</sub> 水溶液を滴下して生成物を沈殿させた。得られた粉末を濾過、回収し、水を用いて再結晶を行ったのちに乾燥させた。ZnTMPyP の生成は、紫外可視分光光度計を用いて、TMPyP の Q バンドが 4 本から 2 本に変化する様子を追跡することにより確認した(Figure 3-3)。反応溶液の吸収スペクトルの測定は、還流開始から 1 時間毎に反応溶液を回収し、水で 20 倍希釈して行った。光路長は 0.1 cm とした。



**Figure 3-3.** Absorption spectra of ZnTMPyP reaction solution during the reflux process.

### 3.2.3. 界面活性剤アシスト法によるポルフィリン誘導体の自己集合体の作製

$4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  のポルフィリン誘導体クロロホルム溶液 5 mL を  $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の CTAB 水溶液 50 mL に加え、1200 rpm で 1 時間攪拌し、クロロホルムを蒸発させた。ZnTMPyP は水溶性であり、クロロホルムには難溶であったため、混合水溶液 50 mL 中における ZnTMPyP および CTAB 濃度がそれぞれ  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  となるように、ZnTMPyP 水溶液 5 mL を CTAB 水溶液 45 mL 中に加えた。攪拌後の水溶液を 40°C で 10 日間エイジングした。また、クロロホルムが蒸発した後の水溶液中のポルフィリン化合物に対する CTAB のモル比を  $\gamma$  値と定義する。

$$\gamma = \frac{\text{mole of CTAB}}{\text{mole of Porphyrin}} \quad (3-1)$$

### 3.2.4. ZnTPP に対する 2 座配位子の添加

$4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の ZnTPP クロロホルム溶液 5 mL および  $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  の Pz もしくは 4,4'-bpy のクロロホルム溶液 5 mL を  $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の CTAB 水溶液 50 mL に加え、1200 rpm で 1 時間攪拌した。攪拌後の水溶液を 40°C で 10 日間エイジングした。ここで得られた自己集合体をそれぞれ ZnTPP/Pz、ZnTPP/4,4'-bpy とおく。

### 3.2.5. キャラクターゼーション

作製したポルフィリン自己集合体の形状は透過型電子顕微鏡(TEM、JEM-2100、JEOL)を用いて観察した。溶液の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計(UV-1600、島津製作所)を用いて測定した。水素原子の核磁気共鳴( $^1\text{H-NMR}$ )スペクトルは核磁気共鳴装置(BRUKER SPCTROSPIN AVANCE400S、Bruker、400 MHz)を用いて測定した。

### 3.2.6. 量子化学計算

量子化学計算は Gaussian 16 を用いた密度汎関数理論(DFT)に基づく計算により行った。汎関数は B3LYP および分散力が考慮された B97D を使用し、基底関数は C、H、N 原子に対しては 6-31+G(d,p)、Zn 原子に対しては LANL2DZ を適用させた。

### 3.2.7. 蛍光寿命測定

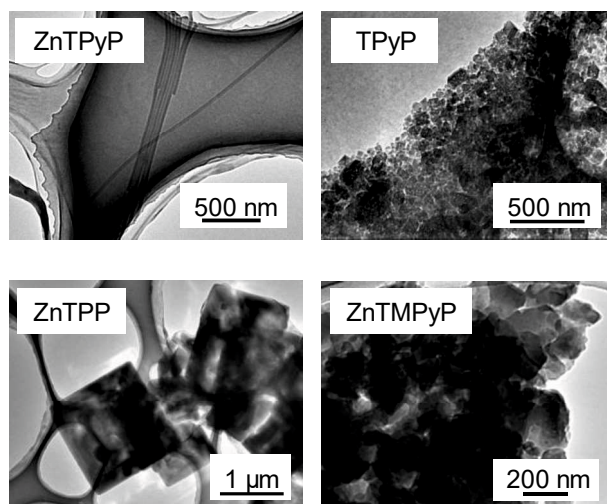
時間依存蛍光スペクトルはポリクロメーター(Acton Research、SpectraPro150)を備え付けたストリークスコープ(浜松ホトニクス、C4334-01)を使用したシングルフォトンカウンティング法を用いて測定した。Ti: サファイアレーザー (スペクトラ・フィジックス、Tsunami 3941-M1BB、fwhm 100 fs)をダイオード励起固体レーザー(スペクトラ・フィジックス、Millennia VIIIs)とともに放出することでレーザーパルスを発生させた。ZnTPyP を励起させるために、Ti: サファイアレーザーの波長を高調波発生器(スペクトラ・フィジックス、GWU-23FL)を用いた第二次高調波発生(SHG)によって 420 nm もしくは 450 nm に変換した。



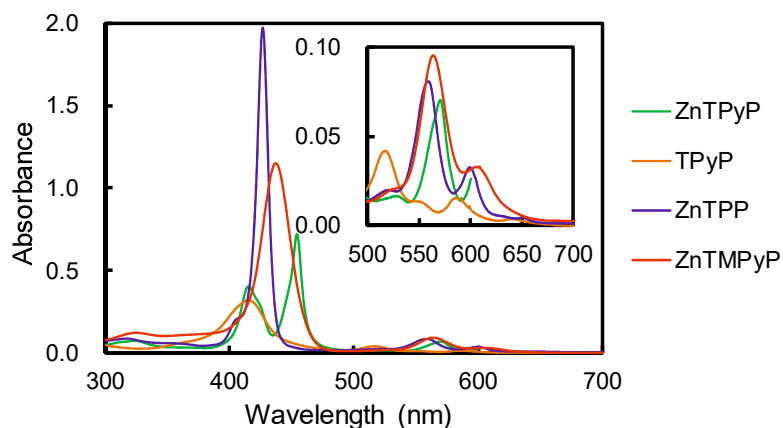
### 3.3. 結果・考察

#### 3.3.1. ZnTPyP ファイバー形成時に働く相互作用の決定

Figure 3-4 にそれぞれのポルフィリン化合物で作製した自己集合体の TEM 画像を、Figure 3-5 に 10 日間のエイジング後のそれぞれの溶液の吸収スペクトルを示す。ZnTPyP を用いた場合、ファイバーが形成していたが、TPyP、ZnTPP、ZnTMPyP ではファイバーが形成されなかった。TPyP、ZnTPP、ZnTMPyP の吸収スペクトルはエイジング前後で変化が見られな

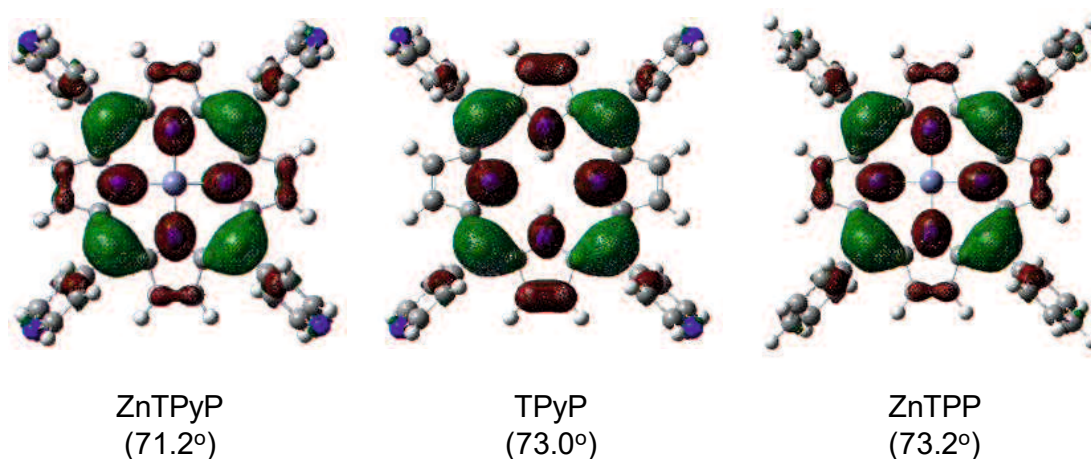


**Figure 3-4.** TEM images of self-assemblies composed of ZnTPyP, TPyP, ZnTPP, or ZnTMPyP after aging at 40°C for 10 days.



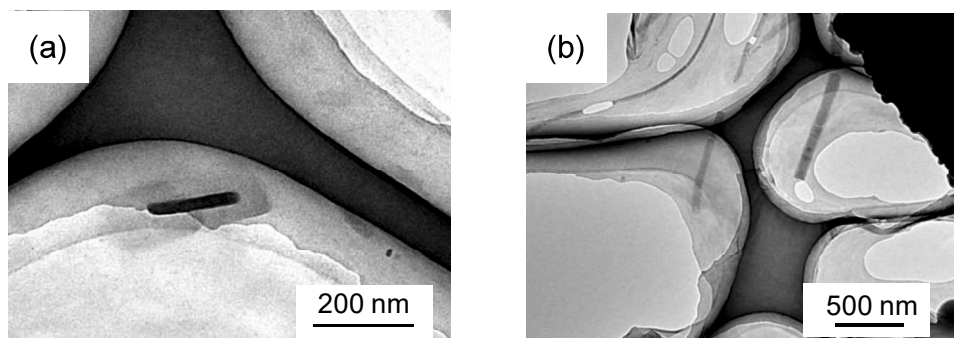
**Figure 3-5.** Absorption spectra of the aqueous solutions containing porphyrin derivatives self-assemblies after aging at 40°C for 10 days. Enlarged region of Q band was inserted.

かった。ZnTPyP は親水性であり、Figure 3-3 で示した界面活性剤を含まない水溶液中での吸収スペクトルとスペクトルの形状が一致したことから、CTAB とミセルを形成しておらず、水溶液中に溶解しているのみであると考えられる。一方で、ZnTPyP、TPyP、ZnTPP はいずれも疎水性であり、水溶液中で CTAB と相互作用することで水中に溶解していると示唆される。ZnTPyP 分子同士が自己集合体を形成するうえで、起こりうる相互作用として、 $\pi$ - $\pi$  相互作用、カチオン- $\pi$  相互作用、Zn とピリジル基の N 原子の配位結合が考えられる。DFT 計算から得られた、ZnTPyP、TPyP および ZnTPP の HOMO の電子分布、*meso* 位の置換基とポルフィリンマクロ環の二面角は類似しており、これらすべての色素で  $\pi$  電子による相互作用は同様に起こりうると考えられる(Figure 3-6)。また、カチオン- $\pi$  相互作用がファイバー形成に不可欠な相互作用であった場合、ZnTPP でもファイバーは形成するはずである。しかしながら、TPyP、ZnTPP ではファイバーが形成しなかったことから、ZnTPyP ファイバーの形成に寄与する相互作用は ZnTPyP 分子の中心の Zn 原子と他の ZnTPyP 中のピリジル位に含まれる N 原子間の配位結合であると考えられる。この結果より、ZnTPP のような分子



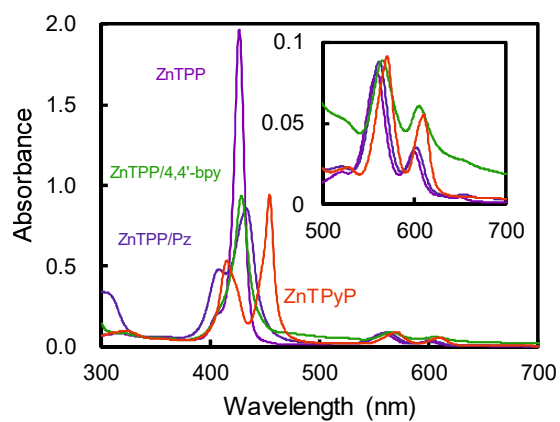
**Figure 3-6.** Electron distribution of HOMO of ZnTPyP, TPyP, and ZnTPP calculated by following density functional theory with B3LYP/6-31+G(d,p)/LANL2DZ. Values in parentheses show dihedral angles between porphyrin ring and phenyl or 4-pyridyl group.

