

軸配位子によるアンチモンポルフィリン・ 層状粘土複合体の構造制御と光機能性

(課題番号 16550127)

平成16年度～平成17年度文部科学省科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成17年3月

研究代表者 白上 努

宮崎大学工学部助教授

は し が き

本研究成果報告書は、平成 16 年度から平成 17 年度まで「文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（C）」の補助を受け、「軸配位子によるアンチモンポルフィリン・層状粘土複合体の構造制御と光機能性」に関して遂行した研究成果をまとめたものである。研究組織、研究経費および現在までに公表した研究成果は以下に示す通りである。

研 究 組 織

研究代表者 白上 努 (宮崎大学工学部助教授)

研究分担者 保田昌秀 (宮崎大学工学部教授)

研究分担者 松本 仁 (宮崎大学工学部助手)

交付決定額（配分額）

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
平成 16 年度	240,000	0	240,000
平成 17 年度	110,000	0	110,000
総 計	350,000	0	350,000

研究発表

(1) 学会誌等

[研究論文]

- 1) T. Shiragami, K. Tanaka, Y. Andou, S. Tsunami, J. Matsumoto, H. Luo, Y. Araki, O. Ito, H. Inoue, and M. Yasuda, "Synthesis and spectroscopic analysis of tetraphenylporphyrinatoantimony(V) complexes linked to boron-dipyrrin chromophore on axial ligands", *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **170**, 287-297 (2005).

- 2) T Shiragami, K. Nabeshima, S. Nakashima, J. Matsumoto, S. Takagi, H. Inoue, and M. Yasuda, "Effects of Axial Ligands on the Formation of a Layered Structure in Mono- and Di-cationic Charged Tetraphenylporphyrinatoantimony(V)/Synthetic Clay Composites", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 2251-2258 (2005).
- 3) J. Matsumoto, T. Fuchikawa, Y. Komiya, Y. Fueda, T. Matsumoto, T. Shiragami, and M. Yasuda, *Chem. Lett.*, **34**, 1484-1485 (2005).
- 4) T. Shiragami, Y. Mori, J. Matsumoto, S. Takagi, H. Inoue, and M. Yasuda, "Non-aggregated Adsorption of Cationic Metalloporphyrin Dyes onto Nano-clay Sheets Films", *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, in press (2006).

[総説]

- 5) T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Inoue, and M. Yasuda, "Antimony porphyrin complexes as visible-light driven photocatalyst", *J. Photochem. Photobiol. C: Reviews*, **6**, 227-248 (2005).

(2) 口頭発表

1. Photocatalysis of Tetraphenylporphyrinatoantimony(V) Complexes under Visible Light Irradiation, T. Shiragami, J. Matsumoto, M. Yasuda and H. Inoue, (invited) *International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments*, Kusatsu Shiga (2004, June 16-18).
2. 「軸配位子によるアンチモンポルフィリン・粘土複合体の構造制御と光化学特性」(宮崎大学工学部・CREST) 白上 努・松本 仁・保田昌秀・井上晴夫、*第17回配位化合物の光化学討論会* 平成16年8月7-8日(湯布院)
3. 「硫黄原子が軸配位したアンチモンポルフィリン錯体の合成と光物性」(宮崎大学工学部・CREST) 安藤克敏・白上 努・松本 仁・保田昌秀・井上晴夫、*第17回配位化合物の光化学討論会* 平成16年8月7-8日(湯布院)
4. 「アミン軸配位子を持つアンチモンポルフィリン錯体の蛍光および電気化学特性」(宮崎大学工学部・CREST) 溝口進一・白上 努・松本 仁・保田昌秀・井上晴夫、*第17回配位化合物の光化学討論会* 平成16年8月7-8日(湯布院)

