

研究報告書

研究課題名: 「分子間相対配置の操作による光化学過程の能動的制御」

研究期間: 平成 20 年 10 月 ~ 平成 24 年 3 月

研究者: 高木 慎介

1. 研究のねらい

光化学過程は、時間と距離に強く依存する化学過程である。重要なエネルギー変換反応である光合成反応においては、色素分子が適切に配置、配向することで、効率の良いエネルギー移動、電子移動を実現している。光電子移動、エネルギー移動などの光化学反応においては、その速度定数は分子間距離に依存する。分子間距離が大きくなりすぎると、色素自身の励起寿命に打ち勝てず、分子間の光化学過程は低効率なものとなる。一方、分子間距離が小さくなりすぎるといわゆる会合体を生じ、多くの会合体においては、色素分子の励起寿命は著しく短くなり、有効な光化学反応を行うことが困難となる。また、電子移動とエネルギー移動では、その速度定数の分子間距離依存性が異なるので、もし分子間距離を制御することができれば、いずれか一方の過程を優先的に行うことも可能となる。従って、高効率な光化学過程を実現するためには、熱力学的要因に加えて、色素分子集合構造、特に、分子間距離の制御が極めて重要となる。生体においては、蛋白質が各分子の配置を制御しているが、無機材料など他のホスト材料による容易な分子配列技術が望まれる。しかし、有機分子は無機表面上において不規則な集合構造を取り、会合体を形成することが多い。このような背景のもと、本研究では、無機ナノシート材料を用いて、色素集合体の構造、特に、距離(空間)の軸を制御し思い通りの光化学過程を進行させることを目的とした。具体的には、層状化合物(粘土鉱物)上に光化学的に活性な色素集合体構造を構築し、太陽光を有効利用するための人工光捕集系の構築を目指した。特に、色素分子集合構造の制御因子について詳細な検討を行い、色素分子集合体のナノレベルでの構造制御の新規手法の提案を試みた。

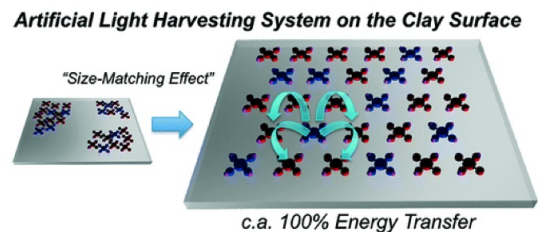


図1 ナノシート上における色素分子集合体の構造制御に基づく人工光捕集系の構築

2. 研究成果

【A. ナノ層状化合物上における色素集合体構造の分子レベル構造制御技術の確立】

本課題では、静電相互作用を利用した色素分子集合体のナノレベル構造制御の原理確立を目指した。具体的には、負電荷を持つ層状化合物(粘土鉱物)をホスト材料として、正電荷を有する色素分子の集合体形成挙動について検討した。これまでに、特定の粘土鉱物(ホスト材料)と色素分子(ゲスト分子)との組み合わせにおいて、色素分子が極めて高密度に存在しながら会合(分子間相互作用による吸収スペクトル変化がある状態)を起こさない現象を見出している。粘土鉱物上の平均負電荷間距離と色素分子内の正電荷間距離が一致した時に起きる現象であることから、Size-Matching Effect(サイズマッチング則)として提唱している。サイズマッチング則が働いているとき、ホストとゲストの間に極めて強い相互作用が生じることから、ゲスト間の相互

作用である会合が抑制できるものと考えられる。本課題では、このサイズマッチング則を飛躍的に発展させるべく、様々な電荷密度を有する粘土鉱物を設計し、水熱合成を行うことを試みた。負電荷間距離の異なる粘土鉱物を用いることにより、複合化される色素の分子間距離を自在に操ることが可能になると期待される(図2)。

