

分子カプセル／ナノシート超分子複合体を用いた新規人工光捕集系の構築

北海道大学大学院工学研究院 石田洋平

【背景】

光合成の初期過程では、光捕集系から励起エネルギー移動反応により励起エネルギーを光反応中心に集め、光反応中心において電子移動反応を行なっている。当グループでは人工光捕集系の構築を目指し、表面に均一な負電荷を有する無機層状化合物である粘土鉱物 (ホスト) と、カチオン性色素(ゲスト) からなる有機-無機複合体に着目してきた。¹ これまでの検討により、粘土上に共吸着した二種の色素間において、高効率なエネルギー移動反応が進行する事を報告している。^{2,3} また Ramamurthy(米 Miami 大)らとの共同研究により、カチオン性カプセル型分子に内包されたゲスト分子においても、粘土上においてエネルギー移動反応が進行する事を見いだしている。^{4,5}

この様に粘土鉱物表面は光反応場として非常に興味深い。光合成の初期過程のようにエネルギー移動反応と、電子移動反応が段階的に進行する様な系の構築にはこれまでに至っていない。そこで本研究では、人工光合成の初期モデルとして、エネルギードナー、エネルギーアクセプター (兼電子ドナー)、電子アクセプターを粘土上に共存させ、エネルギー移動反応と、電子移動反応が段階的に進行する系の構築を目指した(Figure 1)。

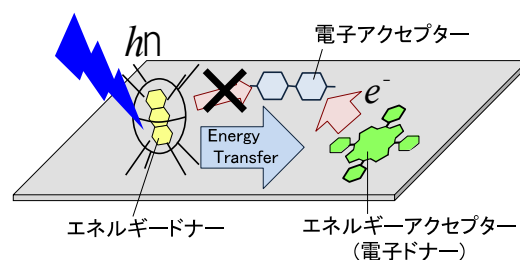


Figure 1. Schematic illustration of this study.

【実験】

エネルギードナーとして 2-acetylanthracene(以下 AA)を選択し、これをカチオン性カプセル型分子(OAm⁸⁺)に内包させた(AA@OAm₂¹⁶⁺)。¹H-NMR, 蛍光スペクトルより、AA が OAm₂¹⁶⁺内に導入された事を確認した。エネルギーアクセプター兼電子ドナーとして tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrinatozinc(ZnTMPyP⁴⁺)を、電子アクセプターとして 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium(DNPV²⁺)を選択した。これらの溶液を粘土分散液に攪拌しながら加え、複合化を行った(guest_nClay)。なおカプセル化状態を維持し、なおかつ末端のアミノ基のプロトン化を維持するため、全ての測定は pH1 になるように溶液を調整した。

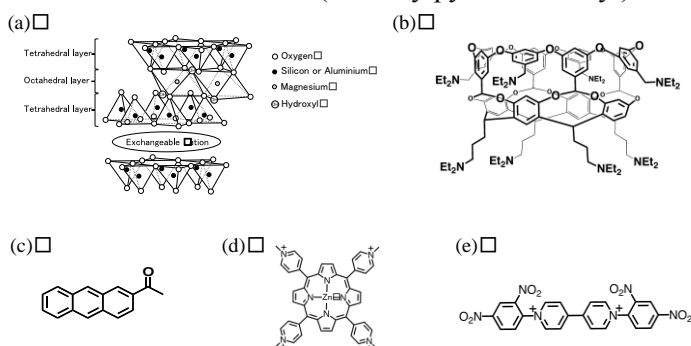


Figure 2. Structures of (a) Saponite, (b) OAm, (c) AA, (d) ZnTMPyP⁴⁺, (e) DNPV²⁺.

【結果と考察】

AA@OAm₂¹⁶⁺nClay(10% vs. CEC)、ZnTMPyP⁴⁺nClay(10% vs. CEC)、AA@OAm₂¹⁶⁺ と ZnTMPyP⁴⁺を粘土上に共吸着した試料を 390 nm で励起したときの、蛍光スペクトルを Figure 3 左に示す。AA@OAm₂¹⁶⁺-ZnTMPyP⁴⁺nClay においては、エネルギードナーである AA@OAm₂¹⁶⁺の蛍光は減少し、

代わりに ZnTMPyP⁴⁺の蛍光強度が増強した。これは AA@OAm₂¹⁶⁺から ZnTMPyP⁴⁺へのエネルギー移動反応が進行したことを示している。Fig. 3 左の蛍光スペクトルの解析より、エネルギー移動効率および損失効率はそれぞれ 67%、5%であった。また、ZnTMPyP⁴⁺-DNPV²⁺間の電子移動反応の進行を確認するため、ZnTMPyP⁴⁺と DNPV²⁺を粘土ナノシートに共吸着させ、蛍光スペクトルを測定した(励起波長 = 468 nm)。DNPV²⁺の吸着量を増大に伴い、ZnTMPyP⁴⁺の蛍光消光が確認された。Rehm-Weller 式から計算した ZnTMPyP⁴⁺*から DNPV²⁺への電子移動はギブス自由エネルギー変化が負である事からも、この蛍光消光は ZnTMPyP⁴⁺から DNPV²⁺への電子移動に由来すると考えられる。

