

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：87103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750144

研究課題名(和文)分子認識を活用したヘテロ接合型色素包接結晶の創製

研究課題名(英文)Creation of hetero-junction type dye inclusion crystal applying the molecular recognition

研究代表者

土屋 陽一(Tsuchiya, Youichi)

公益財団法人九州先端科学技術研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：10517212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：中心に金属イオン(Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)を有する疎水性ポルフィリンとメチル化シクロデキストリンからなる包接錯体の結晶を得、単結晶X線構造解析によって構造を明らかとした。包接状態にあるポルフィリンの軸配位子の交換が容易に行えることや、結晶状態での軸配位子交換の可能性についても知見を得ることができた。単結晶構造から見る包接錯体の構造には中心金属の寄与はほとんどなく、実際に逐次成長によるヘテロ接合型包接錯体結晶を容易に得られることが判った。

研究成果の概要(英文)：The structures of dye inclusion single crystals between metal coordinated hydrophobic porphyrins and cyclodextrins were obtained by single crystal X-ray structure analysis. We found the axial ligand can be easily replace by other ligand on the crystallization process or after the crystallization. The cell crystal structures of each metal coordinated dye inclusion single crystals have no major difference. In fact, the heterozygous crystals of dye inclusion complexes were obtained by the sequential crystal growth method.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：色素包接錯体 ポルフィリン シクロデキストリン 単結晶X線構造解析

1. 研究開始当初の背景

色素が介在する光エネルギー変換システムには常にひとつの葛藤がある。多くの光エネルギーを有効に利用するには色素担持量を増加させる必要があるが、色素担持量を増加させると濃度消光や色素会合によって光励起状態が失われる。自然界ではこのようなエネルギー損失を防ぐため、色素はタンパク質によって外部環境から孤立され、光励起エネルギー移動や電子移動が効率よく行えるように立体的に配置されている。このような仕組みを模し色素包接錯体の形成によって増感色素を孤立化することで光電変換素子の量子収率が向上することを見出している。しかし、色素包接錯体は溶液平衡における一状態であるため、これまで単一の物質として色素包接錯体を取り出されたことはなく、材料としての応用は溶液平衡が介在する場合のみに限られていた。最近、申請者らはシクロデキストリン - ポルフィリン系の包接錯体を結晶化し、単一の化学種として取り出すことに成功した (Tsuchiya, Shinkai *et al.*, *Chem. Lett.*, 2011)。これによって、包接錯体の構造がこれまで予測されていた 2 : 1 のバイキャップ型構造であることが明らかになっただけでなく、結晶中においてポルフィリンが一定方向に配向していることも解明された。色素包接錯体の結晶化に成功したことは、超分子化学種の材料応用としての観点からも非常に意義が大きい。蛍光性ポルフィリンをゲスト分子として作製した包接錯体は、結晶であるにも係わらず希薄溶液に近い発光特性を示すほか、結晶構造を反映した直線偏光発光性を有し、蛍光寿命が希薄溶液中の包接錯体に比べて短いことがわかっている。これらの結果は色素包接錯体が光・電気化学デバイス材料として高いポテンシャルを有していることを示唆している。また、ポルフィリンの *meso* 位の置換基、中心金属の配位に関係なくゲスト分子を孤立分散・配向でき、その格子構造もほぼ同じであることも明らかになっている (Tsuchiya, Shinkai *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2012)。これは、異種のポルフィリンをゲスト分子に用いて色素包接錯体の混晶を作製することが可能であることを意味してい

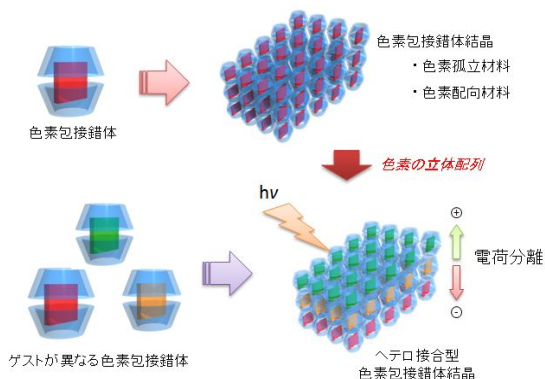


図 1. ヘテロ接合型色素包接錯体結晶のイメージ図。色素を立体的に配列することによって高効率な光エネルギー捕集が達成できる。

る。以上の経緯により、色素包接錯体結晶を孤立色素の配向場・配列場として利用し、数種類の色素分子をエネルギーの勾配を持って 3 次元的に配列させた「ヘテロ接合型色素包接錯体結晶」を構築し、電荷分離が促進されることで高効率な光エネルギー捕集を行う新しい光機能性材料が創製可能であるとの着想に至った (図 1)。