5. 「アンチモンポルフィリン錯体の光触媒機能とその応用」(宮崎大学工学部) 白上 努・松本 仁・保田昌秀 (招待講演)、錯体化学討論会 平成 16 年 9 月 17 日 (熊本大学)
6. 「シリカゲルに共有結合で固定化したアンチモンポルフィリンの光触媒反応」(宮崎大学工学部) 江藤寿哲・白上 努・松本 仁・保田昌秀、光化学討論会 平成 16 年 11 月 1-3 日 (つくば)
7. Confocal Laser Scanning Microscopic Analysis of Porphyrinatoantimony(V) Photocatalyst Immobilized by Covalent Bond on Microbeads with Amino Group, Y. Ishihara; J. Matsumoto; T. Shiragami and M. Yasuda, *11th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'11)* (2004. November 5-6).
8. Efficient Photocatalytic Oxidation of Cyclohexene by Antimony(V)porphyrin Complex under Visible Light Irradiation, T. Shiragami, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, *11th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'11)* (2004. November 5-6)
9. Functionality of Tetraphenylporphyrinatoantimony Complexes, M. Yasuda; T. Shiragami and J. Matumato, *2004 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience "Photochemistry and Nanotechnology"*, Daejeon (2004. November 20-23)
- 1 0. "Non-aggregated Adsorption of Cationic Metalloporphyrin Dyes onto Nano-clay Sheets Films", T. Shiragami, Y. Mori, J. Matsumoto, S. Takagi, H. Inoue, and M. Yasuda, *The Eleventh International Conference on Organized Molecular Films* (2005, June 26-30, Sapporo).
- 1 1. 「粘土層上でのアンチモンポルフィリン錯体の光物性と複合化における層構造制御」(宮崎大学工学部・CREST) 白上 努・森 佑太・柴 剛宗・松本 仁・井上晴夫・保田昌秀 第 18 回配位化合物の光化学討論会 平成 17 年 8 月 3-4 日 (仙台)
- 1 2. 「アミノ軸配位アンチモンポルフィリン錯体を蛍光プローブとするカチオンセンシング」(宮崎大学工学部) 白上 努・溝口進一・松本 仁・保田昌秀 光化学討論会 平成 17 年 9 月 12-14 日 (福岡)

- 1 3. 「粘土層上に吸着されたアンチモンポルフィリン・有機色素間の光電子移動」(宮崎大学工学部・CREST) 森 佑太・白上 努・松本 仁・井上晴夫・保田昌秀、*光化学討論会* 平成 17 年 9 月 12-14 日 (福岡)
- 1 4. 「無機微粒子へ担持した金属ポルフィリン錯体のマイクロチャンネル反応場での光触媒作用」(宮崎大学工学部) 満下宣子・松本 仁・白上 努・保田昌秀 *日本化学会西日本大会* 平成 17 年 10 月 22-23 日 (宇部)
- 1 5. 「粘土層に吸着したアンチモンポルフィリン錯体の光化学挙動に対する軸配位子の効果」(宮崎大学工学部・CREST) 白上 努・森 佑太・松本 仁・井上晴夫・保田昌秀 *第 24 回固体・表面光化学討論会* 平成 17 年 11 月 24-25 日 (仙台)

研究成果

はじめに

我々はこれまでに、カチオン交換性層状粘土の層間にアンチモンポルフィリン錯体をインターカレートさせた複合体の調製に成功している。その際、アンチモンポルフィリン錯体の軸配位子の構造が水酸基あるいはアンモニウムカチオン部位を持つアルキル基の場合、粘土複合体の構造は層構造を保持するが、メトキシ基あるいはカチオン部位がない場合には複合体の構造はアモルファスになることがわかり、錯体の軸配位子の構造変化が層構造形成に影響を及ぼすことも明らかにしている[1,2]。

アンチモンポルフィリン・粘土複合体の軸配位子による構造制御

平成16年度の研究成果

層間におけるポルフィリン環の配向状態の検討、軸配位子の鎖長による効果、層構造を保持する要因をそれぞれ明らかにするために、図1の錯体を合成し、粘土複合体の構造を検討した。

粘土層内の **1a** の Soret 帯吸収は著しく分裂し、会合状態を示す一方で、**1c** の Soret 帯吸収は分裂せず会合していないことが示された。これらのことをより明確にするために、蛍光量子収率の測定を行った。その結果、粘土層内の **1a** の蛍光量子収率は溶液中のもの ($\Phi=45.6 \times 10^{-3}$) と比較して著しく減少する ($\Phi=4.52 \times 10^{-3}$) が、**1c** では顕著な減少

($\Phi=29.3 \times 10^{-3}$) は見られなかった。このことは、層内の **1c** はお互いに会合することなく存在していることが蛍光測定からも示された。次に軸配位子の鎖長の効果を検討するために、**1d**-SSA 水溶液の吸収スペクトル(図2)を測定した結果、会合時に見られる Soret 帯の分裂は観測されなかった。さらに CEC が 60%以上になると SSA 粘土層内に入りきれなかった **1d** のピークが観測された。CEC40%における **1d**-SSA 複合体の XRD を測定したところ、低角側に明瞭な回折ピークが見られた(図3)。以上のことから **1d**-SSA 複合体は層構造を保持し、**1d** は非会合状態で存在していると考えられる。