内に配位可能な部位を有していない化合物であっても、二座架橋配位子を加えることで、1D構造体が作製可能であると予測される。実際に、単独では1D構造を形成しなかった ZnTPP に対して、2座配位子として100当量の Pz もしくは 4,4'-bpy を加えて、同様の界面活性剤アシスト法による操作を行った結果、1D構造体が確認された(Figure3-7)。また Figure 3-8 は、ZnTPP、ZnTPyP ファイバー、ZnTPP/Pz および ZnTPP/4,4'-bpy の吸収スペクトルを示す。ZnTPP/Pz の Soret 帯は ZnTPP の Soret 帯の吸収波長よりも長波長および短波長にシフトしており、ZnTPP/4,4'-bpy では、ZnTPP の Soret 帯よりも長波長シフトしていた。これらのスペクトル変化は、中心の Zn 原子と配位子中の N 原子との配位結合に起因すると考えられる。中心の亜鉛原子に対して、ピリジル基が配位可能であるか調査するために、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行った。Figures 3-9 (a)~(c)には ZnTPP、4,4'-bpy および同じモル数の ZnTPP、4,4'-bpy を含む CDCl<sub>3</sub> 溶液の <sup>1</sup>H-NMR チャートを示している。7.26 付近のピークは CDCl<sub>3</sub> に起因する



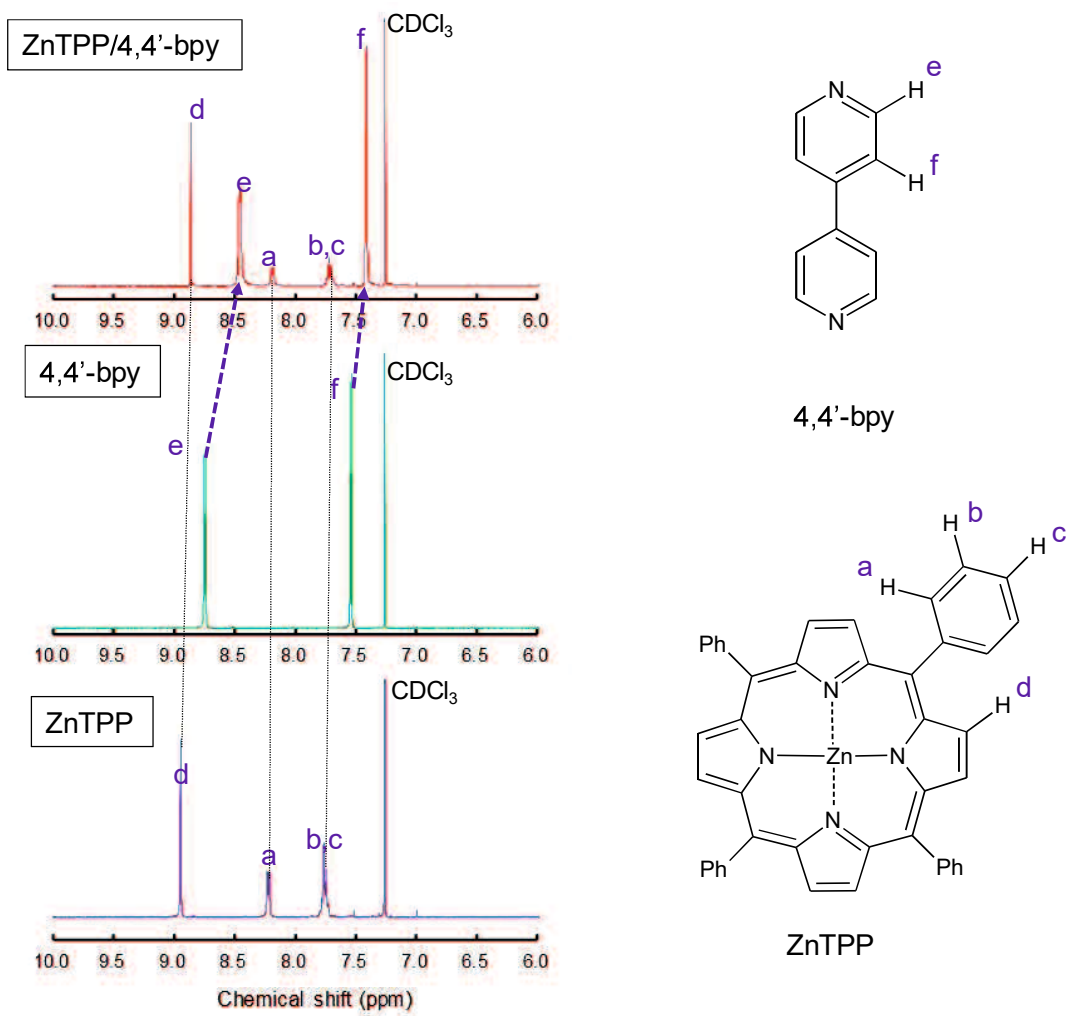
**Figure 3-7.** TEM images of (a) ZnTPP/Pz and (b) ZnTPP/4,4'-bpy ([Ligand]/[ZnTPP] =100) fabricated by surfactant-assisted method at  $\gamma = 200$  after aging at 40°C for 10 days.

シグナルであり、それぞれのピークの帰属は図中に示してある。Figure 3-9 (c) に示しているように、ZnTPP と 4,4'-bpy が共存する系では、4,4'-bpy の <sup>1</sup>H に帰属されるシグナルが高磁場側にシフトしていた。ピリジン部位を持つ配位子が ZnTPP にピリジン部位を介して axial



**Figure 3-8.** Absorption spectra of self-assemblies of ZnTPP, ZnTPP/Pz, ZnTPP/4,4'-bpy and ZnTPyP fabricated by surfactant-assisted method at  $\gamma = 200$  after aging at 40°C for 10 days.

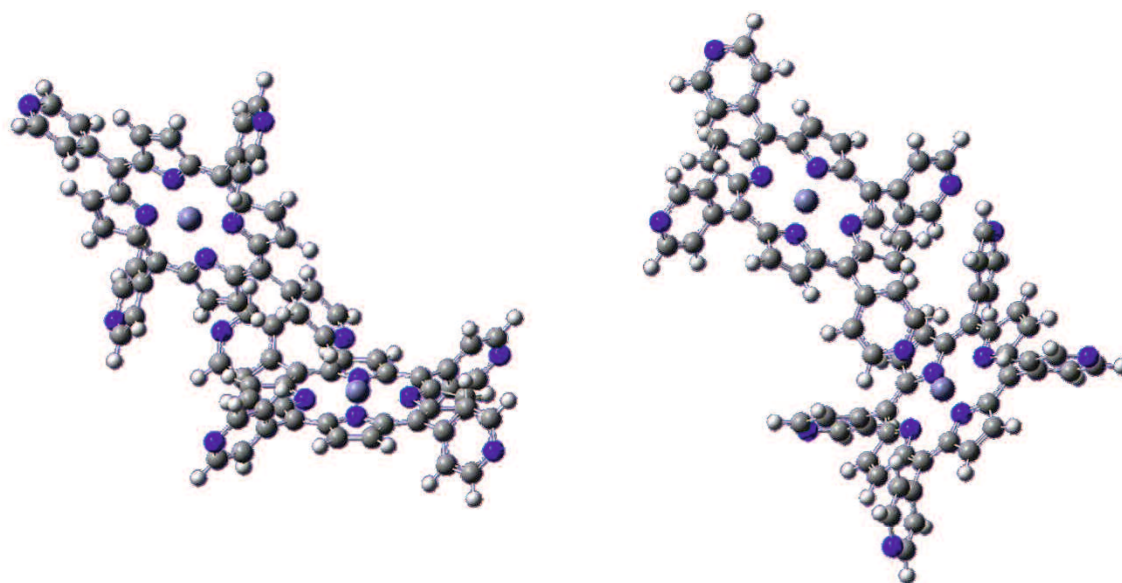
位から配位した際に、ピリジル基の  $\alpha$  位および  $\beta$  位のプロトンの化学シフトは高磁場側へシフトすると報告されており<sup>[13-15]</sup>、本研究で得られた  $^1\text{H-NMR}$  チャートにおいても同じような結果が得られたことから、ピリジン配位子は中心の Zn に配位していると考えられる。



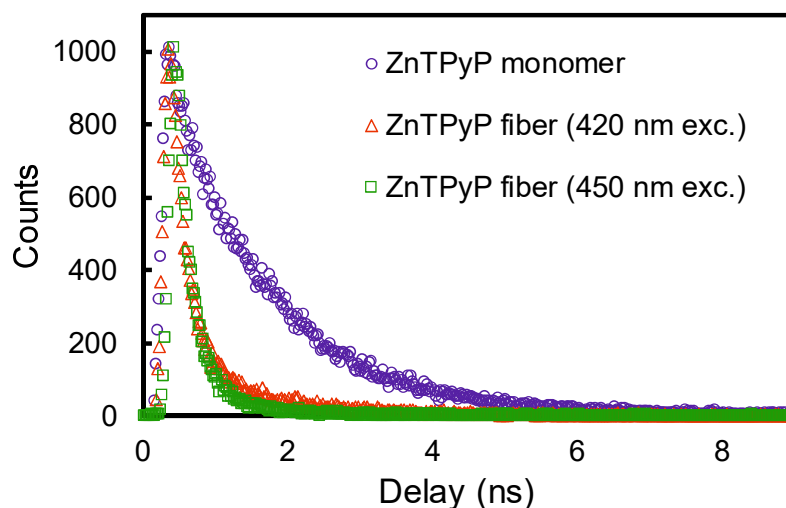
**Figure 3-9.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of ZnTPP, 4,4'-bpy, and ZnTPP/4,4'-bpy with equivalent concentration.

### 3.3.2. ZnTPyP ファイバーの光吸収特性

ZnTPyP はファイバーを形成したときに Soret 帯が 2 つに分裂し、このスペクトルの分裂は、励起子カップリングにより引き起こされる励起エネルギーの分裂に起因する可能性がある。したがって、ZnTPyP ファイバー中で ZnTPyP 分子同士が励起子カップリングを起こしうるか議論する必要がある。Figure 3-10 に、B97D を汎関数として用いた DFT 計算による配位結合を通して形成された ZnTPyP 二量体の最適化構造を示す。それぞれの ZnTPyP 分子のポルフィリンマクロ環は直交しておらず、傾いた状態となり、もし CTAB ミセル中においても、同様の配向が存在していると考ええると、ZnTPyP ファイバー中のそれぞれの ZnTPyP 分子は、隣接する ZnTPyP 分子と  $\pi$ - $\pi$  相互作用をすることが可能であると考えられる。また、時間依存蛍光スペクトル法による蛍光寿命測定を行った結果、ZnTPyP モノマーの減衰曲線は、単一指数関数的、ZnTPyP ファイバーでは二重指数関数的であった(Figure 3-11)。420 nm の励起光で測定したモノマーの蛍光寿命は 1.44 ns であり、ファイバーでは 1 成分目、2 成分目がそれぞれ 0.22 ns、1.24 ns であった(Table 3-1)。ポルフィリン化合物が  $\pi$ - $\pi$  相互作用を介して会合体を形成した時、励起子カップリングによって、ポルフィリン分子間での励起



**Figure 3-10.** Optimized structure of the ZnTPyP dimer formed through coordination bond calculated by density functional theory with B97D/6-31+G(d,p)/LANL2DZ.



