

平成 21年 5月 29日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550068
 研究課題名（和文） アンチモンポルフィリン・層状粘土ナノハイブリッド膜の光機能性
 研究課題名（英文） Photofunction of Hybrid Membranes Containing Antimony (V) Porphyrin and Clay
 研究代表者
 白上 努 (SHIRAGAMI TSUTOMU)
 宮崎大学・工学部・准教授
 研究者番号：60235744

研究成果の概要：アンチモンポルフィリン錯体(SbTPP)と層状粘土とのハイブリッド膜を調製し、偏光導波路分光法を用いて、粘土ナノシート平面上に規則的に配列して吸着しているSbTPPの配向角度を定量的に決定することに成功した。この研究は、天然の光合成における光捕集複合体のモデルとして注目されている。本研究で得られた基礎的な知見は、人工光合成による光エネルギー変換系の構築に対する足がかりとなることが期待できる。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |
| 2008年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：アンチモンポルフィリン錯体・カチオン交換性層状粘土・光導波路・分子配向・粘土ナノシート・複合膜・偏光

1. 研究開始当初の背景

スメクタイト構造を持つカチオン交換性層状粘土化合物は、水中においてその層構造が剥離して、粘土層一枚のナノシートになることが知られている。研究開始当初は、この粘土ナノシート上にカチオン性のポルフィリン分子を規則的に配列させ、分子間での励起エネルギー移動が可能となることが報告されていた。これらの研究は、緑色植物の光合成反応における光捕集系の類似モデルとして着目され、特に光捕集系で進行するポルフィリン分子間の高効率な励起エネルギー移動に関する基礎的な知見を得るには有効な系である。励起エネルギー移動には分子間

の距離およびお互いの分子配向が重要であることが知られている。そのため、粘土ナノシート上に吸着したポルフィリン分子の分子配向角度に関する情報を検討することは、この分野での基礎的な知見を得る上では大変意義深いと考えられる。

2. 研究の目的

(1) カチオン交換性層状粘土（スメクトンSA; SSA）シート上でのアンチモンポルフィリン錯体(SbTPP)およびリンポルフィリン錯体(PTPP)の詳細な光化学的挙動を明らかにするために、SSAシート上でのポルフィリン環の分子配向に着目し、励起光に偏光を用い

た光導波路分光によって、分子配向に関する情報を得ると共に、SbTPP および PTPP の特徴である軸配位子の構造変化による配向性の制御に関する基礎的知見を得ることを目的とする。

(2) SbTPP および PTPP を中心とした SSA シート上での光誘起電子移動あるいはエネルギー移動系の一般性を明らかにするために、新たな軸配位子構造を有する SbTPP および PTPP を合成し、それらの励起状態特性ならびに電気化学特性を明らかにする、また水溶性コロイドとして存在する SSA シートへの親和性を高めるために水溶性 SbTPP および PTPP の開発を目指すことも目的とする。

3. 研究の方法

(1) SbTPP/SSA 複合体がガラス基板上に薄膜化(ナノシート化)する調製条件を検討し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面観察することで、評価する。

(2) (1)で調製された薄膜を導波路ガラス基板上に展開し、偏光導波路分光法によって、SSA シート上に吸着した SbTPP のポルフィリン環の配向角度を決定する。また、PTPP においても同様の検討を行う。

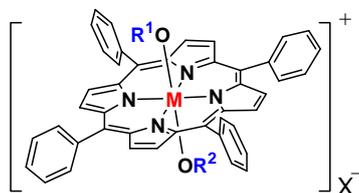
(3) 種々の軸配位子を持つ SbTPP および PTPP を合成し、(2)と同様の実験を行い、軸配位子構造とポルフィリン環の配向角度との相関性を明らかにする。

(4) 新規軸配位子を持つ SbTPP および PTPP の励起状態特性ならびに電気化学特性を明らかにし、SSA との親和性の高い新規な水溶性 SbTPP の合成を行う。