層構造形成の要因を明らかにするために、粘土表面とポルフィリン錯体の相互作用を検討した。複合体の赤外吸収スペクトルを測定したところ、

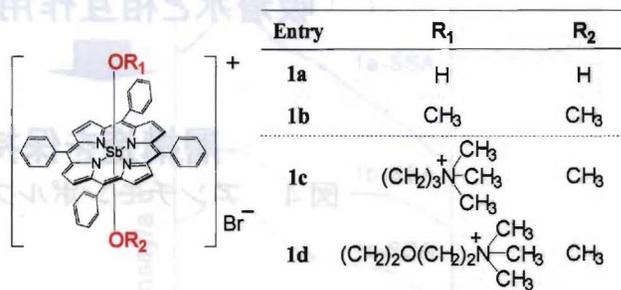


図1 アンチモン(V)ポルフィリン錯体

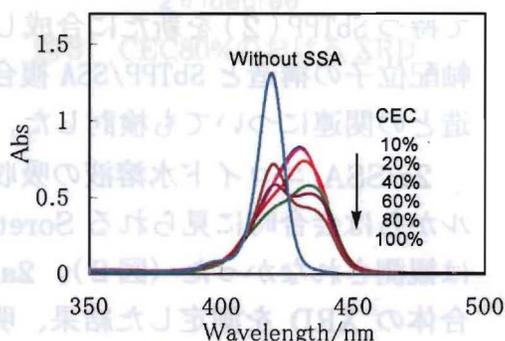


図2 1d-SSA の Soret 帯の変化

SSAのみでは 3400cm^{-1} 付近に吸着水と考えられる吸収が見られた。により、**1a**-SSA 複合体と **1c**-SSA 複合体では、CECの増加と共に吸着水の減少が認められるが、双方とも CEC=100%においても吸着水が残存することがわかった。一方、**1b**-SSA 複合体では、CEC(%)の増加に伴い吸着水は著しく減少し、吸着水は残存しないことがわかった。**1a**、**1c**-SSA 複合体は層構造をとり、**1b**-SSA 複合体はアモルファス状になることから、軸配位子と吸着水との相互作用が層構造を保持する要因と考えられる(図 4)。

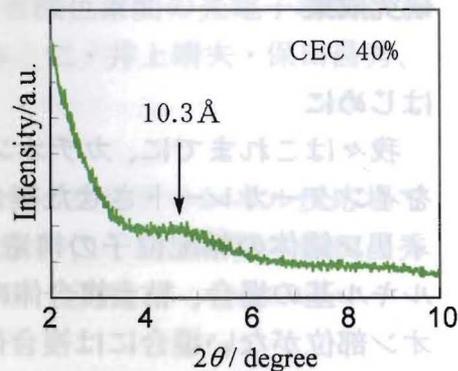
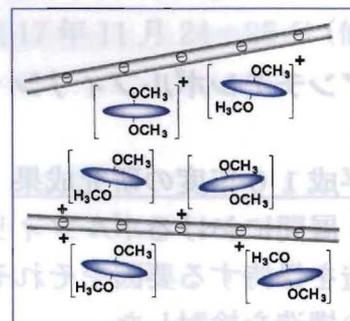
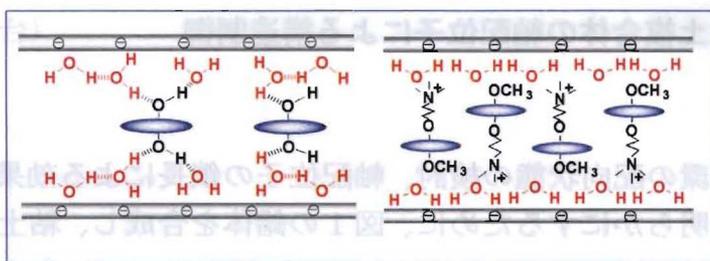


図 3 1d-SSA の XRD パターン



吸着水と相互作用できる

吸着水と相互作用できない

層構造を保持

アモルファス状

図 4 アンチモンポルフィリン・粘土複合体の模式図

平成 17 年度の研究成果

軸配位子効果の一般性を明らかにするために、ピリジニウムカチオンを軸配位子として持つ **SbTPP(2)** を合成し、SSA との複合体形成について検討を行った。さらに SSA アニオン層と軸配位子との立体環境の影響を調べるために、種々のアルキル鎖を持つピリジニウムカチオンを軸配位子として持つ **SbTPP(2)** を新たに合成し(図 1)、軸配位子の構造と **SbTPP/SSA** 複合体の層構造との関連についても検討した。