**Figure 3-11.** Decay curves of fluorescence lifetime of CTAB aqueous solution containing ZnTPyP monomer or fiber.

**Table 3-1.** Fluorescence lifetime of CTAB aqueous solution containing ZnTPyP monomer or fiber.

sample	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$A_2$ (%)
monomer	420	1.44	100	—	—
fiber	420	0.22	88.78	1.24	11.22
	450	0.20	88.03	0.76	11.97

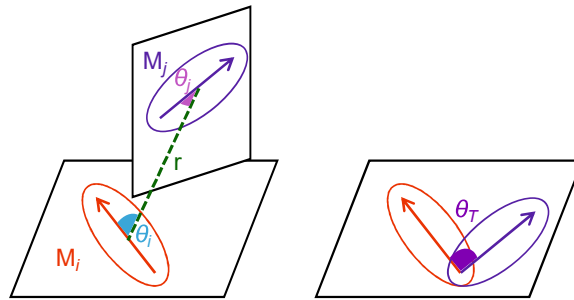
エネルギーの移動が起こった結果、蛍光寿命が短くなると報告されている<sup>[16-22]</sup>。したがって、ZnTPyP ファイバー中では ZnTPyP 分子同士が  $\pi$ - $\pi$  相互作用を介して励起子カップリングを形成しており、0.22 ns の蛍光寿命は励起エネルギー移動に由来する寿命であると考えられる。また、2成分目の 1.24 ns はモノマーで観測された 1.44 ns に近い値を示しており、ファイバーを形成しなかったモノマーに帰属可能である。これらの結果より、ファイバー中で起

こるそれぞれの ZnTPyP 分子の遷移双極子モーメントの相互作用により生じた励起子カップリングによって Soret 帯が 2 本に分裂したと考えられる。Satake らは同一平面上にない遷移双極子モーメントによる励起子カップリングは配向因子( $\kappa$ )の影響を大きく受けると報告しており<sup>[6]</sup>、 $\kappa^2$  とスペクトル分裂幅( $\Delta E$ ) は eqs. 3-2、3-3 で表すことができる。

$$\kappa^2 = (\cos\theta_T - 3\cos\theta_i\cos\theta_j)^2 \quad (3-2)$$

$$\Delta E = \frac{2|M_i M_j| \kappa}{r^3} \quad (3-3)$$

ここで、 $\theta_i$ 、 $\theta_j$  は 2 つの遷移双極子モーメントの中心を結んだ直線とそれぞれの遷移双極子モーメントとの角度であり、 $\theta_T$  は 2 つの遷移双極子モーメントが形成する角度、 $M_i$ 、 $M_j$  は



**Figure 3-12.** Orientation of two transition dipole moment in a non-parallel plane

分子  $i$ 、 $j$  の遷移双極子モーメント、 $r$  は遷移双極子モーメントの中心間の距離である(Figure 3-12)。遷移双極子モーメントの大きさ $|M|$ は振動子強度( $f$ )を用いて見積もることが可能であり、振動子強度と吸収ピークのモル吸光係数( $\epsilon$ )および $|M|$ との関係はそれぞれ eqs. 3-4、3-5



によって示されることが報告されている<sup>[17]</sup>。

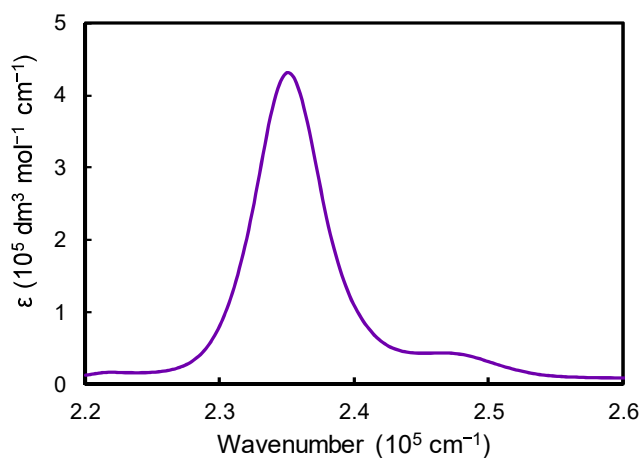
$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\omega) d\omega \quad (3-4)$$

$$f = \frac{8\pi^2 m C \omega}{3 h e^2} |M|^2 \quad (3-5)$$

ここで、 $m$ 、 $C$ 、 $\omega$ 、 $h$ 、 $e$  はそれぞれ電子の質量( $=9.109 \times 10^{-31}$  kg)、真空中での光の速さ( $=2.998 \times 10^{10}$  cm s<sup>-1</sup>)、波数(cm<sup>-1</sup>)、プランク定数( $=6.626 \times 10^{-34}$  J s)、電気素量( $=1.602 \times 10^{-19}$  C)である。 $4.0 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> の ZnTPyP モノマーを含む CTAB 水溶液の吸収スペクトル (Figure 3-13)の 426 nm を中心とした Soret 帯の吸収領域(光路長 0.1 cm)で、eq. 3-4 に従い積分を行ったところ、

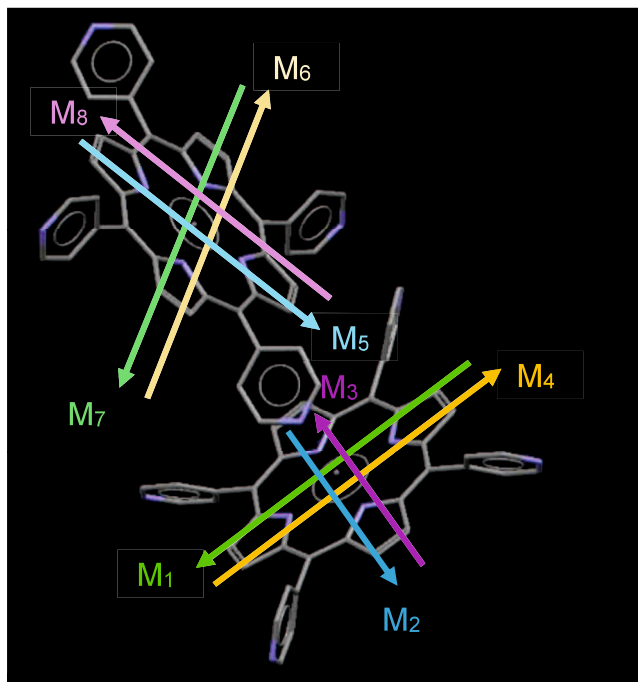
$$\int \varepsilon(\omega) d\omega = 2.29 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (3-6)$$

となり、実験的に得た ZnTPyP モノマーの Soret 帯における電子遷移の振動子強度は  $f=0.99$



**Figure 3-13.** Absorption spectrum of CTAB aqueous solution containing  $4.0 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> of ZnTPyP monomer.

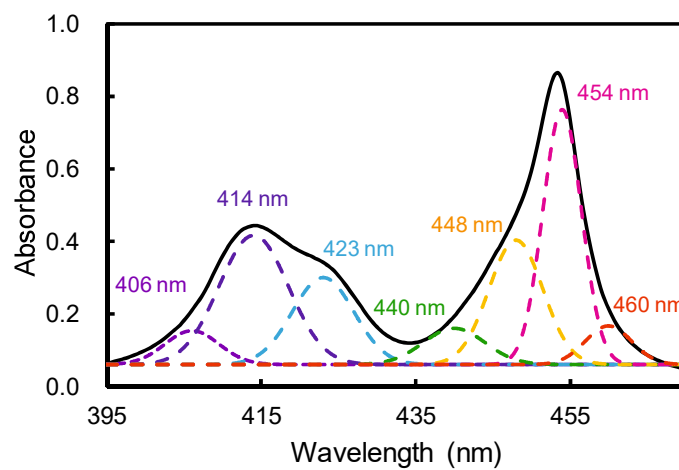
となった。得られた  $f$  の値を eq. 3-5 に代入することで、ZnTPyP モノマーの遷移双極子モーメントの大きさは、 $9.47 \text{ D}$  ( $1 \text{ D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C m}$ ) と算出できた。Figure 3-14 に示すように、B97D 汎関数を用いて計算した二量体中の ZnTPyP 分子の遷移双極子モーメントをラベル付けした。遷移双極子モーメントの中心は Zn 原子上にあるとすると、遷移双極子モーメントの中心間距離(Zn - Zn)は  $9.63 \times 10^{-10} \text{ m}$  となった。これらの値と eqs. 3-2、3-3 を用いて算出した各パラメータを Table 3-2 に示す。それぞれの遷移双極子モーメントのカップリングによって生じる電子遷移の波長は、エイジングを 10 日間行った後の ZnTPyP ファイバーで観測されるピークの構成成分(Figure 3-15)と良い一致を示した。したがって、ファイバーが形成した際の Soret 帯の分裂は励起子カップリングにより引き起こされていると考えられ、吸収スペクトルの解析からも、ZnTPyP 分子同士が、 $\pi$ - $\pi$  相互作用をしていることを示した。



**Figure 3-14.** Transition dipole moments of ZnTPyP dimer whose structure was calculated with B97D/6-31+G(d,p)/LANL2DZ. Chemical structure with stick type was displayed by using Mercury. Hydrogen atoms were hidden.

**Table 3-2.** Estimated energy splitting of the Soret band occurred by excitonic couplings in the ZnTPyP dimer.

Coupling	$\theta_i$ (deg.)	$\theta_j$ (deg.)	$\theta_T$ (deg.)	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	
					$E_{\text{mon}}-\Delta E$	$E_{\text{mon}}+\Delta E$
M <sub>1</sub> -M <sub>5</sub>	56.1	34.4	46.0	689.8	439.8	413.8
M <sub>1</sub> -M <sub>6</sub>	56.1	55.8	141.3	1736.9	460.0	396.6
M <sub>1</sub> -M <sub>7</sub>	56.1	55.9	38.6	156.6	428.9	423.2
M <sub>1</sub> -M <sub>8</sub>	56.1	34.4	134.2	2096.1	467.8	391.1
M <sub>2</sub> -M <sub>5</sub>	77.2	34.4	125.6	1139.7	447.7	406.3
M <sub>2</sub> -M <sub>6</sub>	77.2	55.8	61.7	102.5	427.9	424.2
M <sub>2</sub> -M <sub>7</sub>	77.2	55.9	118.3	853.2	442.1	411.1
M <sub>2</sub> -M <sub>8</sub>	77.2	34.4	54.6	32.5	426.6	425.4
M <sub>3</sub> -M <sub>5</sub>	88.3	34.4	42.9	665.0	438.4	414.3
M <sub>3</sub> -M <sub>6</sub>	88.3	55.8	129.8	697.1	439.0	413.7
M <sub>3</sub> -M <sub>7</sub>	88.3	55.9	50.2	595.2	437.1	415.5
M <sub>3</sub> -M <sub>8</sub>	88.3	34.4	136.9	811.2	441.2	411.8
M <sub>4</sub> -M <sub>5</sub>	29.5	34.4	129.7	2572.5	478.4	383.9
M <sub>4</sub> -M <sub>6</sub>	29.5	55.8	43.1	576.9	436.7	415.8
M <sub>4</sub> -M <sub>7</sub>	29.5	55.9	137.0	2047.6	466.7	391.8
M <sub>4</sub> -M <sub>8</sub>	29.5	34.4	50.1	1280.7	450.6	404.0



**Figure 3-15.** Absorption spectrum of ZnTPyP fibers after aging for 10 days. Dashed lines indicate components of the experimentally observed absorption spectrum (black solid line). Peak deconvolution was carried out by using Origin Pro 2020.

### 3.4. まとめ

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る。単独では 1D 構造体を形成しなかった ZnTPP も、2 座架橋配位子として機能すると期待されるピラジンや 4,4'-ビピリジンを 100 当量加えた際には 1D 構造が作製されることを明らかにし、配位結合による ZnTPyP ファイバーの形成を支持することができた。ZnTPyP がファイバーを形成した際に見られる Soret 帯の分裂は、ファイバー中の ZnTPyP 分子間で作用する  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって起こる励起子カップリングに起因すると考えられ、蛍光寿命の測定から、ZnTPyP 分子間で励起エネルギーの移動が起こることも示された。

### 3.5. 参考文献

[1] D. B. Amabilino, D. K. Smith, J. W. Steed, Supramolecular Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2404-2420.

Doi: 10.1039/c7cs00163k

[2] X. Jin, L. Zhu, B. Xue, X. Zhu, D. Yan, Supramolecular Nanoscale Drug-Delivery System with Ordered Structure. *Natl. Sci. Rev.* **2019**, 6, 1-10.

Doi: 10.1093/nsr/nwz018

[3] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.

[4] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, Functional Supramolecular Polymers. *Science* **2012**, 335, 813.

Doi: 10.1126/science.1205962

[5] P. Guo, P. Chen, W. Ma, M. Liu, Morphology-Dependent Supramolecular Photocatalytic Performance of Porphyrin Nanoassemblies: from Molecule to Artificial Supramolecular Nanoantenna. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 20243-20249.

Doi: 10.1039/C2JM33253A

[6] P. Guo, P. Chen, M. Liu, Porphyrin Assemblies via a Surfactant-Assisted Method: From Nanospheres to Nanofibers with Tunable Length. *Langmuir* **2012**, 28, 15482-15490.

Doi: 10.1021/la3033594

[7] T. Hasobe, H. Oki, A. S. D. Sandanayaka, H. Murata, Sonication-Assisted Supramolecular Nanorods of *meso*-Diaryl-Substituted Porphyrins. *Chem. Commun.* **2008**, 724-726.

Doi: 10.1039/b713971c

[8] F. Bai, Z. Sun, H. Wu, R. E. Haddad, E. N. Coker, J. Y. Huang, M. A. Rodriguez, H. Fan, Porous One-Dimensional Nanostructures through Confined Cooperative Self-Assembly. *Nano Lett.* **2011**, 5196-5200.

Doi: 10.1021/nl203598n

[9] W. Sun, H. Wang, D. Qi, L. Wang, K. Wang, J. Kan, W. Li, Y. Chen, J. Jiang, 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrinato zinc coordination polymeric particles with different shapes and luminescent properties. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, 14, 7780-7786.