AA@OAm₂¹⁶⁺(10% vs. CEC (cation exchange capacity of clay)), ZnTMPyP⁴⁺(10% vs. CEC), DNPV²⁺(0 ~80% vs. CEC)を粘土ナノシート上に共吸着させ、390 nm の光で励起したときの蛍光スペクトルを Figure 3 右に示す。AA@OAm₂¹⁶⁺の蛍光消光が観察されたが、上述のとおり、AA*@OAm₂¹⁶⁺から DNPV²⁺への電子移動反応は抑制されているため、この消光は AA*@OAm₂¹⁶⁺から ZnTMPyP⁴⁺へのエネルギー移動反応に由来するものと 考えられる。一方 ZnTMPyP⁴⁺においては、DNPV²⁺の吸着密度増加に伴い、蛍光消光が観測された。すなわち AA@OAm₂¹⁶⁺が共存する系においても、ZnTMPyP⁴⁺-DNPV²⁺間での電子移動反応が進行していることがわかる。以上の結果より、目的に掲げたエネルギー移動反応と、それに続く電子移動反応が進行していることが明らかとなった。⁶

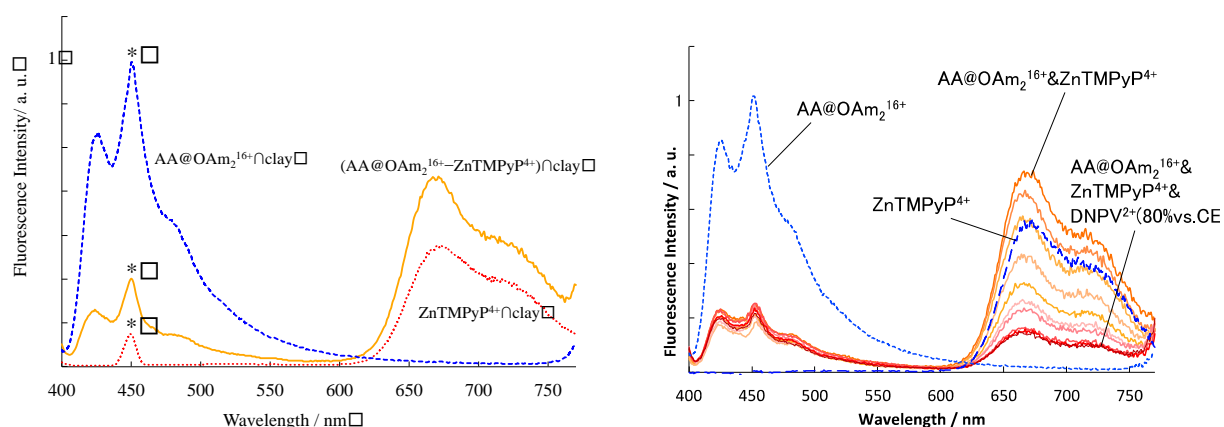


Figure 3. Left: Fluorescence spectra of AA@OAm₂¹⁶⁺ nclay (blue broken line), ZnTMPyP⁴⁺ nclay (red dotted line) and (AA@OAm₂¹⁶⁺-ZnTMPyP⁴⁺) nclay (solid yellow line). Symbol * denotes Raman scattering of incident light. Right: Fluorescence spectra of AA@OAm₂¹⁶⁺ & ZnTMPyP⁴⁺ & DNPV²⁺ on clay. Reprinted with permission from ref 6, Copyright 2016 Royal Society of Chemistry.

- (1) Ishida, Y. *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 3–14. (2) Ishida, Y.; Shimada, T.; Masui, D.; Tachibana, H.; Inoue, H.; Takagi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14280–14286. (3) Ishida, Y.; Shimada, T.; Takagi, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9154–9163. (4) Ishida, Y.; Kulasekharan, R.; Shimada, T.; Takagi, S.; Ramamurthy, V. *Langmuir* **2013**, *29*, 1748–1753. (5) Ishida, Y.; Kulasekharan, R.; Shimada, T.; Ramamurthy, V.; Takagi, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10198–10203. (6) Fujimura, T.; Ramasamy, E.; Ishida, Y.; Shimada, T.; Takagi, S.; Ramamurthy, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5404–5411.