4. 研究成果

(1) 錯体の合成

図 1 に示すようにピリジニウムカチオンを中心とした SbTPP および PTPP の合成に成功した。これらの錯体を用いて、SSA 複合体膜の調製を行った。



| Entry | M | X | R ¹ | R ² | Entry | M | X | R ¹ | R ² |
|-------|----|----|-----------------|-----------------|-------|----|----|-----------------|-----------------|
| 1a | Sb | Br | H | H | 1c | P | Cl | H | H |
| 1b | Sb | Br | CH ₃ | CH ₃ | 1d | P | Cl | CH ₃ | CH ₃ |
| 2 | Sb | Br | | CH ₃ | 3a | Sb | Br | | |
| 3a | Sb | Br | | | 3c | P | Cl | | |
| 3b | Sb | Br | | | 3d | P | Cl | | |

図 1. 今回の研究で合成された錯体

(2) SbTPP/SSA 複合体薄膜の調製と薄膜の構造解析

SbTPP 分子のカチオン濃度と SSA のアニオン濃度との割合を CEC(%)と定義し、CEC = 10%となるように量り取った SbTPP に SSA コロイド水溶液(SSA 濃度: 0.005wt%)を加え、超音波攪拌することで SbTPP/SSA 複合体水溶液を調製した。薄膜の調製は、SbTPP/SSA 複合体水溶液中に親水化した基盤ガラスを一定時間浸漬した後、デシケーター内で乾燥することで行った。PTPP/SSA 複合体についても、SbTPP と同様の方法で行った。AFM による 1a/SSA 複合体薄膜の構造解析の結果を図 2 に示す。浸漬時間を 30 秒から 5 分にすることで、1nm 程度の平面シート構造を持つものが多く観測された。1nm の厚さはちょうど剥離した SSA シートの厚さと一致していた。このことは、1a/SSA 複合体はガラス基盤に対して平行に吸着し、単層構造を構成することを強く示している。この構造は導波路分光法によって吸着したポルフィリン分子の配向角を決定するのに適している。1a 以外の他の錯体を用いた場合でも、1a と同様の構造が AFM 測定により確認できた。

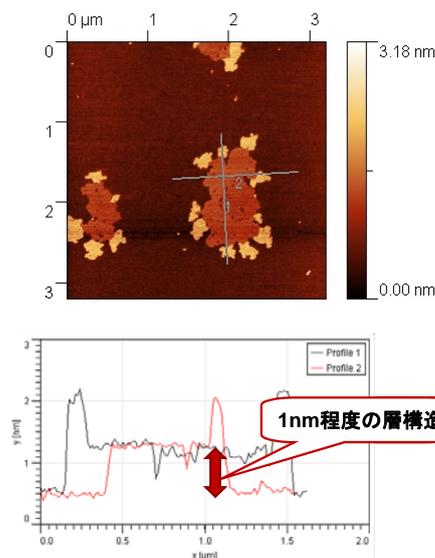


図 2. 1a/SSA 複合体膜の構造

(3) 偏光導波路分光法による配向角の決定

導波路分光装置は入射する白色光源、数 100 μm の厚みを持つ石英製の導波路基板(セル部)、および分光器から構成される(図 3)。導波路基板の入射側から全反射可

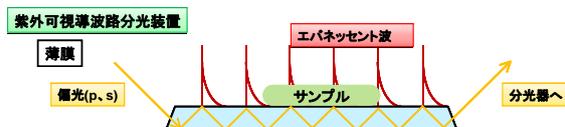


図 3. 導波路分光装置の概略図

能な入射角度で白色光を入射すると、繰り返し反射により導波路界面にエバネッセント波が生じ、これを導波路上に置かれたサンプルが吸収する。したがって、出射光を分光すれば、サンプルの吸収スペクトルを高感度に測定することができる。また、偏光板を利用して入射光を偏光にすることができる。図4に示すように測定するポルフィリン分子の吸収遷移モーメントと光の振動方向が一致した際に吸収が起こる現象を利用して、導波路基板に対して水平方向に振動する光（P波）および垂直方向に振動する光（S波）によって吸収されるポルフィリン分子の Soret 帯のそれぞれの吸収強度の比率から、導波路基板に対する配向角度を決定することができることが報告されている。