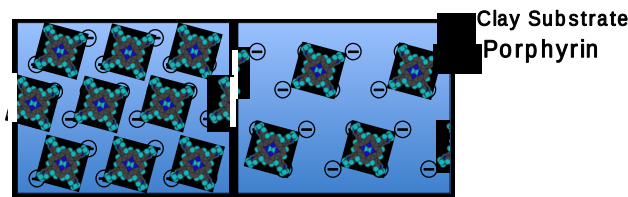


図2 粘土鉱物上における色素分子間距離制御のイメージ

粘土鉱物は、(1)原子レベルで平滑な平面を提供する、(2)密度や発生位置が可変な電荷を有する、(3)容量が可変な層間微小環境を有する、(4)クラーク数の大きな元素のみで構成可能である、(5)化学合成物では完全に無色である、等の特徴を有する。多くの粘土鉱物は負電荷を持っていることから、正電荷を有する有機分子と容易に静電的に複合化する。光機能材料の視点からは、特に化学合成粘土鉱物においては、その分散水溶液や固体膜が透明化できる点も大きな魅力である。粘土骨格の組成式は $[(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{Al}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-(x-y)}$ で表せられる。粘土鉱物の電荷間距離は、表面四面体層 Si の Al による置換率により制御可能である。Al による置換率を変化させた7種類の粘土鉱物の水熱合成を行った。構造確認は、XRD 測定、XRF による元素分析、 ^{27}Al NMR、FT-IR、TG 測定、AFM 観察などにより行った。その結果、 $x = 0.33 \sim 1.61$ のものが得られ、粘土鉱物上の負電荷分布がヘキサゴナルであると仮定すると、平均負電荷間距離が $1.92 \sim 0.83 \text{ nm}$ であることに対応している。

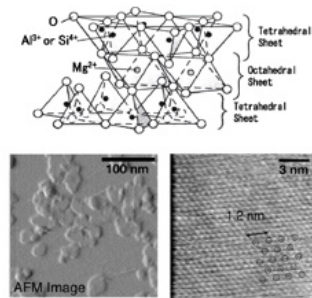


図3 粘土鉱物の構造(上)とAFM像(下)

得られた粘土鉱物と、分子内電荷間距離が 1.05 nm 、 1.31 nm である $p\text{-TMPyP}^{4+}$ 、 TMAP^{4+} (図4) との水中における複合体形成挙動について検討した。いずれの組み合わせにおいても、ポルフィリンは会合すること無く粘土鉱物上に吸着したが、その飽和吸着量は異なった。ポルフィリンの飽和吸着量を吸収スペクトル測定から求めたところ、飽和吸着時におけるポルフィリンの平均分子間距離は粘土鉱物上の負電荷間距離に応じて変化することがわかった。図5に、粘土鉱物上の負電荷間距離と、飽和吸着時におけるポルフィリンの平均分子間距離の関係を示した。いずれのポルフィリンにおいても、ポルフィリン分子内の正電荷間距離と粘土鉱物表面上の負電荷間距離がほぼ一致した時に、最も平均分子間距離が小さく、すなわち、高密度な吸着が起きていることがわかった。 $p\text{-TMPyP}^{4+}$ では、ホスト材料を

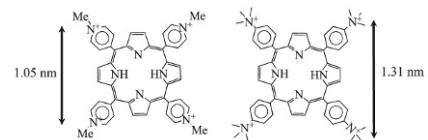


図4 $p\text{-TMPyP}^{4+}$ (左)と TMAP^{4+} (右)