2. 研究の目的

本研究の目的はシクロデキストリン - ポルフィリン系の包接錯体結晶の単位構造がポルフィリンの金属配位に因らず、ほぼ同じであることを利用して、数種類の色素分子をエネルギーの勾配を持って 3 次元的に配列させた「ヘテロ接合型色素包接錯体結晶」を創製し、色素が孤立、配向、配列した新しい材料を創製することにある。そのため、様々な金属イオンを配位したポルフィリンの包接錯体結晶を作成し、その構造と光機能を明らかにするとともに、ポルフィリンの軸配位子の影響について検討し、「ヘテロ接合型色素包接錯体結晶」の構築方法について検討を行う。

3. 研究の方法

代表的な重金属イオン ($M = Mn^{+3}, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$) が配位したテトラフェニルポルフィリン (TPP) を用い、トリメチルシクロデキストリン (TM β CD) と機械的混合経て冷水で抽出することで包接錯体溶液を得た。これを 30 度以上の高温で静置することで各包接錯体の単結晶を得た。各々の結晶の単結晶 X 線結晶構造解析により各包接錯体の結晶構造を得、結晶構造の比較と分光スペクトルの相関について検討した。また、逐次成長法により、結晶の内側と外側でゲストポルフィリンの構造の異なる「ヘテロ接合型色素包接錯体結晶」の作成について検討を行った。

4. 研究成果

得られた包接錯体結晶について結晶構造解析を行った結果、二価の金属イオンを配位した TPP において Co と Zn はアキシャル位に水分子を配位していることが判った。これは CoTPP と ZnTPP の包接錯体は水溶液中でも水分子を配位して存在することを示している。一方、Ni と Cu はアキシャル位に水分子は見られなかった。水分子が配位することで包接錯体中の CoTPP や ZnTPP のポルフィリン骨格は、中央がアキシャル配位子側にならずに盛り上がった構造をとるにも関わらず、包接錯体結晶の結晶構造にはほとんど影響がないことが判った。3 価の金属イオンを配位した TPP について結晶構造解析を行った結果 Fe(Cl)TPP は軸配位子として塩素が配位していることが判った。一方、Mn(OAc)TPP では、母液に加える塩によって容易に軸配位子が交換できることを見出した。低濃度の酢酸ナトリウムを添加した結晶母液からは軸

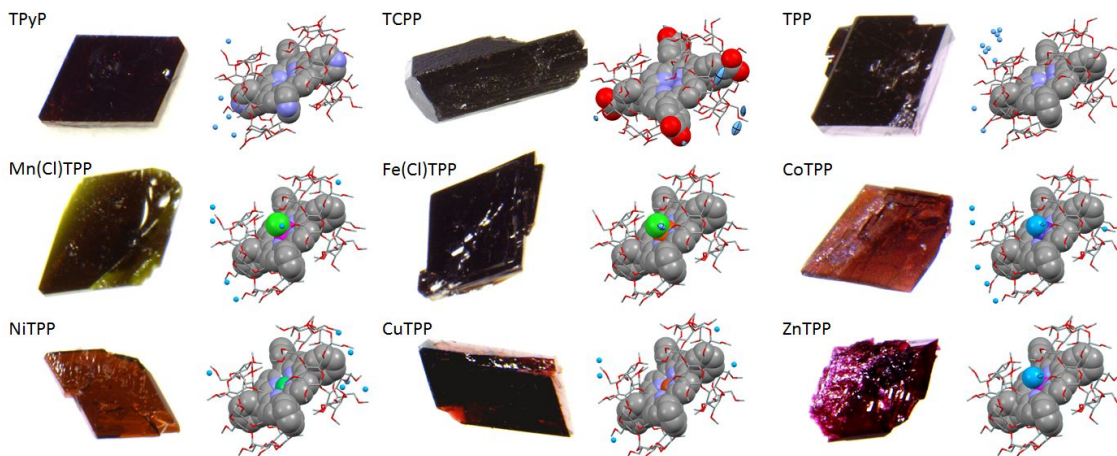


図2. 中心金属の異なるポルフィリンを用いた色素包接結晶の写真と格子構造。

配位子に水が配位した包接錯体結晶が得られ、高濃度の酢酸ナトリウムを添加するとアセチル基が配位した結晶が得られる。また、塩化ナトリウムを添加した場合は塩素が配位した結晶が得られる。いずれの包接錯体の結晶構造もほとんど同じであることから、小さな官能基が配位子として存在しても、包接錯体結晶の格子構造にはほとんど影響がないことが示された(図2)。