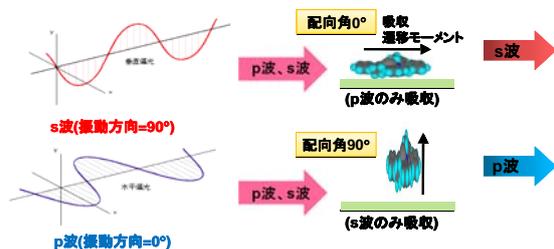


図4. 偏光と吸収遷移モーメントの関係

偏光導波路分光法を用いて SSA シート上に吸着した **1a** の P 波および S 波による吸収スペクトルを測定した結果を代表例として図5に示す。

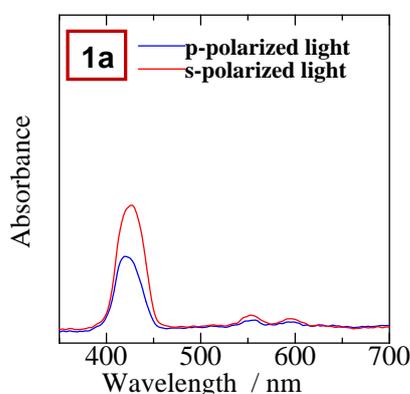


図5. 偏光照射による **1a** の Soret 帯吸収

各偏光における Soret 帯の吸収強度の値に差が見られた。**1a**/SSA 水溶液を基板上に滴下して測定すると、各偏光における Soret 帯の吸収強度は完全に一致した。このことは、薄膜化によって、SSA シート上に吸着している **1a** は異方性を持つことを強く示している。観測された吸収強度比の結果から、各錯体において決定された配向角度の値を表1に示す。SbTPP において、軸配位子の構造を変化させた場合および錯体全体のカチオン数を変化させた場合のいずれにおいても、ポルフィリ

表1 SSA シート上での各錯体の配向角度

| 錯体 | 配向角度 (°) |
|-----------|----------|
| 1a | 36 |
| 1b | 41 |
| 2 | 39 |
| 3a | 35 |
| 3b | 34 |
| 1c | - |
| 1d | 40 |
| 3c | - |
| 3d | 36 |

ンの配向角度は $35^\circ \sim 40^\circ$ 付近ではほぼ一定の値になることがわかった。また、PTPP と比較した場合でも、SbTPP と同様の配向角度を示し、中心金属の違いによる変化も認められなかった。

(4) 配向角度に関するまとめ

粘土シートへの有機色素分子の吸着に関する従来の研究では、シートへの吸着力を高めるために平面性の高い構造を持つ色素分子が利用されてきた。本研究で行われたように、軸配位子の部分ちょうどコマの芯のようになった構造を持つ色素分子の吸着の研究例はなく、これら分子の粘土シート上での分子配向角度を定量的に明らかにしたことは国内外において、今回が初めてである。また、軸配位子構造の変化が配向角度にそれほど影響を及ぼさないことが明らかになったが、このことは、軸配位子を持つポルフィリン錯体を用いれば、粘土シート上に吸着する際の配向角度がほぼ 40° に制御できることを示している。これまでの粘土-ポルフィリン系ではその配向角度が 0° と 70° の報告例しかないことを考慮すると、今回得られた結果は粘土科学の分野では意義深いと考えられる(図6)。

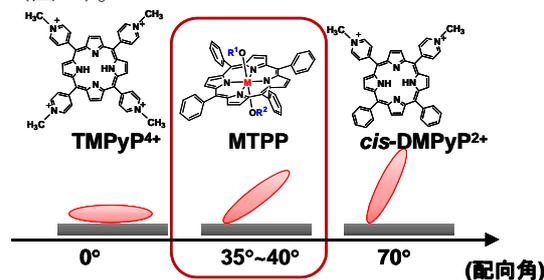


図6. 今回の研究で達成できた配向角

(5) 新規軸配位子を持つ SbTPP および PTPP の合成と物性

これまでの研究では、中心金属に対して酸素原子が配位した軸配位子構造を持つ SbTPP および PTPP が用いられてきた。本研究では、中心金属に対して窒素原子が配位

したアミノ軸配位 **SbTPP** および **PTPP** の合成に成功し、粘土シート上での光電子移動等の挙動を検討するために、電気化学および励起状態特性を明らかにした (図7)。