2a-SSA コロイド水溶液の吸収スペクトルからは会合時に見られる Soret 帯の分裂は観測されなかった(図 2)。**2a-e**-SSA 複合体の XRD を測定した結果、明瞭な回折ピークが観測された。層間距離は CEC(%)の増加とともに増加した。図 3 および表 1

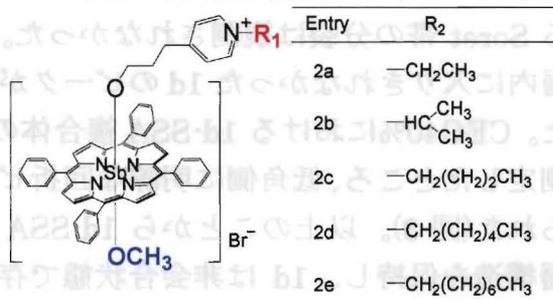


図 1 アンチモンポルフィリン錯体

より、アルキル鎖が長くなるにつれて、2a-SSA~2c-SSA の層間距離は増加し、また最終的な層間距離は MM2 の計算から得られた 2 の軸方向への厚さとほぼ一致した。以上のことからポルフィリン錯体 2a-c は SSA 層間内にインターカレートされている。しかし、2d-SSA、2e-SSA において、その最終的な層間距離は錯体の軸方向の厚さよりも小さいことがわかった。特に 2e-SSA は SSA のみの層間距離とほぼ一致した。このことから、2d および 2e は SSA 層間内にインターカレートされていないと考えられた。また層構造の形成には軸配位子と SSA 層双方に相互作用できる吸着水の存在が重要な働きをすることがわかっている。今回調製した複合体の赤外吸収スペクトルを測定した結果、層内に吸着水が残存していることも確認できた。従って、ピリジニウムカチオンを軸配位子と持つ SbTPP は、アルキル鎖の長さによって、SSA 層間内へのインターカレーションに影響を受けることがわかった。今回の結果は、層構造形成と軸配位子構造との相関関係をより明確にしたと言える。

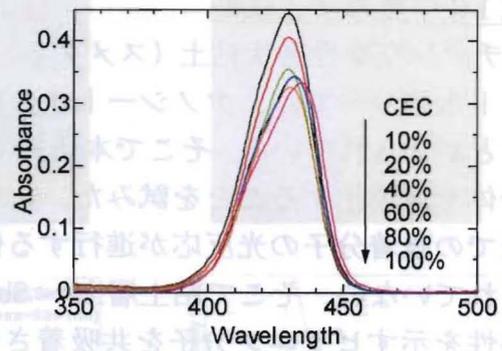


図 2. 2a-SSA の Soret 帯の変化

表 1 CEC80%での層間距離

Entry	層間距離/Å
1a	9.47
1b	10.64
1c	10.77
1d	9.09
1e	3.38*

※SSA のみの層間距離と一致

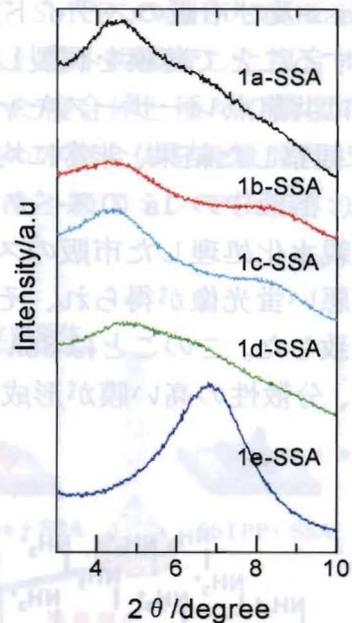
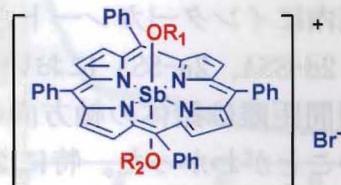


図 3 CEC80%における XRD

アンチモンポルフィリン・粘土複合体薄膜の調製と粘土上での光化学挙動の解明

平成16年度の研究成果

カチオン交換性層状粘土 (スメクトン SA; SSA) のコロイド水溶液中では、ナノシート状の粘土層が存在することが知られている。そこで本研究では、SbTPP-SSA 複合体を薄膜化することを試みた。また、実際に粘土層上での吸着分子の光反応が進行する例はほとんど報告されていない。そこで粘土層上へ SbTPP と電子供与性を示すピラニン分子を共吸着させることを試み、粘土層上での SbTPP とピラニン分子間の光誘起電子移動についても検討した。