Doi: 10.1039/c2ce25187f

[10] J.-S. Hu, Y.-G. Guo, H.-P. Liang, L.-J. Wan, L. Jiang, Three-Dimensional Self-Organization of Supramolecular Self-Assembled Porphyrin Hollow Hexagonal Nanoprism. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17090-17095.

Doi: 10.1021/ja0553912

[11] J. M. Fritsch, K. McNeill, Aqueous Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes with Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin Cobalt. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4852-4861.

Doi: 10.1021/ic0504339

[12] S. M. Chen, S. W. Chiu, The Catalytic and Photocatalytic Autoxidation of  $S_x^{2-}$  to  $SO_4^{2-}$  by Water-Soluble Cobalt Porphyrin. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 166, 243-253.

Doi: 10.1016/S1381-1169(00)00471-4

[13] R. J. Abraham, G. R. Bedford, D. McNeillie, B. Wright, The NMR Spectra of the Porphyrins 16  
† Zinc(II) *meso*-Tetraphenylporphyrin (ZnTPP) as a Diamagnetic Shift Reagent. A Quantitative Ring Current Model. *Org. Magn. Resonance* **1980**, 14, 418-425.

Doi: 10.1002/mrc.1270140519

[14] F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Parera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, Spectroscopic, Electrochemical, and Photochemical Studies of Self-Assembled via Axial Coordination Zinc Porphyrin-Fulleropyrrolidine Dyads. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3243-3252.

Doi: 10.1021/jp013165i

[15] D. R. Martir, G. J. Hedley, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. Escudero, D. Jacquemin, T.

Kosikova, D. Philp, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, Exploring the Self-Assembly and Energy Transfer of Dynamic Supramolecular Iridium-Porphyrin Systems. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 17195-17205.

Doi: 10.1039/C6DT02619B

[16] A. Satake, Y. Kobuke, Artificial Photosynthetic Systems: Assemblies of Slipped Cofacial Porphyrins and Phthalocyanines Showing Strong Electronic Coupling. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 1679-1691.

Doi: 10.1039/b703405a

[17] N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, J- and H-Aggregates of Porphyrin-Surfactant Complexes: Time-Resolved Fluorescence and Other Spectroscopic Studies. *J. Phys. Chem. B* **1998** 102, 1528-1538. doi: 10.1021/jp9723372

[18] S. Verma, A. Ghosh, A. Das, H. N. Ghosh, Ultrafast Exciton Dynamics of J- and H-Aggregates of the Porphyrin-Catechol in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 8327-8334. doi: 10.1021/jp101643c

[19] S. Chattoraj, K. Bhattacharyya, Spatial Inhomogeneity in Spectra and Exciton Dynamics in Porphyrin Micro-Rods and Micro-Brushes: Confocal Microscopy. *J. Chem. Sci.* **2016**, 128, 1717-1724. doi: 10.1007/s12039-016-1155-4

[20] V. V. Serra, S. M. Andrade, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, S. M. B. Costa, J-Aggregate Formation in Bis-(4-carboxyphenyl)porphyrins in Water: pH and Counterion Dependence. *New J. Chem.* **2010**, 34, 2757-2765. doi: 10.1039/C0NJ00201A

[21] J. Yang, D. Kim, Excitation Energy Migration Process in Various Multi-Porphyrin Assemblies. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2012**, 370, 3802-3818.

Doi: 10.1098/rsta.2011.0206

[22] Y. Konuke, Artificial Light - Harvesting Systems by Use of Metal Coordination. *Eur. J. Inorg.*



*Chem.* **2006**, 2333-2351.

Doi: 10.1002/ejic.200600161

[23] 鎌田仁、奥山正喜、二瓶好正、紫外スペクトルの吸収強度、*Japan Analyst* **1966**, 15, 387-393.

## 第四章 ZnTPyP ファイバーによるローダミン B の可視光光触媒分解の速度論的解析

### 4.1. 緒言

これまで、強い酸化力を有することから、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )のような無機半導体光触媒が数多く研究されてきた<sup>[1-4]</sup>。しかしながら、光生成した電荷キャリア( $\text{h}^+$ および $\text{e}^-$ )の素早い再結合により活性の低下がもたらされる。したがって、光触媒活性を向上させるために、再結合を抑制する必要がある。この問題を解決するために、他の半導体光触媒、金属錯体および金属ナノ粒子との複合化や形態制御を含む多くのアプローチがなされてきた<sup>[5-12]</sup>。その中で、ナノファイバーやナノロッドのような 1D 構造体が、素早い電子移動を引き起こせることから再結合を抑制できるとして、近年注目を集めている<sup>[13-17]</sup>。また、太陽光や室内の LED ライトから容易に得られる可視光を用いて光触媒反応を引き起こすことが望まれるが、現在応用されている  $\text{TiO}_2$  のバンドギャップは 3.0~3.2 eV であり、紫外光照射下でしか光触媒作用を発現しない。一方で、有機色素は可視領域に約 100,000 以上のモル吸光係数を有しているものが多く、効率的な可視光利用が可能である。

本研究では、ポルフィリン色素の 1 つである ZnTPyP ファイバーを作製しており、ZnTPyP ファイバーは効率的な可視光吸収が可能な 1D 構造体であることから、光触媒として有望であると期待される。実際に、1D 構造をもつポルフィリン色素の自己集合体の光触媒への応用も報告されている<sup>[20-30]</sup>。Zhang らは 5,10,15,20-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)ポルフィリンから構成されるナノワイヤーを作製し、水素発生の光触媒に応用した<sup>[24]</sup>。Guo らは、ZnTPyP ファイバーを作製し<sup>[21]</sup>、RhB の光触媒分解により ZnTPyP の光触媒活性を評価した<sup>[29,30]</sup>。しかしながら、これらの研究では、RhB の濃度減少を評価しているのみであり、光触媒反応過程については議論されていない。光触媒の実用化を目指すうえで、光触媒の反応機構を理解することは不可欠である。

第二章、第三章では、ZnTPyP のファイバーの形成について議論した。その結果、ZnTPyP

ファイバーは ZnTPyP 分子間で起こる配位結合により形成され、 $\pi$ - $\pi$  相互作用による励起子カップリングも生じることがわかった。また、作製条件によって、ファイバーの長さも変化する事も明らかとなった。この背景を踏まえて、第四章では、ZnTPyP ファイバーの光触媒活性に及ぼす因子について調査し、反応機構の知見を得るために速度論的解析を行った。また、系中に存在する酸素の影響や、一般的な光触媒反応において反応開始剤であるとされる $\cdot\text{OH}$ <sup>[31]</sup>の生成は、クマリンを用いた蛍光法<sup>[32,33]</sup>による分析を行うことで調査し、最終的に考えうる反応速度式を算出した。

## 4.2. 実験操作

### 4.2.1 試薬

CTAB(試薬)、クロロホルム(和光一級)、RhB(和光一級)、硝酸カリウム(KNO<sub>3</sub>、試薬特級) および臭化カリウム(KBr、IR 吸収測定用)は富士フィルム和光純薬株式会社より購入した。

### 4.2.2. ZnTPyP ファイバーの作製

ZnTPyP ファイバーは以下の条件を標準条件として作製した。 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の ZnTPyP クロロホルム溶液 5 mL を  $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の CTAB 水溶液に加え、1200 rpm で 1 時間攪拌した。攪拌後の水溶液を 40°C で 10 日間エイジングした。ここで、ZnTPyP に対する CTAB のモル比を  $\gamma$  値として定義する。

$$\gamma = \frac{\text{mole of CTAB}}{\text{mole of ZnTPyP}} \quad (4-1)$$

### 4.2.3. ZnTPyP ファイバーの光触媒反応機構の調査

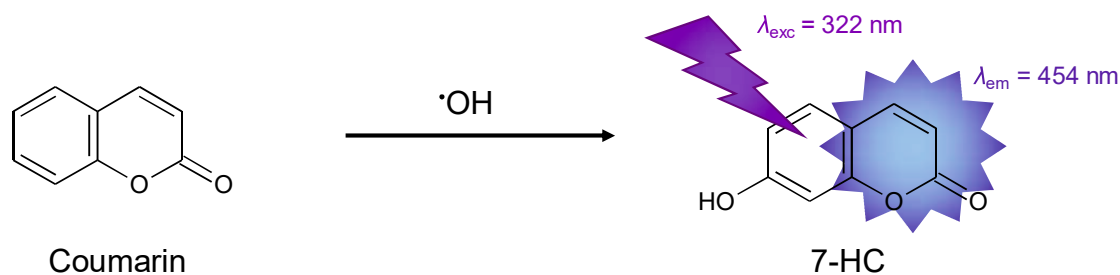
作製した ZnTPyP ファイバーの光触媒活性は RhB の光触媒分解により評価した。モノマー換算で  $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  の ZnTPyP ファイバーを含む  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  の RhB 水溶液に 1 時間空気をバブリングした。空気のバブリングを継続したまま、ロングパスフィルターを取り付けた 300 W キセノンランプ(朝日分光、Max-303)を用いて可視光( $\lambda > 422 \text{ nm}$ )を  $75 \text{ mW cm}^{-2}$  の強度で 180 分間照射した。光照射 20 分ごとに一定量の水溶液を採取し、紫外可視分光光度計(島津製作所、UV-1600)を用いて吸収スペクトルを測定した。得られた吸光度と Lambert-Beer 則(eq. 4-2)から RhB の濃度を追跡した。

$$A_{\text{RhB}} = \epsilon_{\text{RhB}}[\text{RhB}]l \quad (4-2)$$

ここで、 $A_{\text{RhB}}$  は 554 nm における RhB の吸光度、 $[\text{RhB}]$  は RhB の濃度、 $\epsilon_{\text{RhB}}$  は 554 nm における RhB のモル吸光係数、 $l$  は光路長である。本実験において、 $\epsilon_{\text{RhB}} = 1.09 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  および  $l = 1 \text{ cm}$  である。反応溶液中の溶存酸素の影響は窒素バブリングを行った実験と比較することで調査した。

#### 4.2.4. ヒドロキシラジカルの検出

$\cdot\text{OH}$  の検出は、クマリンを用いた蛍光検出法により実施した<sup>[32,33]</sup>。クマリンは $\cdot\text{OH}$  と反応し、7-ヒドロキシクマリン(7-HC)を生成すると知られており、7-HC は青色の蛍光を示すため、発光強度を追跡することで $\cdot\text{OH}$  生成の検出が可能である(Scheme 4-1)。 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  のクマリンと ZnTPyP ファイバーを含む水溶液に空気をバブリングし、300 W キセノンランプを用いて可視光( $\lambda > 422 \text{ nm}$ )を  $75 \text{ mW cm}^{-2}$  の強度で 60 分間照射した。光照射 10 分ごとに一定量の水溶液を採取し、蛍光光度計(日本分光、FP-8300ST WRE-3102)を用いて蛍光スペクトルを測定した。励起波長は 322 nm に設定した。



**Scheme 4-1.** Detection of OH radical by fluorescence method using coumarin.

#### 4.2.5. 速度論的解析

RhB 光触媒分解の速度論解析は初速度法により行った。モノマー換算で  $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  の ZnTPyP ファイバーを含む  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  の RhB 水溶液に 1 時間空気をバブリングした。空気のバブリングを継続したまま、300 W キセノンランプを用いて可視光 ( $\lambda > 422 \text{ nm}$ ) を 20 分間照射した。光照射 2 分ごとに一定量の水溶液を採取し、紫外可視分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定した。速度論解析における標準実験条件を Table 4-1 に示す。速度式の算出のため、標準実験条件を基準とし、RhB 初期濃度 ( $[\text{RhB}]_{\text{initial}}$ )、モノマー濃度に換算した初期 ZnTPyP 濃度 ( $[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}}$ )、照射光強度 ( $I_0$ ) を変化させ、RhB の光触媒分解実験を実施した。さらに水溶液のイオン強度もしくは CTAB の対アニオンである臭化物イオンが RhB の分解速度に影響を与えるかを調査するために、 $\text{KNO}_3$  および  $\text{KBr}$  の濃度依存性についても調査した。

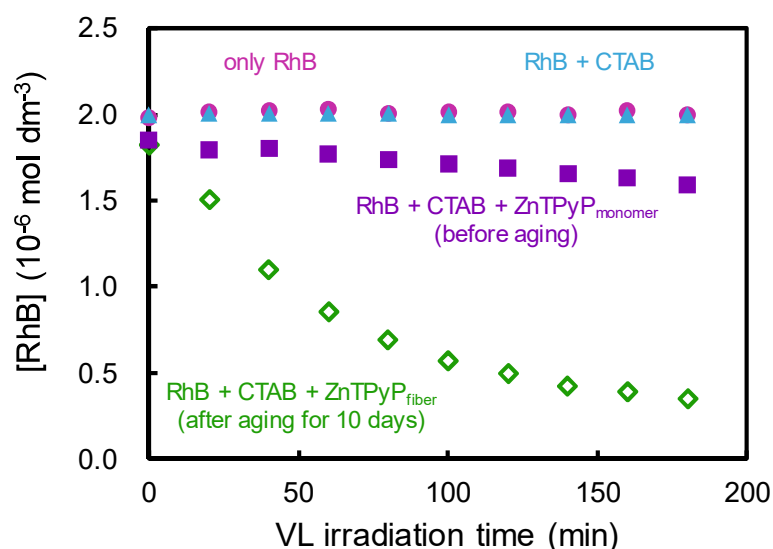
**Table 4-1.** Reaction condition in the kinetic experiments.