発光性のTPP (FB, Cu, Zn) から得られる包接錯体結晶のスペクトル特性について検討を行ったところ、いずれも強い発光が見られ、色素会合による消光が見られないことがわかった。また、いずれも結晶構造のポルフィリンの配向性に依存した直線偏光発光特性が見られた。加えて、ポルフィリンは通常、蛍光ピークが2つ見られるが、いずれの場合も溶液中のスペクトルと比較すると長波長側の発光成分が強くなることが判った(図3)。これは、結晶中では溶液中に比べてポ

ルフィリンの構造が安定化され、より安定なエネルギー状態からの発光が観測されているものと考えられる。

ヘテロ接合型色素包接結晶について、1) 未配位のポルフィリンをゲストとした包接結晶に対する含浸配位法、2) 小さな配位性分子を用いた気体配位法、3) 異なる包接錯体を同一結晶上に逐次成長させる逐次成長法について検討を行った。含浸配位法では、結晶表面のポルフィリンに金属イオンが配位する際に結晶が侵されてしまうのに対し、気体配位法では結晶全体のポルフィリンに配位することが示唆された。気体配位法についてはさらなる検討が必要である。逐次成長法では結晶内外でポルフィリンの中心金属が異なるヘテロ接合型色素包接結晶を得ることができた。しかしながら、色素包接結晶は絶縁体であることが判り、現在のところ本結晶を用いた光・電気特性の検討には至っていない。今後、より精緻なヘテロ構造を構築してさらなる検討を行う予定である。

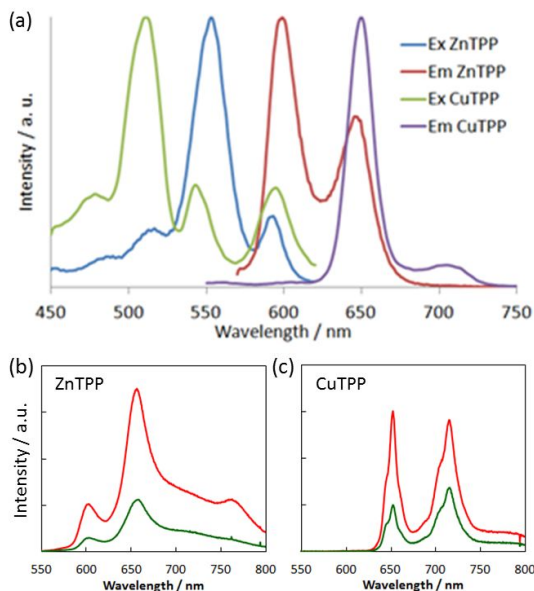


図3. (a) 包接錯体水溶液の励起スペクトルと蛍光スペクトル、(b) ZnTPP - TMβCD包接錯体の結晶の(0-10)面の発光スペクトル；赤、55°、緑140°、(c) CuTPP - TMβCD包接錯体の結晶の(00-1)面の発光スペクトル；赤、150°、緑60° (角度は結晶長軸に対する角度)。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 3 件)

「シクロデキストリン - ポルフィリン包接錯体結晶の結晶構造および光機能解析」

土屋陽一, 新海征治

第 30 回シクロデキストリンシンポジウム (2013 年 9 月, 熊本市)

ポスター賞受賞

「カプセル分子を利用した孤立色素配向材料の開発」

土屋陽一

第 11 回積水化学自然に学ぶものづくりフォーラム (2013 年 10 月, 東京都千代田区)

招待講演

「シクロデキストリン - 金属ポルフィリン包接錯体結晶の単結晶 X 線構造解析」

土屋陽一

分子・物質合成プラットフォーム平成 25 年度シンポジウム (2014 年 3 月, つくば市)

招待講演

6 . 研究組織

(1)研究代表者

土屋 陽一 (代 表)

研究者番号 : 1 0 5 1 7 2 1 2