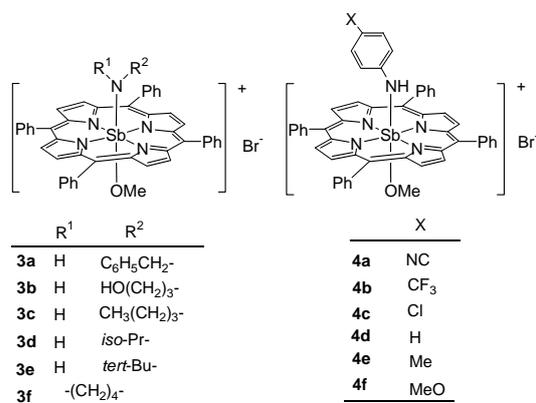


図7. アミノ軸配位 **SbTPP**

① 電気化学特性

サイクリックボルタムメトリー法(CV法)を用いて、各錯体(3,4)の還元電位を測定した結果、酸素原子が配位した従来の錯体(1a,b)の還元電位とほぼ同じ値を示した。また測定された還元波は完全な可逆波を示し、還元過程においては錯体の分解は起こらないこともわかった。4では還元電位に対して、フェニル基の置換基効果が見られた。3,4における電気化学挙動の決定的な違いは、プロトン濃度を変化させることで、還元電位が変化することである。これは、プロトンが軸配位窒素原子へ配位するために起こり、プロトンの添加によって、約0.3V貴側へシフトさせ、制御できることを明らかにした。またこの現象はアルミニウムカチオンのような3価の金属カチオンを添加することでも観測できた。また同様の現象がPTPPの場合でも観測された。このことは、粘土シート上に吸着させた時に、プロトンあるいは金属カチオンの添加によって、電子移動過程を制御できる可能性を示唆している点で大変興味深い結果である。

② 励起状態特性

3,4の蛍光強度1a,bと比較すると著しく減少した。このことは、3,4の励起一重項状態から新たな失活過程が存在することを示している。蛍光寿命測定ならびにフェムト秒時間分解過渡吸収法により、過渡種の測定を

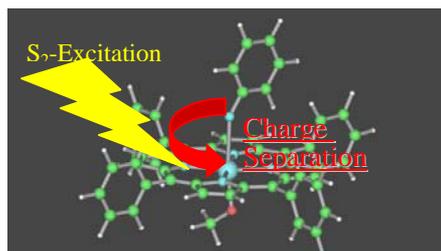


図8. S₂励起による電子移動

行った結果、この失活過程は軸配位子から高位の励起状態であるS₂状態のポルフィリン環への分子内電子移動過程であることが明らかになった(図8)。ポルフィリン化合物におけるS₂状態からの電子移動に関する研究例は極めて少なく、今回得られた結果は貴重な研究例であると言える。しかし、結果的に励起状態の寿命が極端に短くなるため、分子間の化学反応性には乏しく、粘土シート上での反応に用いる場合には、基底状態における電子受容体として用いる方が適当であることがわかった。

③ 新規水溶性 **SbTPP** の合成

軸配位子として長鎖アルキル基を持つ**SbTPP**を合成し、それらの水に対する溶解度を測定した結果、1aと比較して最大で約30倍の溶解性を示すことを明らかにした。高い水溶性を示す要因として、長鎖アルキル基によって誘起される**SbTPP**の会合がNMRおよび動的光散乱の測定から示唆された(図9)。水溶性を高めるためには電荷を持つ置換基を導入することが一般的であるが、今回の場合は、むしろ疎水基をあえて導入することで水溶性を高めた点で興味深い結果であると言える。さらに粘土との親和性も増すことも期待できる。