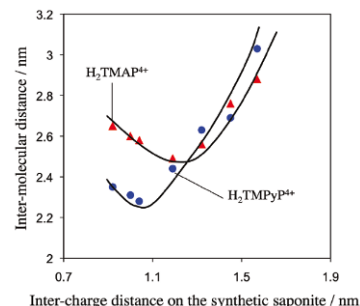


図5 粘土鉱物上の電荷間距離と飽和吸着時におけるポルフィリンの平均分子間距離の関係

選択することで、約 2.3 nm から 3.0 nm の範囲で平均分子間距離を制御できることが明らかとなった。

【B. 粘土鉱物-ポルフィリン複合体からなる人工光捕集モデルの構築】

前課題で確立した高密度に色素が存在しながら会合が起こらない分子配列技術を用いて、粘土鉱物-ポルフィリン複合体における光エネルギー移動反応について検討した。エネルギー供与体として m -TMPyP⁴⁺、エネルギー受容体として p -TMPyP⁴⁺を用いた。本検討では、粘土鉱物-ポルフィリン複合体は単層で水中に分散しているものを用いた。 p -TMPyP の粘土鉱物上における吸収、蛍光波長は、粘土平面上における分子の平面化に伴い大きく長波長シフトしておりエネルギー受容体となりうる。定常蛍光測定、時間分解蛍光測定により、エネルギー移動効率、エネルギー移動速度定数を求めた。 m -TMPyP⁴⁺と p -TMPyP⁴⁺の存在比、及び、それらの吸着密度 (vs CEC(粘土鉱物のカチオン交換容量))を変化させた時のエネルギー移動効率を図6に示した。 $[m\text{-TMPyP}]:[p\text{-TMPyP}] = 1:3$ の時、ほぼ 100%の効率でエネルギー移動が進行することが明らかとなった。

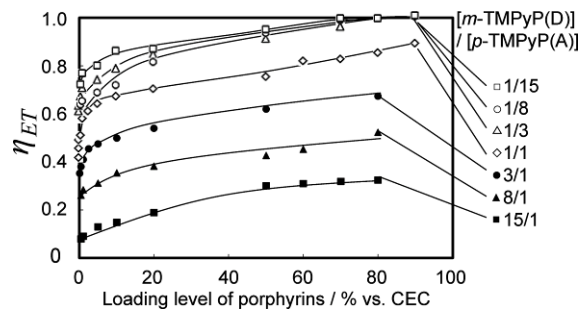


図6 (m -TMPyP⁴⁺)-(p -TMPyP⁴⁺)-粘土鉱物複合系におけるエネルギー移動効率

詳細な考察を行うため、エネルギー移動反応を時間分解蛍光測定により観察した。エネルギー供与体の蛍光波長領域では減衰が、エネルギー受容体の蛍光波長領域では明確なライズが同じ時定数(0.4 ns)をもって観察された(図7)。この時間分解測定の解析から、エネルギー移動速度定数は $2.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と求められた。ここで驚くべきことは、極めてシンプルな時間分解蛍光挙動が観察されたことである。もし、二種のポルフィリン分子が相分離する等、偏りのある吸着分布を持ったならば、寿命成分は多成分になるはずである。これらの結果は、(m -TMPyP⁴⁺)-(p -TMPyP⁴⁺)-粘土鉱物複合系においては、二種のポルフィリン分子は極めて均一な混合構造をとっているという重要な事実を示している(図8)。

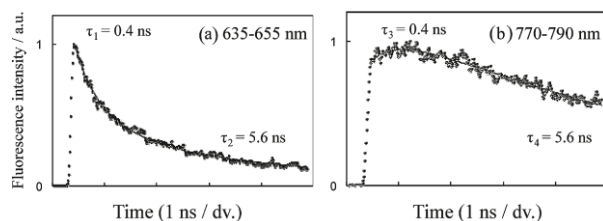


図7 (m -TMPyP⁴⁺)-(p -TMPyP⁴⁺)-粘土鉱物複合系 (90% dyes loadings vs CEC of the clay, m -TMPyP/ p -TMPyP = 1/3)における蛍光減衰曲線。(a) 635-655 nm, (b) 770-790 nm. 635-655 nm, 770-790 nm の領域はそれぞれ m -TMPyP、 p -TMPyP からの発光に対応している。