1a	$R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $R_2 = \text{CH}_3$
1b	$R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  $R_2 = \text{CH}_3$
2	$R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{H}$
3	$R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 = \text{CH}_3$

1a-SSA 複合体薄膜の調製

ガラス基板上での 1a-SSA 複合体の薄膜化を検討した。CEC10%で調製した 1a-SSA を、アンモニウムカチオンでガラス表面がコーティングされた MAS-glass 及び市販のスライドガラス上にスピコートすることで薄膜を調製した。各複合体の蛍光測定は共焦点レーザースキャン顕微鏡 (CLSM) を用いて行った。MAS-glass 上では、CLSM で観察した結果、非常に均一で分散性の良い蛍光像が得られた。また蛍光スペクトルは、溶液中の 1a のスペクトルとほぼ同じ形をしていた。一方、同様の操作を硝酸等で親水化処理した市販のスライドガラス上で試みた結果、SSA 粒子が凝集した分散性の悪い蛍光像が得られ、その蛍光スペクトルは 1a が会合状態にある時のものとよく一致した。このことは SSA 層との親和性が高いと予想される MAS-glass を用いることで、分散性の高い膜が形成され、1a は SSA 上に非会合状態で吸着していると考えられる。

図 2. アンチモンポルフィリン錯体 (SbTPP)

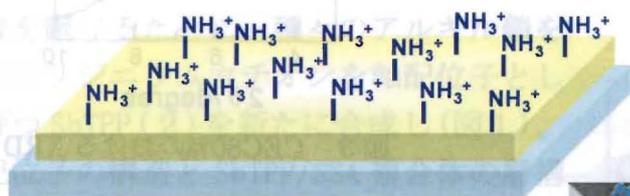


図 3. MAS-glass の模式図

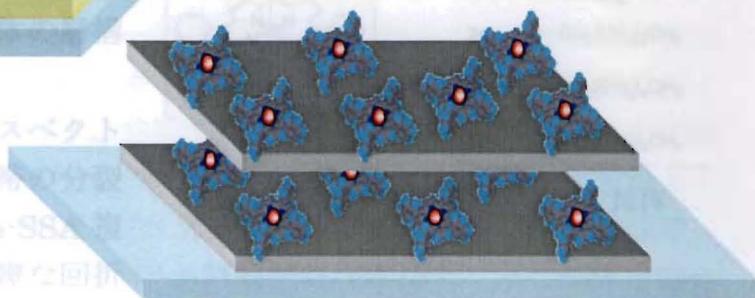


図 4. ガラス基板上に調製された薄膜の模式図

①ガラス基板上

②ガラス基板上(一日放置後)