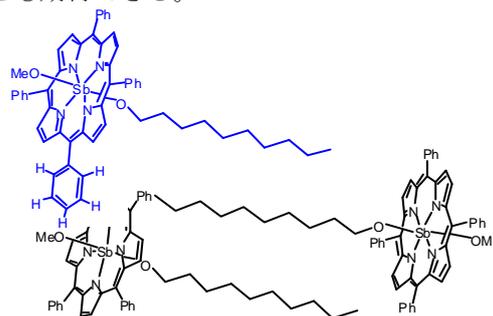


図9. 長鎖アルキル軸配位子を持つ**SbTPP**の会合状態の推定構造

(6) 今後の展開

粘土ナノシート上に有機色素を規則的に配列化させる研究は、天然の光合成における光捕集複合体のモデルとして注目されている。光捕集複合体系では、リング上に配列化されたクロロフィル分子が存在し、分子間の距離および配向角度が励起エネルギー移動の高効率化を支配する重要な因子であることが知られている。今回、偏光導波路分光法を用いて、粘土ナノシート上に吸着しているポルフィリン分子の配向角度を定量的に決定することに成功した。本研究で得られた基礎的な知見は、人工光合成による光エネルギー変換系の構築に対する足がかりとなることが期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① T. Shiragami, N. Nabeshima, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, Effect of Axial Ligand on Intercalation of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) into Smectite Clay Layers, *Res. Chem. Intermed.*, 有 **33**, 2007, 169-175.
- ② M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, A. Inoue, T. Shiragami, M. Yasuda, and T. Majima, Electron Transfer from Axial Ligand to S1- and S2-Excited Phosphorus Tetraphenylporphyrin, *J. Phys. Chem. A.*, 有, **111**, 2007, 10574-10579.
- ③ S. Tsunami, K. Tanaka, J. Matsumoto, T. Shiragami, and M. Yasuda, Effects of Axial Amino Ligand on Spectroscopic and Electrochemical Properties of Amino(methoxy)antimony(V) tetraphenylporphyrin Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 有, **81**, 2008, 538-539.
- ④ J. Matsumoto, T. Shiragami, and M. Yasuda, Water-soluble Porphyrin Easily Derived from Tetraphenylporphyrin: Alkyloxo(methoxy)porphyrinatoantimony bromide, *Chem. Lett.*, 有, **37**, 2008, 886-887.

[学会発表] (計8件)

- ① 白上努、津波伸一郎、松本仁、保田昌秀、アミノ軸配位アンチモンおよびリンポルフィリン錯体の励起状態特性と金属カチオンセンシングへの応用、第20回配位化合物の光化学討論会、平成19年8月9日、舞子ビラ (明石市)
- ② 森聡一郎、白上努、松本仁、井上晴夫、保田昌秀、粘土シート上に吸着したポラジピリン錯体と金属ポルフィリン錯体間との光励起エネルギー移動反応、第20回配位化合物の光化学討論会、平成19年8月9日、舞子ビラ (明石市)
- ③ 柴剛宗、白上努、松本仁、井上晴夫、保田昌秀、アンチモンおよびリンポルフィリン・粘土複合体における軸配位子による分子配向制御と蛍光挙動、光化学討論会、平成19年9月26日、信州大学 (松本市)
- ④ 松本仁、中原卓郎、白上努、保田昌秀、アンチモンポルフィリン両親媒性化合物による会合体形成とその光機能、光化学討論会、平成19年9月26日、信州大学 (松本市)
- ⑤ T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Inoue, and M. Yasuda, Antimony Porphyrin as

Visible-light Photocatalyst, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, November 22-25, 2007, Gyeongju Korea

- ⑥ 藤原弘崇、白上努、松本仁、井上晴夫、保田昌秀、アミノ軸配位アンチモンポルフィリン錯体によるアルケン類の光増感酸素化反応、第21回配位化合物の光化学討論会、平成20年8月5日、北里大学(相模原市)
- ⑦ 森聡一郎、白上努、松本仁、井上晴夫、保田昌秀、粘土シート上に吸着した金属ポルフィリン錯体の分子配向角に対する軸配位子構造の影響、光化学討論会、平成20年9月11日、大阪府立大学 (堺市)
- ⑧ 松本仁、白上努、保田昌秀、アンチモンテトラフェニルポルフィリンの誘導化による新規水溶性ポルフィリンの合成、光化学討論会、平成20年9月11日、大阪府立大学 (堺市)

[図書] (計1件)

- ① 白上努、保田昌秀 (分担執筆)、シーエムシー出版、光機能材料の新たな潮流－最新技術とその展望－第2章 金属ポルフィリン錯体の光触媒作用とその応用展開、2008、25-36

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
白上 努 (SHIRAGAMI TSUTOMU)
宮崎大学・工学部・准教授
研究者番号：60235744
- (2) 研究分担者
保田 昌秀 (YASUDA MASAHIDE)
宮崎大学・工学部・教授
研究者番号：00174516
松本 仁 (MATSUMOTO JIN)
宮崎大学・工学部・助教
研究者番号：90363572
- (3) 連携研究者
なし