以上の観察より、高効率なエネルギー移動反応が達成された要因は下記のようにまとめられる。i)会合体形成抑制によるエネルギー供与体励起寿命の短寿命化の抑制、ii)色素分子の固定化によるエネルギー移動過程以外の蛍光消光(電子移動反応等による消光)の抑制、iii)エ

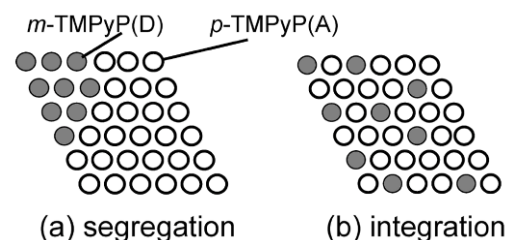


図8 異種色素分子の(a)偏析と(b)均一分布

エネルギー供与体とエネルギー受容体が相分離せず有効な隣接が起きること、などの要因が重要である。いずれの要因の実現に対しても、サイズマッチング則が重要な役割を果たしていると考えられる。すなわち、サイズマッチング則を満たす色素は粘土鉱物表面に強力に吸着しており、ポルフィリン分子の粘土表面での運動が抑制されていると考えられる。電子移動には分子同士の近接が必要であるが、サイズマッチング効果により、分子同士の近接が妨げられ自己消光の原因となる電子移動過程が完全に抑制されたものと考えられる。固体表面、無機ナノシート表面の化学反応においては、iii)の異種分子の有効な隣接は重要な問題である。無機表面では、同種分子が寄り集まることにより図8(a)偏析の状態が見られることが多い。このようなケースでは異種分子同士の接触が有効でなく、分子間反応に対して大きな障害となる。サイズマッチング則の働く系では分子間距離が離れており、分子間での相互作用が弱いため、(b)均一分布が有利になったものと考えられる。

一方、太陽光の有効利用を考えると、複数の色素を組み合わせると可視光全域を吸収できることが望まれる。本系の特長の一つに容易に色素を追加できることが挙げられる。現在、図9に示すように数種の色素を組み合わせた系について検討しており、各色素間で有効なエネルギー移動が進行することを明らかにしている。特に臨界エネルギー距離が大きくなる色素の組み合わせにおいては、色素どうしが隣接していなくてもエネルギー移動反応が進行する可能性を見出し、人工光捕集系構築に向けて本系が有望であることが明らかとなっている。

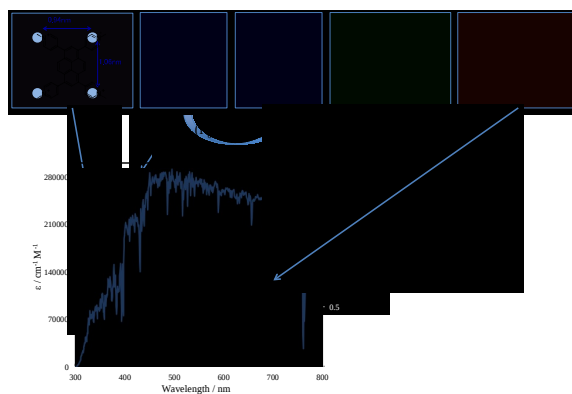


図9 複数の色素を組み合わせた太陽光の有効利用

【C. 粘土鉱物-ポルフィリン複合体における三次元構造の構築】

前課題までの検討では、解析の容易さのために、粘土鉱物-ポルフィリン複合体が単層で水中に分散した系を用いている。このような系では、透明な溶液として扱えるという利点を有するが、更に複雑な系を組み上げたり、実用向けの検討を行う場合には制限が多い。従って、本課題では、(a)ポルフィリンの三次元構造体の作製、及び、(b)粘土鉱物-ポルフィリン複合膜の作製を試みた。ポルフィリンの三次元構造を作製するために図10に示すようなポルフィリンを設計、合成した。TPyCP は炭酸カルシウム共存下、5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) porphyrin と 3-bromo propionic acid から合成し、¹H-NMRと元素分析により同定した。