③MAS-glass 上

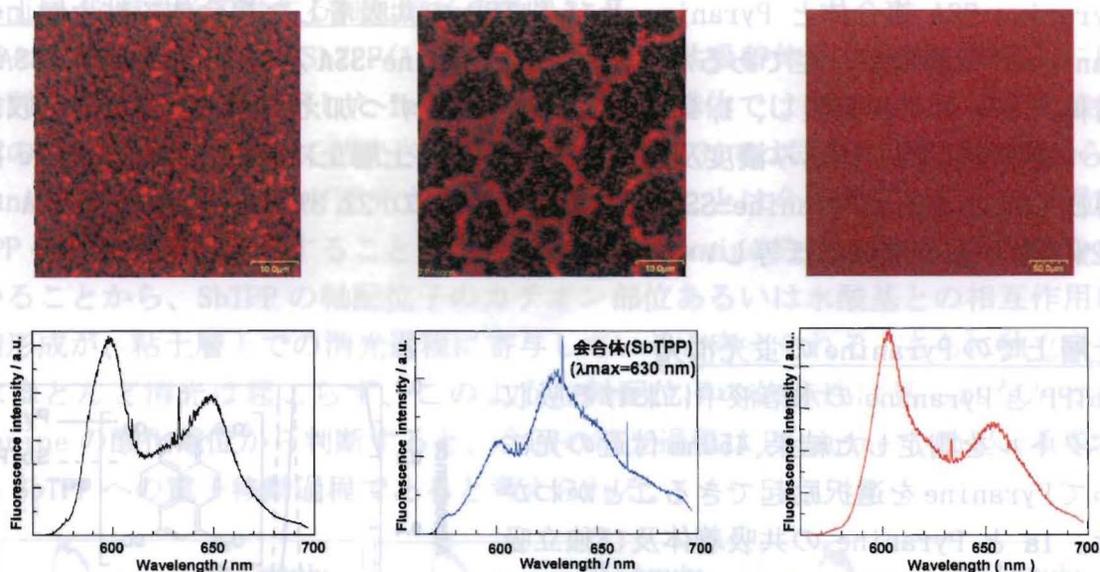


図 5. 1a-SSA 複合体薄膜の蛍光像と蛍光スペクトル

2 種類の粘土複合体の調製方法

ピラニンの濃度を一定 ($5 \times 10^{-6} \text{M}$) として濃度の異なる SbTPP の混合水溶液を調製した。その水溶液に SSA 溶液を加えて 2 分子が 1 つの粘土層へ共吸着した複合体 (共吸着体) を調製した。次にピラニン ($1 \times 10^{-5} \text{M}$) を吸着させた複合体と種々の濃度の SbTPP を吸着させた複合体をそれぞれ単独に調製し、その 2 つの複合体を等量混合した複合体 (独立吸着体) も調製した。粘土複合体薄膜の調製は 1 級アミンで修飾された市販のガラス基板上にスピコートすることで行った。

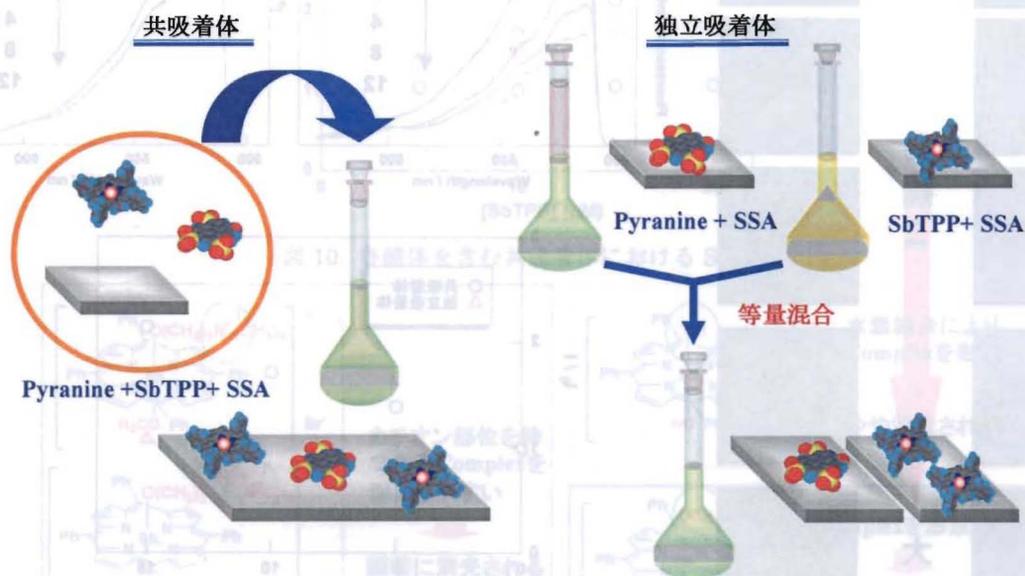


図 6. 共吸着体及び独立吸着体の調製方法の概要

粘土層上への Pyranine の吸着量の検討

Pyranine-SSA 複合体と Pyranine 及び SbTPP の共吸着した複合体で粘土層上への Pyranine の吸着量が一定であるか検討した。Pyranine-SSA 及び 1a-Pyranine-SSA (共吸着体) をそれぞれ調製し、1, 4-Dioxane を各 2ml ずつ加えろ過し、ろ液の吸収スペクトルを測定した。仕込み濃度及びろ液濃度から粘土層上に吸着した Pyranine 濃度を算出したところ、Pyranine-SSA では仕込み濃度の 22.8%、1a-Pyranine-SSA では 27.2% となり吸着量はほぼ等しいと考えられる。

粘土層上での Pyranine の蛍光消光

SbTPP と Pyranine の水溶液中における吸収スペクトルを測定した結果、450nm 付近の光によって Pyranine を選択励起できることがわかった。1a と Pyranine の共吸着体及び独立吸着体粘土薄膜を調製し、Pyranine 分子を選択励起した時の蛍光スペクトルを図に示す。共吸着体では Pyranine の吸着濃度に依存して消光された。一方、独立吸着体ではほとんど消光されなかった。

