

イオン液体中におけるポルフィリン凝集体構造の 小角 X 線散乱による解析

○梶原崇史、石岡寿雄、原田明

九大院総理工

1. 緒言 ポルフィリンは光反応の分野で応用され、中でも、強力な酸化剤である一重項酸素を発生させるための光増感剤として注目されている。我々は通常溶媒中と異なる光反応性を誘発することが可能な溶媒としてイオン液体に注目し、イオン液体中でポルフィリンの光増感反応が高効率に進行することを見出した⁽¹⁾。可視吸収スペクトルは、イオン液体中でポルフィリンが凝集体を形成していることを示唆している。本研究ではイオン液体中でのポルフィリン凝集体構造を小角 X 線散乱 (SAXS) により解析し、光増感反応の高効率化を促進する構造の解明を目指した。

2. 実験 カチオン性 (NH_2TPP)、アニオン性 (TPPS)、中性 (TPP) のポルフィリンをそれぞれイオン液体 (硝酸エチルアンモニウム) に溶解させて試料とし、SAXS、可視吸収スペクトル測定を行った。SAXS は SAGA-LS の九州大学ビームライン BL-06 で測定した。

3. 結果と考察 Table. 1 は SAXS 測定により、構造を球状と仮定したときの凝集体の直径の温度依存性を示す。カチオン性、アニオン性ポルフィリンでは凝集体の大きさに温度依存性があるが、中性ポルフィリンでは温度依存性が見られず、凝集体形成にイオン液体が関与していることが示唆される。

(1) N. Inoue, et al. *Chem. Lett.* **2009**, 38, 358-359.

Table. 1 SAXS により得られた
ポルフィリン凝集体直径の温度依存

温度 [°C]	TPPS	TPP	NH_2TPP
	凝集体の直径 (Å)		
10	330	190	240
20	310	200	230
30	280	200	210
40	270	180	190
50	180	200	200
60	250	190	180

イオン液体中におけるポルフィリン凝集体構造の小角X線散乱による解析



＜九大院 総理工＞ ○梶原 崇史、石岡 寿雄、原田 明

研究背景

○ポルフィリン

光反応の分野で注目



課題 反応の**高効率化**

○イオン液体

新たな反応の場
光増感反応が高効率に進行

・**凝集体構造**が光増感反応の高効率化に関与

N.Inoue, et al.Chem.Lett.2009,06

凝集体構造の解明が必要

凝集体構造の解析法

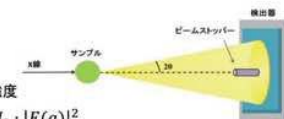
○小角X線散乱(SAXS)

試料の形状、サイズを
詳細に解析する手法

散乱ベクトル

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad I(q) = A \cdot I_0 \cdot |F(q)|^2$$

理論散乱関数とのフィッティングにより
形状を決定



I_0 : 入射X線強度
 A : 装置係数

目的

ポルフィリンの凝集体構造の解析

ポルフィリン – イオン液体間
の相互作用の解明

実験

○SAXS測定

佐賀県立九州シンクロトロン
光研究センター(SAGA-LS BL-06)

・測定試料

10⁻⁵M TPPS EAN溶液
10⁻⁵M TPP EAN溶液
10⁻⁵M NH₂TPP EAN溶液

・測定条件

露光時間 1800 s
カメラ長 2700 mm
X線波長 1.38 Å
測定温度 10 °C ~ 60 °C

○紫外可視吸収スペクトル測定

SAXSで使用した溶液
10⁻⁵M TPPS エタノール(EtOH)溶液

※EAN ... Ethylammonium nitrate
TPPS ... 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H-23H-Porphine
tetrasulfonic acid,disulfonic acid,tetrahydrate
TPP ... Tetraphenyl-porphyrin
NH₂TPP ... 5,10,15,20-Tetrakis-(4-aminophenyl)porphyrin

まとめ

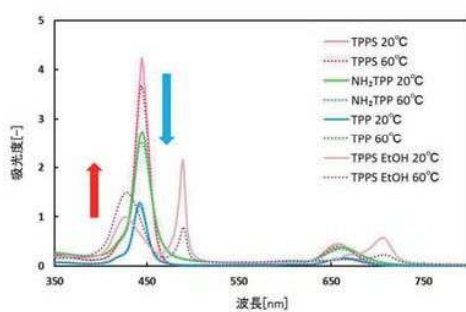
SAXS解析の結果、EAN中でポルフィリン
が**球状の凝集体**を形成

アニオン性、カチオン性ポルフィリン
凝集体は**温度依存**により小さくなる

可視吸収スペクトルより、低温域で
の相関を確認

結果と考察

ポルフィリンの存在状態評価



ポルフィリン溶液の可視吸収スペクトル

・EAN中のポルフィリンでは、**445nmの吸収帯を観測**

・660nm付近に**分裂のない吸収帯**を観測

凝集体に由来するスペクトル

○スペクトルの温度依存性

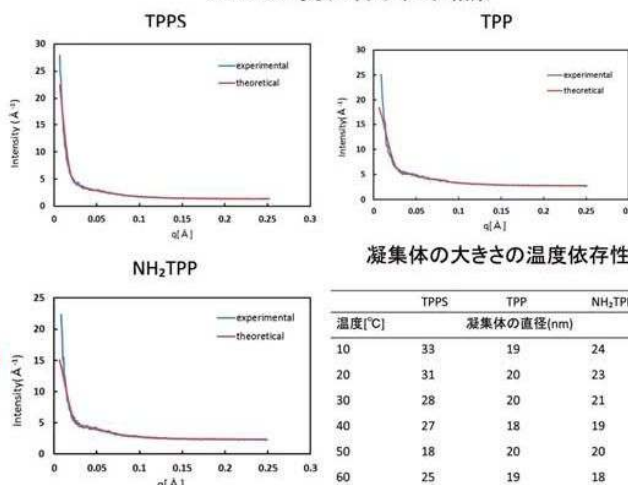
- ・NH₂TPPとTPPSにおいて、温度上昇により
吸光度が減少
- ・TPPIは温度による吸光度の変化が観測されず

○EAN中での吸光度

TPPS > NH₂TPP > TPP

SAXS解析結果

20°Cでの球状フィッティング結果



凝集体の大きさの温度依存性

	TPPS	TPP	NH ₂ TPP
温度[°C]	凝集体の直径(nm)		
10	33	19	24
20	31	20	23
30	28	20	21
40	27	18	19
50	18	20	20
60	25	19	18

いずれも**球状の凝集体**を形成

TPPS,NH₂TPP凝集体の大きさは温度上昇により減少傾向

TPPIは温度依存による凝集体の変化がほとんど見られない

低温域で可視吸収スペクトルとの相関を確認