	$[\text{RhB}]_{\text{initial}}$ ( $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ )	$[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}}$ ( $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ )	$I_0$ ( $\text{mW cm}^{-2}$ )
Standard condition	2.0	0.8	75
Effect of $[\text{RhB}]_{\text{initial}}$	1.0–7.5	0.8	75
Effect of $I_0$	2.0	0.8	12–167
Effect of $[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}}$	10.0	0.4–3.2	75

### 4.3. 結果・考察

#### 4.3.1. ZnTPyP ファイバーの光触媒としての機能性の有無

本研究で実施した光触媒分解反応の反応系には ZnTPyP の他にも界面活性剤が含まれており、ZnTPyP ファイバーが実際に光触媒として機能しているかは定かではない。ZnTPyP ファイバーが RhB の分解に対する光触媒として機能しているかを調査するために、RhB のみを含む水溶液、RhB と  $\gamma=500$  に相当する濃度の CTAB を含む水溶液、および ZnTPyP モノマーを含む溶液に可視光を照射し、RhB の吸光度を追跡した(Figure 4-1)。ZnTPyP が含まれ



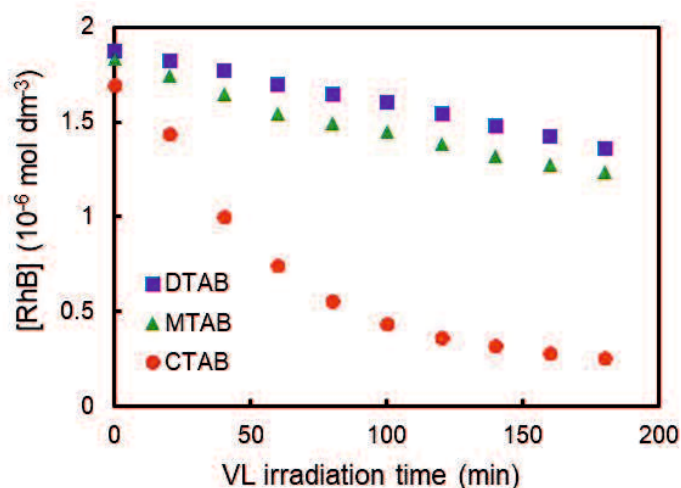
**Figure 4-1.** Time profiles of the RhB concentration under the different conditions.  $[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}} = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{RhB}] = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  and  $[\text{CTAB}] = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  corresponding to  $\gamma = 200$ . Only in the case of the reaction between RhB and CTAB without the ZnTPyP,  $[\text{CTAB}] = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  corresponding to  $\gamma = 500$ .

ていない反応溶液中では、RhB は分解されなかったことから、CTAB は RhB の分解に関与しないと考えられる。さらに、エイジング前の ZnTPyP モノマーの光触媒活性はファイバーよりも低いことが示された。この結果より、RhB 分解の光触媒分解は ZnTPyP がファイバーを形成することにより向上すると示唆される。J 会合体の形成した有機化合物では、階層的

に配向した発色団の間で起こる強い  $\pi$  電子のカップリングによって、電子の非局在化が起こると報告されている<sup>[29,34,35]</sup>。第三章で述べたように、ファイバー中では  $\pi$ - $\pi$  相互作用が働いていると示唆される結果が得られたことから、ファイバーを形成したことによる光触媒活性の向上は階層的な  $\pi$ - $\pi$  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。

#### 4.3.2. ZnTPyP ファイバーの形状が光触媒活性に与える影響

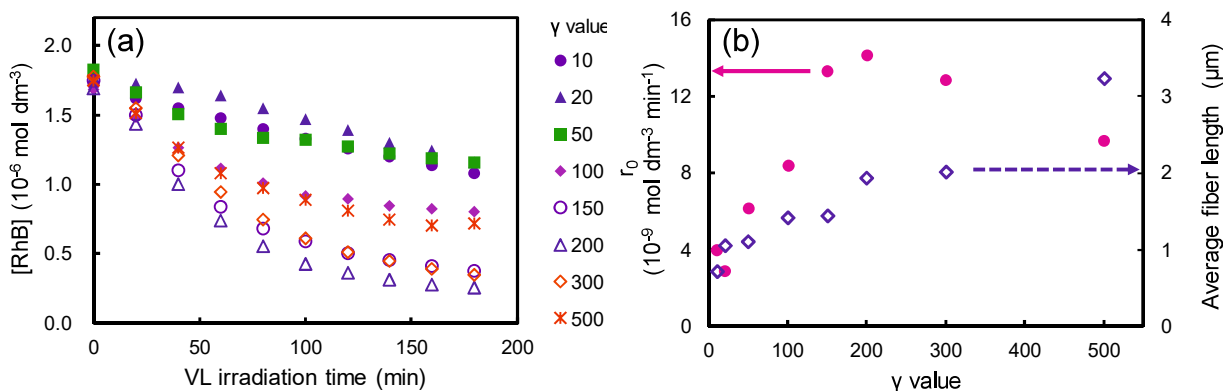
第二章では界面活性剤の種類や濃度によってファイバー長が異なることを示した。光触媒活性は光触媒の形状にも影響を受けるため、それぞれの条件で作製した ZnTPyP ファイバーの活性を評価し、形状と活性の関係を調査する必要がある。Figure 4-2 には DTAB、MTAB もしくは CTAB を用いて作製した  $\gamma = 200$  の ZnTPyP ファイバーを用いた RhB の光触媒分解の結果を示す。



**Figure 4-2.** Photocatalytic degradation of RhB on the ZnTPyP fibers fabricated by using DTAB, MTAB, or CTAB.



光触媒活性は DTAB < MTAB < CTAB であり、これはファイバー長の傾向(Figure 2-4)と一致していたため、ファイバーが長くなるにつれ、RhB の分解活性が高くなると考えられる。したがって、以降の実験で用いた ZnTPyP ファイバーはすべて CTAB を用いて作製したものである。Figure 4-3 には、 $\gamma = 10$  から 500 の範囲で作製した ZnTPyP ファイバーを用いて行った RhB の可視光分解の結果を示す。Figure 4-3(b)から分かるように、 $\gamma = 150 \sim 300$  で RhB の初期分解速度( $r_0$ )が高く、 $\gamma = 200$  の時に最大となった。平均ファイバー長と比較すると、RhB の分解活性はファイバーの長さが 1.0~2.0  $\mu\text{m}$  が高くなることがわかった。したがって、以降の光触媒実験はすべて  $\gamma = 200$  で作製した ZnTPyP ファイバーを用いて行った。

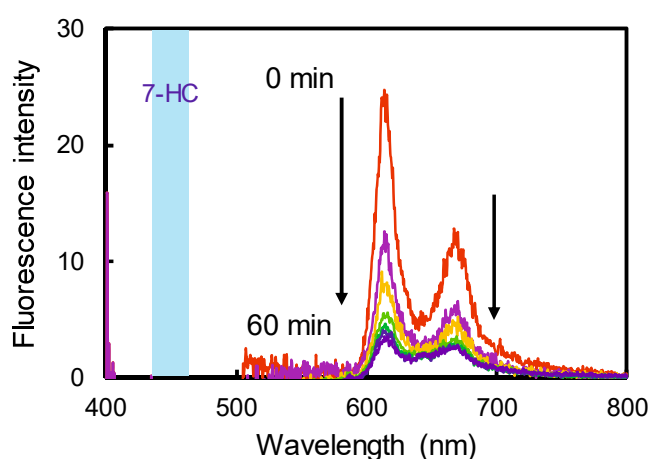


**Figure 4-3.** (a) Time profiles of photocatalytic degradation of RhB on the ZnTPyP fibers fabricated at various  $\gamma$  values and (b) effects of  $\gamma$  value on the initial degradation rate of RhB (closed circle) and average fibers length (open diamond).

#### 4.3.3. RhB の光触媒分解機構

一般に、水溶液系における光触媒反応は、水が酸化されることで生成する $\cdot\text{OH}$ で開始されるといわれている<sup>[31]</sup>。Figure 4-4 に空気バブリング条件での光照射 60 分間におけるクマリン水溶液の蛍光スペクトルを示す。7-HC に起因する 454 nm の蛍光は確認されなかった。したがって、本系において、 $\cdot\text{OH}$  は生成していないもしくは短寿命であり、RhB は光

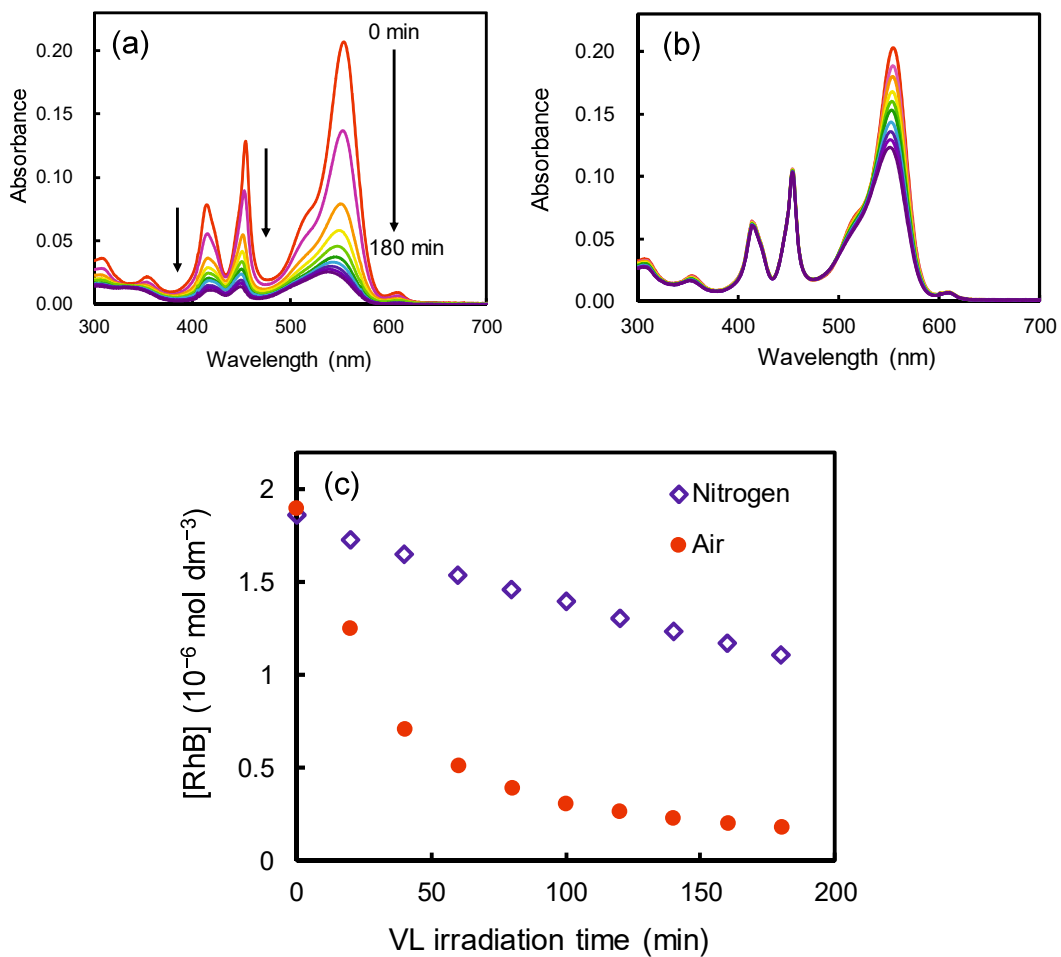
生成した  $h^+$  により分解されていることが示唆される。Guo らは、ZnTPyP 分子同士の強い相互作用により光生成した  $h^+$  と励起電子の電荷分離が起こり、RhB が  $h^+$  により分解されると報告している<sup>[21]</sup>。また、Mandal らは 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin 自己集合体を用いた RhB の分解において、RhB が光生成した  $h^+$  により分解されていると結論付



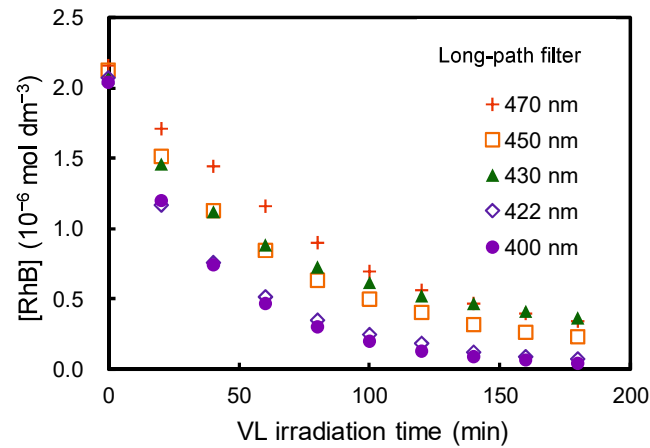
**Figure 4-4.** Fluorescence spectra of coumarin aqueous solution containing the ZnTPyP fibers fabricated at  $\gamma = 200$  under VL irradiation for 60 min.