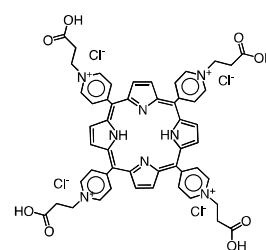


図10 TPyCP の構造

室温下、水中で粘土鉱物-TPyCP 複合体形成挙動を吸収スペクトルにより観察したところ、TPyCP は *p*-TMPyP などのポルフィリンと同様に、ほぼ 100% vs CEC まで無会合吸着

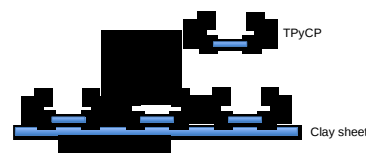


図11 静電相互作用を利用した TPyCP 積層イメージ

することがわかった。ここで、200% vs CEC の TPyCP を含む複合体水溶液を 50 ℃ で一日加熱したところ、興味深いことに吸収スペクトルの変化が観察された。粘土鉱物上でポルフィリン分子間の会合体が生じたと考えられた。遠心分離による検討によれば、粘土鉱物上でのポルフィリン吸着量は 148% と見積もられた。吸収波長の考察から、TPyCP は粘土鉱物上で J 会合体的に一部積層構造をとっているものと考えられた。今後さらに構造が明確で多層の積層構造を作製する必要があるが、ポルフィリン色素積層構造作製のための足がかりを得ることができたと考えている。

一方、粘土鉱物-(*p*-TMPyP)複合体を水中で作製した後、PTFE メンブランフィルターでろ過し、そのろ物をガラス上に転写することで、透明な粘土鉱物-ポルフィリン複合膜を作製することに成功した。この膜においては、周囲の雰囲気に応じて色調が変化するクロミズム現象が見出された。XRD 測定等の検討より、その原理は複合体中におけるポルフィリンの配向変化に基づく興味深いものであることがわかった(図12)。生体系においては、構造や形態の柔軟さが重要な役割を果たすことがわかってきているが、本複合体においては層空間や色素の吸着配向に一定の柔軟さが備わっている。今後、生体で見られるような柔軟性に基づく、周囲の環境に応じた応答機能等の機能発現に興味を持たれる。本課題では、前課題までの学理における研究から更に進んで、機能材料としてのリアリティーを示すことができたと考えている。

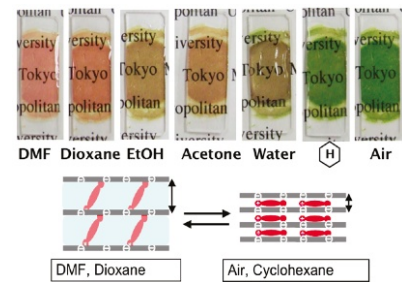


図12 可逆な構造変化に基づくソルバトクロミズム現象

3. 今後の展開

本研究により、粘土鉱物上における色素分子間距離の制御、異種色素混合条件での集合構造制御などが可能であることを見出し、その応用例として人工光捕集系につながり得る高効率エネルギー移動反応を実現した。今後は、粘土鉱物-ポルフィリン複合体を、よりリアリティーのある材料とするために、複合体の三次元構造の作製方法を開発して行きたいと考えている。さきがけ研究期間中には静電引力を利用した色素分子積層を検討したが、さらに、配位結合や水素結合を利用した三次元積層化を検討する予定である。また、実際に手に持てる材料とするためには、固体膜化することが重要である。粘土鉱物-色素複合体の透明膜作製には成功したが、その構造は完全に制御できている訳ではない。石英ガラス基板上に粘土鉱物ナノシートを精密に作製し、それを土台とした色素複合体作製を行なっていきたい。これらの手法を開発することで、物質変換系との連結、または、色素増感太陽電池などへの適用が可能となると考えている。