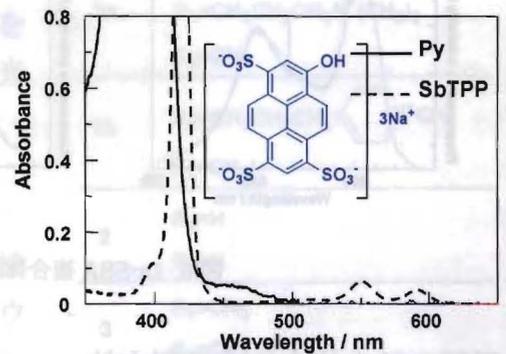


図 7. 水溶液中の Pyranine 及び SbTPP の吸収スペクトル

共吸着体

独立吸着体

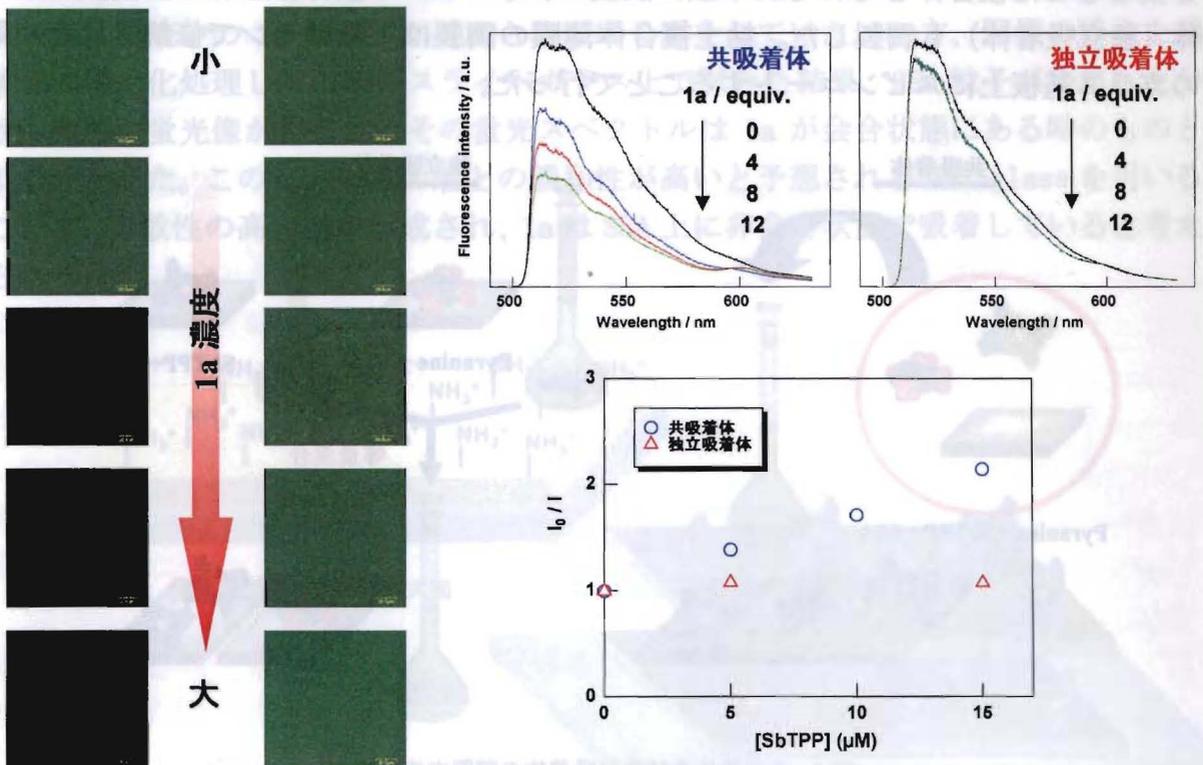


図 8. 共吸着体及び独立吸着体の蛍光像と蛍光スペクトル

平成17年度の研究成果

Pyranine 蛍光消光に対する軸配位子の効果

様々な軸配位子を持つ SbTPP(1-3) と Pyranine の共吸着体粘土薄膜を調製し、同様の検討を行った。2-3 に示した 1a 同様に、1b、2 の錯体では、Pyranine の蛍光強度が錯体の吸着濃度に依存して消光された。一方、錯体 3 では同条件下にもかかわらず、Pyranine の蛍光はほとんど消光されなかった。このことは今回観測された消光過程が SbTPP の軸配位子に依存することを示している。Pyranine 分子がアニオン部位を有していることから、SbTPP の軸配位子のカチオン部位あるいは水酸基との相互作用による錯形成が、粘土層上での消光過程に寄与していると考えられる。さらに独立吸着体ではほとんど消光は起こらず、このような軸配位子の依存性は見られなかった。Pyranine の酸化電位から判断すると、今回の消光過程は Pyranine の励起一重項状態から SbTPP への電子移動過程であると考えられる。