けている<sup>[29]</sup>。本系においても同様に、RhB は光生成した  $h^+$  により分解され、励起電子が酸素の還元消費されることで触媒サイクルが回っていると考えられる。そこで、酸素の還元の有無を調査するために、バブリングする気体を空気から窒素に変化させて RhB の分解実験を行った。Figure 4-5(a)および(b)にはそれぞれ空気、窒素をバブリングした際の RhB 水溶液の吸収スペクトル変化、Figure 4-5(c)には RhB 濃度の時間経過を示す。空気をバブリングした場合、窒素をバブリングした場合よりも RhB の分解速度が速かった。これは、酸素が ZnTPyP ファイバー中に生じた  $e^-$  により還元されることで、 $h^+$  と  $e^-$  の再結合を抑制しているためであると考えられる。しかしながら、空気バブリング条件下では、ZnTPyP ファイバーも同様に分解されていることがわかった。一方で、窒素バブリングにおいて

は、RhB の吸光度は減少したが、ZnTPyP ファイバーの吸光度は維持されたままであった。この結果より、ZnTPyP が光触媒として機能していることが明らかとなり、酸素存在下では、酸素の還元により生じたスーパーオキシドアニオンラジカル( $O_2^{\cdot-}$ )などの活性酸素種によって ZnTPyP が分解されていると考えられる。さらに、RhB の分解効率は照射光波長に大きく依存することから、吸収光量が光触媒活性を決める要因の 1 つであることが考えられる(Figure 4-6)。

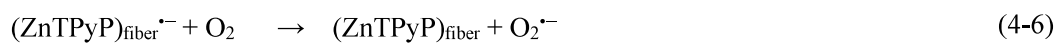
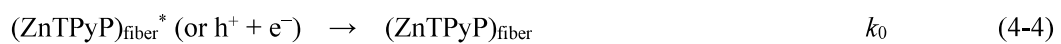
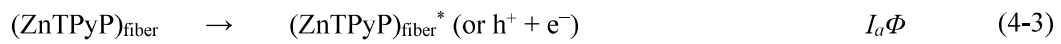


**Figure 4-5.** Time profiles of the absorption spectra of the reaction solution and the RhB concentration under air (a, c) and nitrogen bubbling (b, c). The ZnTPyP fibers used in these experiments were fabricated at  $\gamma = 200$ .



**Figure 4-6.** Time profiles of RhB concentration under visible light whose wavelength was adjusted by using long-path filter.

これらの結果を踏まえて、eqs. 4-3 ~ 4-7 に RhB の光触媒分解の反応機構を示す。



ここで、 $(\text{ZnTPyP})_{\text{fiber}}^*$  は可視光照射により生じた ZnTPyP ファイバーの励起状態を示し、 $k_0$ 、

$k_r$  はそれぞれ eqs. 4-4、4-5 における反応の反応速度定数を表している。また、 $I_a$  は ZnTPyP ファイバーに吸収された光の強度であり、 $I_a\Phi$  は  $(\text{ZnTPyP})_{\text{fiber}}^*$  の生成速度に相当する。これらの反応は光吸収、再結合、電荷移動過程を含み、一般的な均一系、不均一系の光触媒反応でも見受けられる過程と一致する<sup>[37-39]</sup>。また、酸素の存在により eq. 4-4 の反応が抑制され、より多くの  $\text{h}^+$  が RhB の分解に利用できるため、活性が向上すると考えられる。

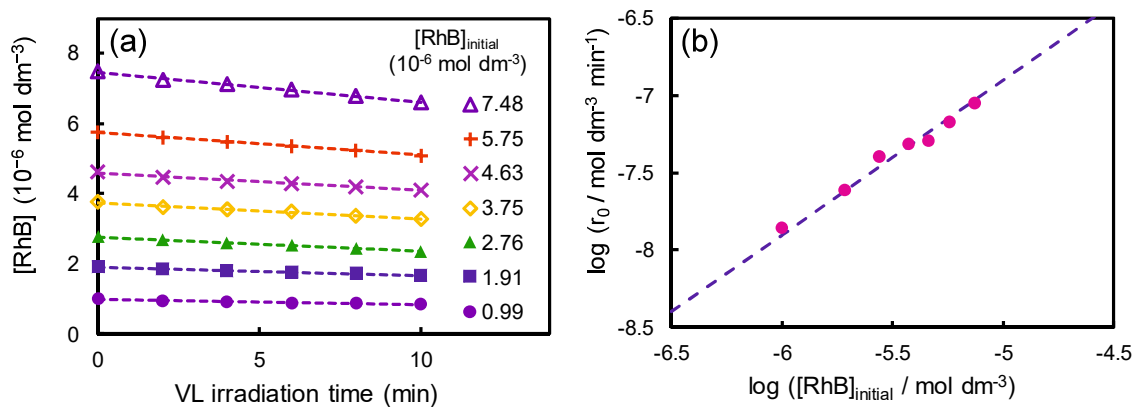
#### 4.3.4. 速度論的解析

反応機構の正当性を調査するために、RhB 光触媒分解の速度論的解析を行った。反応は空気バブリング下で、ZnTPyP ファイバーの分解を無視できる初期の 20 分で行った(eq. 4-3 ~ eq. 4-6)。使用した ZnTPyP ファイバーはすべて  $\gamma = 200$ 、 $40^\circ\text{C}$  エイジングで作製したものである。RhB の初期分解速度  $r_0$  は RhB の濃度に依存するはずである。したがって、 $r_0$  は  $[\text{RhB}]_{\text{initial}}$  を用いて、eq. 4-8 のように記述される。

$$r_0 = -\frac{d[\text{RhB}]}{dt} = k_{\text{obsd}}[\text{RhB}]_{\text{initial}}^n \quad (4-8)$$

$$\log r_0 = n \log [\text{RhB}]_{\text{initial}} + \log k_{\text{obsd}} \quad (4-9)$$

ここで、 $n$  は反応次数、 $k_{\text{obsd}}$  は実験から得られる反応速度定数であり、eq. 4-9 は eq. 4-8 に対して常用対数をとった結果得られる式である。Figure 4-7(a)に光照射 10 分間、異なる  $[\text{RhB}]_{\text{initial}}$  の反応溶液を用いて光触媒分解を行った際の RhB 濃度の時間変化を示す。それぞれのプロットの近似直線の傾きは  $r_0$  に対応しており、 $\log r_0$  の  $\log [\text{RhB}]_{\text{initial}}$  に対する依存性をプロットしたグラフを Figure 4-7(b)に示す。ここで、eq. 4-9 から分かるように、プロットの近似直線の傾きは  $n$ 、切片は  $k_{\text{obsd}}$  に対応する。Figure 4-7(b)中に示したプロットの近似直線(青色、破線)の傾きは 1.0 であり、反応次数  $n$  が 1 になることを示している。よって、eq.

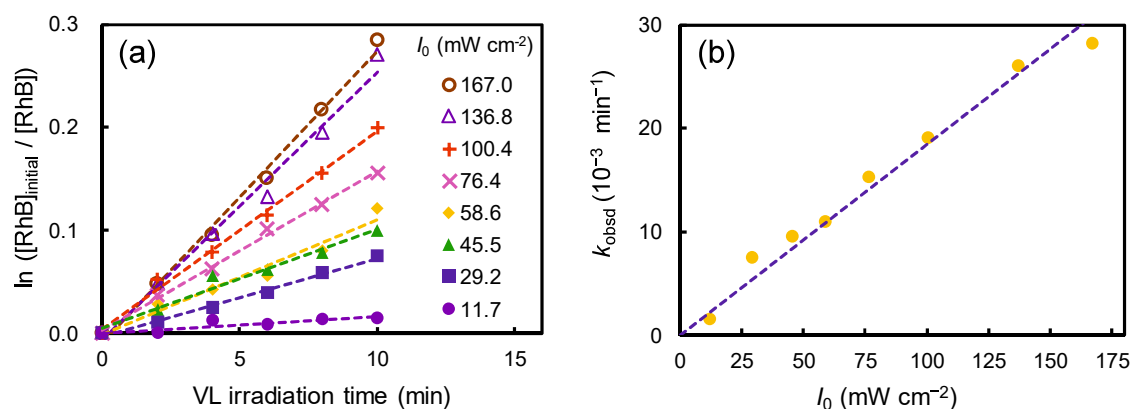


**Figure 4-7.** (a) Time profiles of the RhB concentration under VL irradiation for 10 min and (b) plots of  $\log r_0$  vs.  $\log [\text{RhB}]_{\text{initial}}$ .

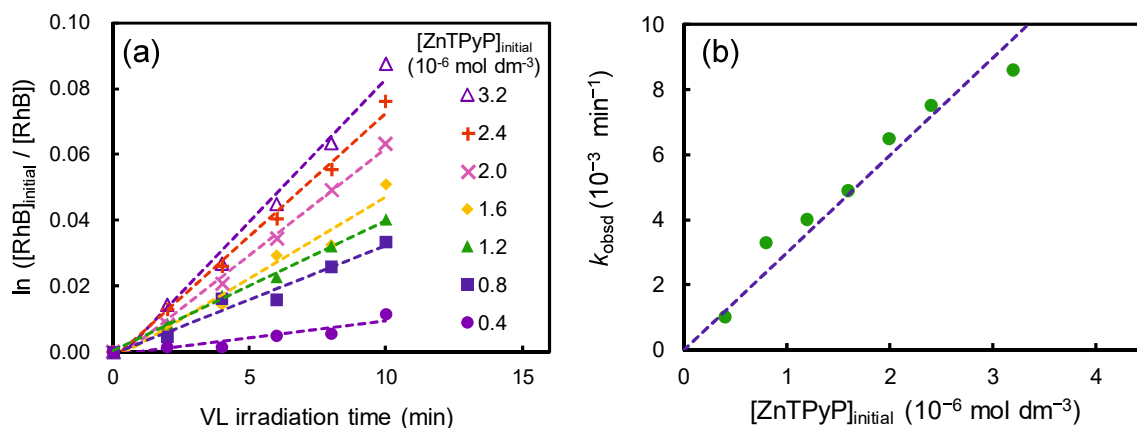
4-8 は下記の eq. 4-10 として表すことができる。

$$\ln \frac{[\text{RhB}]_{\text{initial}}}{[\text{RhB}]} = k_{\text{obsd}} t \quad (4-10)$$

RhB の光触媒分解における照射光強度の影響を Figure 4-8、 $[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}}$  の影響を Figure 4-9 に示す。ここで、ZnTPyP ファイバーの濃度は明らかではないため、モノマーとして換算

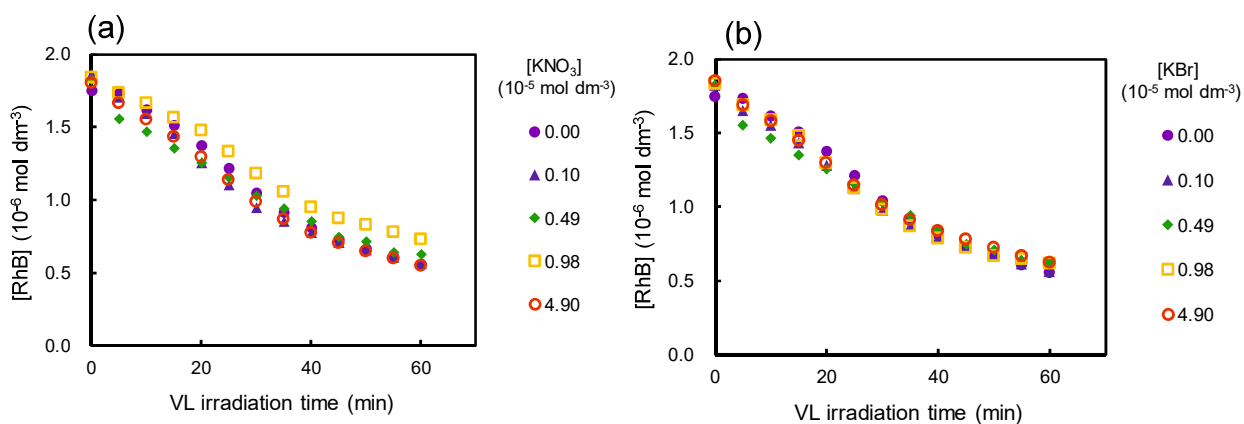


**Figure 4-8.** (a) Time profiles of  $\ln([\text{RhB}]_{\text{initial}} / [\text{RhB}])$  at the different  $I_0$  and (b) dependences of  $k_{\text{obsd}}$  on  $I_0$ .