また、今回のさきがけ研究を通じて粘土鉱物の面白さを再認識することができた。例えば、特記すべきはその構造の柔軟性である。生体では蛋白質がホスト材料となり、誘導適合等、その構造の柔軟性に起因した多くの特異な機能を生み出している。粘土鉱物においても、その層空間や複合体構造は興味深い柔軟性を有している。事実、粘土鉱物-ポルフィリン複合体においては、周囲の環境に応じて複合体構造や層間距離が可逆に変化する柔軟性を示すことが明らかとなった。今後は、このような柔軟性という特長を“光化学”と組み合わせることで、今までに無

い新たな局面を作り出せるものと考えている。

4. 自己評価

さがけ研究当初は、i)電荷間距離を制御した粘土鉱物の水熱合成、ii)複合化させるポルフィリン色素分子間距離の制御、iii)高効率なポルフィリン分子間のエネルギー移動反応を実現することを最大の目標とした。実際に、ほぼ100%のエネルギー移動効率を実現し、特に、その要因(色素の自己消光の抑制、異種色素の効率の良い混合配置など)を明らかと出来たことは、想定以上の成果であった。数種の色素を混在させて可視光全域を有効利用する光捕集系モデルの構築や、光物質変換系と組み合わせることによる人工光合成系の実現が視野に入ってきたと考えている。一方で、これらの細部の研究に拘り過ぎ、挑戦的課題であった“鑄型粘土鉱物合成”、“複合体構造の三次元化”については、まだ発展途上である。折角さがけという大挑戦が出来る機会を頂きながら、無意識のうちに結果が出やすい研究に時間を費やしてしまったのではないかという反省がある。今後はこの反省もふまえ、さがけ研究で得られた研究の芽を大きく伸ばして行きたいと考えている。全体としては、オリジナリティーの高い仕事が出来たと考えており、ナノシート複合系光化学という自分独自の境地を拓く礎を作ることができたと自負している。

5. 研究総括の見解

粘土鉱物上に静電吸着する色素分子の分子間相対配置を制御し、高効率に光反応を進行させる系の構築を謳った提案であったが、概念的には提案時までに提出されていたもので、研究開始後如何に進展するか若干不明な時期もあった。しかし高木研究者はさがけ研究の趣旨をよく理解し、従来の枠組みを破るべく、三次元構造の構築を試みる一方、粘土鉱物の酸化還元反応による構造制御、鑄型合成、単層膜化による展開を図っている。新規物質の合成、一連の化合物の系統的検討など化学研究の本領を発揮し、最終的には新しい粘土系光化学研究が見え始めている。この研究ストリームのリーダーとして一層の研鑽を期待している。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, Efficient excited energy transfer reaction in clay/porphyrin complex toward an artificial light-harvesting system, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14280.
2. T. Egawa, H. Watanabe, T. Fujimura, Y. Ishida, M. Yamato, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Yoshida, H. Inoue, S. Takagi, Novel methodology to control the adsorption structure of cationic porphyrins on the clay surface using the “size-matching rule”, *Langmuir* **2011**, *27*, 10722.
3. S. Takagi, S. Konno, Y. Aratake, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, Effects of Porphyrin Structure on the Complex Formation Behavior with Clay, *Microporous & Mesoporous Materials*, **2011**, *141*, 38.
4. Y. Ishida, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, T. Shimada, S. Takagi, Controlling the micro-adsorption structure of porphyrin dye assembly on clay surfaces using the

“size-matching rule” for constructing an efficient energy transfer system, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2012**, 4, 811.

5. S. Takagi, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, Y. Ishida, D. A. Tryk, H. Inoue, Unique Solvatochromism of a Membrane Composed of a Cationic Porphyrin-Clay Complex, *Langmuir*, **2010**, 26, 4639.