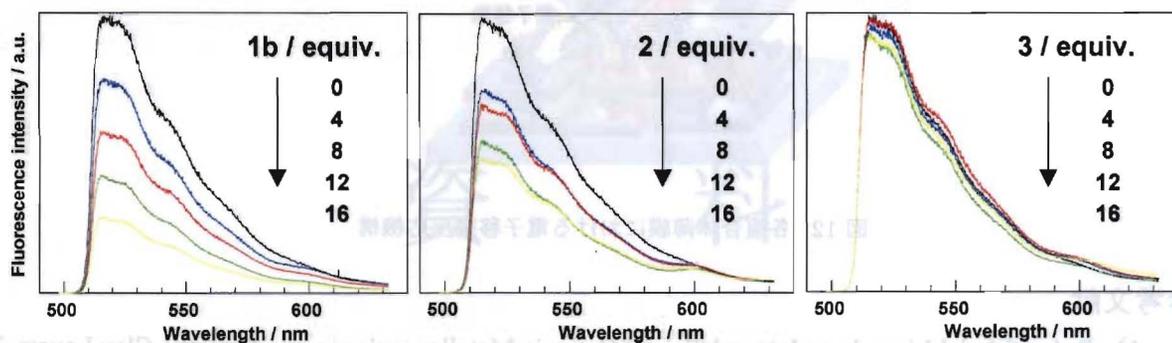


図 9. 各錯体を含む共吸着体の蛍光スペクトル

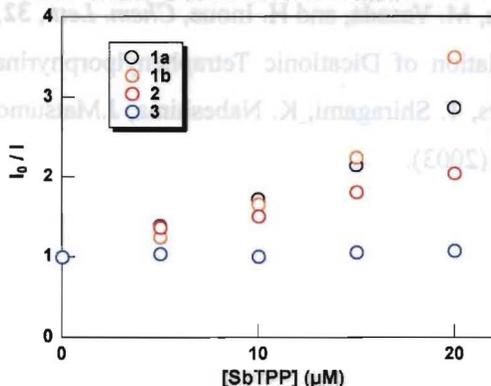


図 10. 各錯体を含む共吸着体における SV-plot

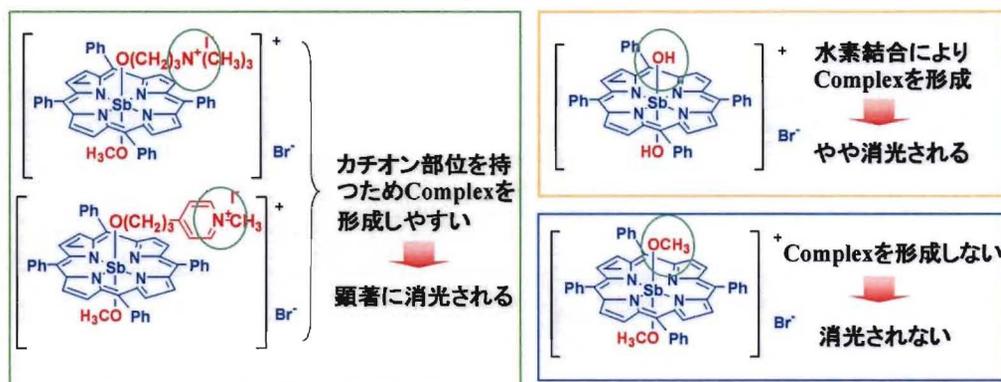


図 11. 軸配位子による錯形成パターン



図 12. 各複合体薄膜における電子移動反応機構

参考文献

- 1) Role of Axial Ligands on Intercalation of Cationic Metalloporphyrin into Smectite Clay Layers, T. Shiragami, K. Nabeshima, M. Yasuda, and H. Inoue, *Chem. Lett.*, **32**, 148-149 (2003).
- 2) Non-Aggregated Intercalation of Dicationic Tetraphenylporphyrinato- antimony(V) Complexes into Smectite Clay Layers, T. Shiragami, K. Nabeshima, J. Matsumoto, M. Yasuda, and H. Inoue, *Chem. Lett.*, **32**, 484-485 (2003).