**Figure 4-9.** (a) Time profiles of  $\ln([RhB]_{initial} / [RhB])$  at the different  $[ZnTPyP]_{initial}$  and (b) dependences of  $k_{obsd}$  on  $[ZnTPyP]_{initial}$ .

した ZnTPyP 濃度である  $[ZnTPyP]_{initial}$  を用いている。Figures 4-8(a)、4-9(a)における近似直線の傾きは  $k_{obsd}$  に対応する (eq. 4-10)。Figures 4-8(b)、4-9(b)に、 $k_{obsd}$  をそれぞれ  $I_0$ 、 $[ZnTPyP]_{initial}$  に対してプロットした結果を示す。 $k_{obsd}$  は  $I_0$ 、 $[ZnTPyP]_{initial}$  に 1 次であることが実験結果として得られた。また、イオン強度や臭化物イオンの濃度が RhB の分解速度に影響する可能性があるため、RhB 分解速度に対するイオン強度、臭化物イオン濃度の影響を調査した (Figure 4-10)。その結果、RhB 分解速度はイオン強度および臭化物イオン濃度には影響され



**Figure 4-10.** Effects of (a) ionic strength adjusted with  $KNO_3$  and (b) concentration of  $Br^-$ .

なかった。したがって、実験から得た RhB の初期分解速度式として eq. 4-11 が導かれる。

$$-\frac{d[\text{RhB}]}{dt} = kI_0[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}}[\text{RhB}] \quad (4-11)$$

また、求めた反応機構 eq. 4-3 ~ eq. 4-6 から理論的に速度式を導出し、eq. 4-11 と比較することで、整合性を確かめた。(ZnTPyP)<sub>fiber</sub>\* の濃度に対して定常状態近似を用いると、eq. 4-12 が得られる。eq. 4-5 に示してあるように、RhB は (ZnTPyP)<sub>fiber</sub>\* との反応により分解されるので、RhB の分解速度は eq. 4-13 で記述され、eq. 4-12 の適用により eq. 4-14 が導出される。

$$-\frac{d[(\text{ZnTPyP})_{\text{fiber}}^*]}{dt} = I_a\Phi - (k_0 + k_r[\text{RhB}])(\text{ZnTPyP})_{\text{fiber}}^* = 0 \quad (4-12)$$

$$-\frac{d[\text{RhB}]}{dt} = k_r[(\text{ZnTPyP})_{\text{fiber}}^*][\text{RhB}] \quad (4-13)$$

$$= \frac{k_r I_a \Phi}{k_0 + k_r[\text{RhB}]}[\text{RhB}] \quad (4-14)$$

ここで、h<sup>+</sup>と励起電子の再結合は、h<sup>+</sup>による RhB の分解よりも著しく速いため、k<sub>0</sub> >> k<sub>r</sub>[RhB] であると仮定すると

$$-\frac{d[\text{RhB}]}{dt} = \frac{k_r I_a \Phi}{k_0}[\text{RhB}] \quad (4-15)$$

が得られる。Lambert-Beer 則とテイラー展開(eq. 4-16)を用いることで、I<sub>a</sub>は eq. 4-17 のように I<sub>0</sub> の関数として表記可能である。

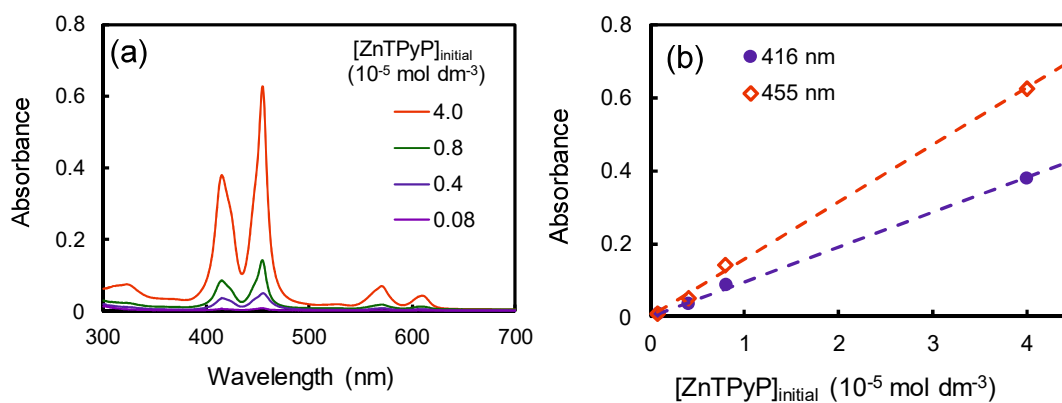


$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (4-16)$$

$$I_a = 1 - e^{-2.303 \text{Abs}_{\text{fiber}} I_0} \approx 2.303 \text{Abs}_{\text{fiber}} I_0 \quad (4-17)$$

さらに、Figure 4-11 で示すように、ZnTPyP ファイバーに起因する吸光度は  $[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}}$  に比例するため、定数  $B$  を使って次の式を得ることができる。

$$\text{Abs}_{\text{fiber}} = B[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}} \quad (4-18)$$



**Figure 4-11.** (a) Absorption spectra of the ZnTPyP fibers fabricated by changing the initial concentration of the ZnTPyP monomer at  $\gamma = 200$  and (b) the relationship between absorbance at 416 or 455 nm and the initial concentration of the ZnTPyP monomer. Absorbance was measured in optical cell with path length of 0.1 cm.

eqs. 4-17、4-18 を eq. 4-15 に適用して、最終的な RhB の分解速度式として eq. 4-19 を得た。

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{RhB}]}{dt} &= \frac{2.303k_r \text{Abs}_{\text{fiber}} I_0 \Phi}{k_0} [\text{RhB}] \\ &= \frac{2.303k_r B I_0 \Phi}{k_0} [\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}} [\text{RhB}] \end{aligned} \quad (4-19)$$

求めた eq. 4-19 は実験的に得た eq. 4-11 とよく一致している。したがって、反応速度論的観点から、初期の RhB の光触媒分解反応は反応 eq. 4-3 ~ eq. 4-6 の素反応により起こると結論付けた。

#### 4.4. まとめ

様々な条件下で、作製した ZnTPyP ファイバーの光触媒活性を RhB の可視光分解を用いて評価した結果をもとに反応機構を提案し、その整合性を速度論的観点から確かめた。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。RhB 光触媒分解の反応速度論的解析は酸素存在下で、ZnTPyP ファイバーの分解が無視できる反応初期段階で行った。実験結果から、RhB 初期分解速度は RhB 初期濃度に対して 1 次であり、実験より得た見かけの反応速度定数は、照射光強度および初期 ZnTPyP 濃度に対してそれぞれ 1 次であった。また、理論的に算出した RhB 分解の反応速度式は ZnTPyP ファイバーの濃度に対して 1 次の関数となった。ZnTPyP ファイバー濃度の項は eqs. 4-16、4-17 に示したように吸収光量の関数中に含まれており、さらに比例定数を用いて初期 ZnTPyP 濃度の関数として表記可能であった。結果として、提案した反応機構より理論的に導出した RhB 初期分解速度式は、実験的に得た速度式と一致したことから、提案した RhB 分解反応機構は妥当であるといえる。また、これらの解析から得た反応速度式と反応機構は、一般的な光触媒反応で得られるものと同様であったことから、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。さらに、1D 構造を持つ自己集合体であっても通常の均一系光触媒と同様の速度式に従うことを示した。

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  $\pi$ - $\pi$  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。RhB の分解に対する RhB 分解初期速度は 1~2  $\mu\text{m}$  のファイバー長をもつ  $\gamma = 200$  で作製したときに最大となり、ファイバー長が 2  $\mu\text{m}$  以上のものを多く含む  $\gamma = 500$  の場合では活性は低下した。ファイバー長が増加することは系中の ZnTPyP の濃度が減少していることを示唆しており、ファイバーの形成による電子の非局在化と ZnTPyP ファイバーの光吸収強度の兼ね合いにより光触媒活性が決定されると考えられる。しかしながら、 $\text{O}_2$  存在下では、RhB だけでなく ZnTPyP フ

ファイバーも同時に分解することがわかった。これは、ZnTPyP ファイバーのようなソフトマテリアルの光触媒が酸素存在下では実用的ではないことを示しており、ソフトマテリアル光触媒の安定性の向上が今後の課題となる。

#### 4.5. 参考文献

[1] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, R. S. Varma, Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 1445-1514.

Doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00396

[2] R. Nebel, K. M. Macounová, H. Tarábková, L. Kavan, P. Krtil, Selectivity of Photoelectrochemical Water Splitting on TiO<sub>2</sub> Anatase Single Crystals. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 10857-10867.

Doi: 10.1021/acs.jpcc.8b11730

[3] N. Nishiyama, S. Yamazaki, Effect of Mixed Valence States of Platinum Ion Dopants on the Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide under Visible Light Irradiation. *ACS Omega* **2017**, 2, 9033-9039.

Doi: 10.1021/acsomega.7b01393

[4] R. Zhang, H. Wang, X. Peng, R. Feng, A. Liu, Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Y. Jiang, Z. Ren, In Situ Studies on Temperature-Dependent Photocatalytic Reactions of Methanol on TiO<sub>2</sub> (110). *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 9993-9999.

Doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02244

[5] I. Jansson, K. Kobayashi, H. Hori, B. Sánchez, B. Ohtani, S. Suárez, Decahedral Anatase Titania Particles Immobilized on Zeolitic Materials for Photocatalytic Degradation of VOC. *Catal. Today* **2017**, 287, 22-29.

Doi: 10.1016/j.cattod.2016.11.041

[6] I. Jansson, S. Suárez, F. J. Garcia-Garcia, B. Sánchez, Zeolite-TiO<sub>2</sub> Hybrid Composites for Pollutant Degradation in Gas Phase. *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, 178, 100-107.

Doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.022

[7] Y. Guan, T. Hu, J. Wu, L. Zhao, F. Tian, W. Pan, P. He, X. Qi, F. Li, K. Xu, Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>/Graphene by Tailoring Oxidation Degrees of Graphene Oxide for Gaseous Mercury

Removal. *Korean J. Chem. Eng.* **2019**, 36, 115-125.

Doi: 10.1007/s11814-018-0148-z

[8] R. C. Gilson, K. C. L. Black, Hybrid TiO<sub>2</sub>-Ruthenium Nano-Photosensitizer Synergistically Produces Reactive Oxygen Species in both Hypoxic and Normoxic Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 10717-10720.

Doi: 10.1002/anie.201704458

[9] F. Ye, Y. Su, X. Quen, S. Chen, H. Yu, H. Li, Constructing Desired Interfacial Energy Band Alignment of Z-Scheme TiO<sub>2</sub>-Pd-Cu<sub>2</sub>O Hybrid by Controlling the Contact Facet for Improved Photocatalytic Performance. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 244, 347-355.

Doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.066

[10] Z. Zeng, T. Li, Y.-B. Li, X.-C. Dai, M.-H. Huang, Y. He, G. Xiao, F.-X. Xiao, Plasmon-Induced Photoelectrochemical Water Oxidation Enabled by in situ Layer-by-Layer Construction of Cascade Charge Transfer Channel in Multilayered Photoanode. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 24686-24962.

Doi: 10.1039/C8TA08841A

[11] C. E. Bekkali, H. Bouyarmene, M. E. Karbane, S. Masse, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil, Zinc Oxide-Hydroxyapatite Nanocomposite Photocatalysis for the Degradation of Ciprofloxacin and Ofloxacin Antibiotics. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, 539, 364-370.

Doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.12.051

[12] M. Rani, U. Shanker, Photocatalytic Degradation of Toxic Phenols from Water Using Bimetallic Metal Oxide Nanostructure. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, 553, 546-561.

Doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.071

[13] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Zhu, Photocatalytic Activity Enhanced via g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoplates to Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 9952-9961.

Doi: 10.1021/jp402062d

[14] W.-T. Chen, A. G. Dosado, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, D. I. N. Waterhouse, Highly reactive anatase nanorod photocatalysts synthesized by calcination of hydrogen titanate nanotubes: Effect of calcination conditions on photocatalytic performance for aqueous dye degradation and H<sub>2</sub> production in alcohol-water mixtures. *Appl. Catal. A, General* **2018**, 565, 98-118.

Doi: 10.1016/j.apcata.2018.08.004

[15] F. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, Direct Z-Scheme TiO<sub>2</sub>/NiS Core-Shell Hybrid Nanofibers with Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>-Production Activity. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 12291-12298.

Doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02710

[16] Z.-G. Zhao, M. Miyauchi, Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7051-7055.

Doi: <https://doi.org/10.1002/ange.200802207>

[17] Y. Yamazaki K. Azami, R. Katoh, S. Yamazaki, Developing Active TiO<sub>2</sub> Nanorods by Examining the Influence of Morphological Changes from Nanorods to Nanoparticles on Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, 1, 5927-5935.

Doi: 10.1021/acsanm.8b01617

[18] K. Liu, C. Yuan, Q. Zou, Z. Xie, X. Yan, Self-Assembled Zinc/Cystine-Based Chloroplast Mimics Capable of Photoenzymatic Reactions for Sustainable Fuel Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 7876-7880.

Doi: 10.1002/anie.201704678

[19] K. Liu, R. Xing, C. Chen, G. Shen, L. Yan, Q. Zou, G. Ma, H. Möhwald, X. Yan, Peptide-Induced Hierarchical Long-Range Order and Photocatalytic Activity of Porphyrin Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 500-505.

Doi: 10.1002/anie.201409149

[20] Q. Gao, Z. Liu, FeWO<sub>4</sub> Nanorods with Excellent UV-Visible Light Photocatalysis. *Progress in*

*Natural Science: Materials International* **2017**, 27, 556-560.

Doi: 10.1016/j.pnsc.2017.08.016

[21] P. Guo, P. Chen, W. Ma, M. Liu, Morphology-Dependent Supramolecular Photocatalytic Performance of Porphyrin Nanoassemblies: from Molecule to Artificial Supramolecular Nanoantenna. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 20243-20249.

Doi: 10.1039/C2JM33253A

[22] J. H. Jang, K.-S. Jeon, S. Oh, H.-J. Kim, T. Asahi, H. Masuhara, M. Yoon, Synthesis of Sn-Porphyrin-Intercalated Trititanate nanofibers: Optoelectronic Properties and Photocatalytic Activities. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1984-1991.

Doi: 10.1021/cm0629863

[23] P. Guo, P. Chen, M. Liu, Porphyrin Assemblies via a Surfactant-Assisted Method: From Nanospheres to Nanofibers with Tunable Length. *Langmuir* **2012**, 28, 15482-15490.

Doi: 10.1021/la3033594

[24] N. Zhang, L. Wang, H. Wang, R. Cao, J. Wang, F. Bai, H. Fan, Self-Assembled One-Dimensional Porphyrin Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation. *Nano Lett.* **2018**, 18, 560-566.

Doi: 10.1021/acs.nanolett.7b04701

[25] W.-R. Cai, G.-Y. Zhang, K.-K. Lu, H.-B. Zeng, S. Cosnier, X.-J. Zhang, D. Shan, Enhanced Electrochemiluminescence of One-Dimensional Self-Assembled Porphyrin Hexagonal Nanoprisms. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 20904-20912.

Doi: 10.1021/acsami.7b05188

[26] A. Saywell, A. S. Browning, P. Rahe, H. L. Anderson, P. H. Beton, Organisation and Ordering of 1D Porphyrin Polymers Synthesized by On-Surface Glaser Coupling. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10342-10345.



Doi: 10.1039/C6CC03758E

[27] J. Pan, L. Kang, P. Huang, Z. Jia, J. Liu, J. Yao, The Controllable Synthesis of Ultrafine One-Dimensional Small-Molecule Semiconducting Nanocrystals in Surfactant-Assisted Wet Chemical Reactions and Their Confinement Effect. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6377-6385.

Doi: 10.1039/C7TC01391D

[28] P. Guo, P. Chen, M. Liu, One-Dimensional Porphyrin Nanoassemblies Assisted via Graphene Oxide: Sheetlike Functional Surfactant and Enhanced Photocatalytic Behaviors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5336-5345.

Doi: 10.1021/am401260n

[29] S. Mandal, S. K. Nayak, S. Mallampalli, A. Patra, Surfactant-Assisted Porphyrin Based Hierarchical Nano/Micro Assemblies and Their Efficient Photocatalytic Behavior. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 130-136.

Doi: 10.1021/am403518d

[30] X. Zhang, Y. Wang, P. Chen, P. Guo, M. Liu, A General Protocol for  $\pi$ -Conjugated Molecule-Based Micro/Nanospheres: Artificial Supramolecular Antenna in terms of Heterogeneous Photocatalysis. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 78427-78435.

Doi: 10.1039/C5RA13283E

[31] Y. Nosaka, A. Nosaka, Introduction to photocatalysis from basic science to applications, *Royal Society Chemistry*, 2016.

[32] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of Active Oxidative Species in TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Using Fluorescence Technique. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 207-210.

Doi: 10.1016/S1388-2481(00)00006-0

[33] K. Tashiro, T. Tanimura, S. Yamazaki, Photocatalytic Degradation of Gaseous Trichloroethylene on Porous Titanium Dioxide Pellets Modified with Copper(II) under Visible Light Irradiation. *J.*

*Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, 337, 228-235.

Doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.03.037

[34] N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, J- and H-Aggregates of Porphyrin-Surfactant Complexes: Time-Resolved Fluorescence and Other Spectroscopic Studies. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1528-1538/

Doi: 10.1021/jp9723372

[35] A. Satake, Y. Kobuke, Artificial Photosynthetic Systems: Assemblies of Slipped Cofacial Porphyrins and Phthalocyanines Showing Strong Electronic Coupling. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 1679-1691.

Doi: 10.1039/B703405A

[36] S. Nishida, Y. Harima, K. Yamashita, Kinetic Studies of the Reductive Quenching of Photoexcited Tris(2,2'-bipyrazine)ruthenium(II) by an Oxalate ion in a Photoelectrochemical System. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4073-4077.

Doi: 10.1021/ic00321a009

[37] T. Seyama, K. Adachi, S. Yamazaki, Kinetics of Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Aqueous Colloidal Solutions of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> Nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, 249, 15-20.

Doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.09.001

[38] S. Yamazaki, Y. Fujiwara, S. Yabuno, K. Adachi, K. Honda, Synthesis of Porous Platinum-Ion-Doped Titanium Dioxide and the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, 121-122, 148-153.

Doi: 10.1016/j.apcatb.2012.03.026

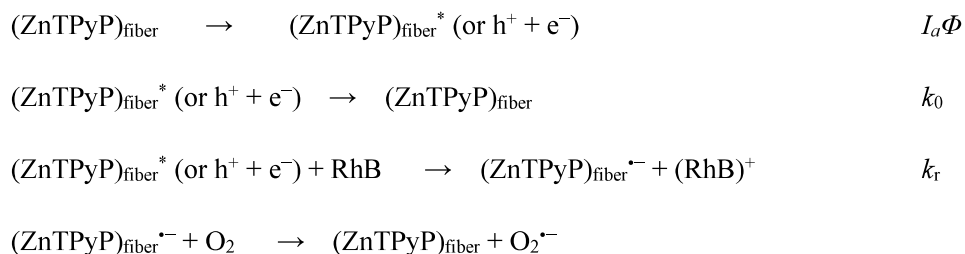
## 第五章 結論

本研究では、超分子化合物の光触媒への応用を目指し、ポルフィリン色素である ZnTPyP の一次元構造体を、界面活性剤を用いたテンプレート法により作製した。第二章、第三章では ZnTPyP の形成過程についての議論を行い、第四章では、作製した ZnTPyP ファイバーの光触媒活性について述べた。

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、エイジング過程に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。これらの結果を踏まえて、ZnTPyP ファイバーを作製するうえでは、CTAB が最適な界面活性剤であると結論付けた。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。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、ファイバー中の ZnTPyP 分子間で作用する  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって起こる励起子カップリングに起因し、蛍光寿命の測定によって、励起子カップリングの結果、

ZnTPyP 分子間での励起エネルギーの移動が起こることも示した。

作製した ZnTPyP ファイバーはローダミン B(RhB)色素の酸化分解光触媒として機能した。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、作製した 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 初期分解機構は以下の 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、

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

となり、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。さらに、1D 構造を持つ自己集合体であっても通常の均一系光触媒と同様の速度式に従うことを示した。ZnTPyP の光触媒活性は、ファイバーを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  $\pi$ - $\pi$  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  $\mu\text{m}$  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一次元構造が光触媒として応用可能であることを示した。また、一次元構造体の形状とその分子配向性について詳細に調査することで、光触媒活性と構造の関係についても議論することができた。本研究で示した結果により、今後、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。しかしながら、本研究で使用した ZnTPyP ファイバーは酸素存在下では分解され、ソフトマテリアル光触媒の安定性に関しては、まだ無機半導体光触媒には及ばないことも同時に示された。したがって、実用的なソフトマテリアル超分子光触媒を実用化するためには、ソフトマテリアルの光触媒の酸素存在下での安定性の向上が今後の課題となる。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、主査としてご指導を下さいました山口大学大学院創成科学研究科（理学系学域）、山崎鈴子教授に厚く御礼申し上げます。また、6年6ヶ月もの長い間、研究のみならず、生活においてもご教育くださり感謝いたします。

有機化学合成のご指導を頂きました、山口大学大学院創成科学研究科（理学系学域）、村藤俊宏教授並びに同研究室の皆様は厚く御礼申し上げます。村藤俊宏教授におかれましては、本論文を副査としてご審査頂きましたことに重ねて御礼申し上げます。

定常状態蛍光スペクトルの測定にご協力を頂きました、山口大学大学院創成科学研究科（理学系学域）、安達健太准教授に厚く御礼を申し上げます。また、本論文を副査としてご審査頂きましたことに重ねて御礼申し上げます。

円二色性スペクトルの測定にご協力を頂きました、山口大学大学院創成科学研究科（理学系学域）、川俣純教授、谷誠治准教授、鈴木康孝准教授に厚く御礼申し上げます。また、川俣純教授におかれましては、本論文を副査としてご審査頂きましたことに重ねて御礼申し上げます。谷誠治准教授におかれましては、量子化学計算の手法などのご指導を下さいましたことに重ねて御礼申し上げます。

本論文を副査としてご審査頂きました山口大学大学院創成科学研究科（理学系学域）、本多謙介教授に厚く御礼申し上げます。

時間依存蛍光スペクトル測定を実施していただきました、大阪大学産業科学研究所励起分子化学分野、藤塚守教授に厚く御礼申し上げます。

合同セミナーにおいて、貴重なご意見を授けて下さいました、山口大学大学院創成科学研究科（理学系学域）、村上良子准教授、山口大学大学教育機構大学教育センター、藤原勇准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究で実施した量子化学計算は、九州大学情報基盤センターの研究用計算機システム

により実施致しました。九州大学情報基盤センターの皆様には厚く御礼申し上げます。

研究に従事した約6年間、研究室の諸先輩方、同期の皆様、後輩の皆様には大変お世話になりました。ここに御礼申し上げます。

最後に、山口大学において9年間の長きにわたる勉学、研究に対し、温かく見守って下さいました両親をはじめ、お世話になった全ての方々に御礼申し上げます。

2020年2月

田代 啓悟