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【受賞】

・2009年9月 日本粘土学会奨励賞

【海外国際会議招待講演】

・2010-Trilateral Meeting on Clays (The Clay Mineral Society (CMS), the Clay Science Society of Japan (CSSJ) and the Spanish Clay Society (SEA)) (スペイン、セビリヤ) : Plenary Lecture
講演タイトル “EFFICIENT PHOTOCHEMICAL ENERGY TRANSFER REACTIONS IN CLAY-PORPHYRIN COMPLEXES”

・Pacifichem2010 (米国、ハワイ) : Invited Lecture

講演タイトル “The Molecular Orientation Control of Cationic Porphyrins on Clay Surface”

・Academia Sinica & JST Joint Workshop on “INNOVATIVE USE OF LIGHT AND NANO/BIO MATERIALS (2011)” (台湾、台北) : Keynote Lecture

講演タイトル “Active control of photochemical processes by manipulation of intermolecular distances”

・the third International Forum on Photoenergy Future 2011 (IFPF2011) (韓国・済州島) : Invited Lecture

講演タイトル “Efficient energy transfer in clay-porphyrin complexes by controlling molecular adsorption structure”

【その他国際会議、国内会議招待講演】

・日本化学会第 89 春季年会(2009) (中長期テーマ) “分子系包接環境における光化学” : 特別講演

講演タイトル “ナノ層状環境におけるポルフィリンの光化学”

・JSPS Asian CORE Program China–Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures. at Sapporo(2009) : Invited Lecture

講演タイトル “The Control of Supramolecular Structure and Photochemical Properties of Clay-Porphyrin Complexes”

・第 4 回日本化学会関東支部大会 (セッション: 「光エネルギー変換の未来」) (2010) : 依頼講演

講演タイトル: “ナノ層状粒子上の分子配列操作による光化学過程の能動的制御”

・NIMS International Symposium on Photocatalysis and Environmental Remediation Materials

2011 (Tsukuba) :Invited Lecture

講演タイトル:“Quantitative energy transfer reaction in clay/porphyrin complex toward an artificial light-harvesting system”

- ・日本化学会春季年会“2011 世界化学年”記念 JST さきがけ研究領域合同シンポジウム
「人類の危機に挑む研究開発:光と太陽エネルギー」

講演タイトル“分子間相対配置の操作による光化学過程の能動的制御～人工光捕集系の構築”

- ・第 6 回 Clayteam セミナー“Materials Innovation in Sendai”(仙台)(2011):招待講演

講演タイトル“粘土鉱物—色素複合体における分子レベル構造制御と機能性”

- ・島根大学研究講演会「S-グリーン・ライフナノ材料プロジェクト:次々世代低コスト太陽電池の開発 スマート光 - エネルギー変換システム構築に向けた最新の取組」(2011):招待講演

講演タイトル“太陽光の有効利用を目指したナノシート型人工光捕集系の開発”

- ・日本化学会第 92 春季年会(2012)特別企画「次元性がもたらす新しい分子機能」

講演タイトル“分子間相対配置の操作による光化学反応の制御”

【著作物、総説等】

- ・セラミックス, 2008, 43, 21-26. :依頼執筆

機能性色素粘土複合体 (特集 粘土の応用の新展開 記事)

- ・化学工業(10月号、2009):依頼執筆

“ナノ層状環境の蛋白質と類似した機能性”

- ・光化学(2009, 40, 105-109) (依頼執筆)

“無機ナノシート—色素複合体の興味深い光化学挙動”

- ・材料の科学と工学, 2009, 46, 13-18. :依頼執筆

“ポルフィリン色素—粘土鉱物の特異な複合体形成挙動”

- ・『革新機能材料の開発と応用展開』(CMC 出版、2012):依頼執筆

“無機ナノシートの表面構造を利用した分子配列制御 ～人工光合成系構築を目指して～”

- ・層状化合物、化学の要点シリーズ(編集:日本化学会、出版:共立出版)、近日発刊予定