

報 文

フタロシアニン誘導体とテトラフェニルポルフィリンによって 構成される自己組織化超分子の結晶構造： 太陽電池用増感色素としての活用に向けた考察

Crystal structures of self-assembled supramolecules composed of phthalocyanine derivatives and tetra-phenyl porphyrins: Consideration for use as visible-light sensitizers of photovoltaic solar cells

牧野 正知*・松林 和彦**・兒玉 由貴子**・今若 直人**・水野 伸宏***・熊坂 崇***

環状構造を有するフタロシアニンとポルフィリンは、その共役 π 電子の骨格構造により紫外可視光に対して強い吸収を示すことから、光機能性材料としての利用が期待されている。我々は色素増感型太陽電池に関する研究開発から、8つの2,6-ジメチルフェノキシ基を導入した亜鉛フタロシアニン誘導体(zinc 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octa(2',6'-dimethyl phenoxy) phthalocyanine)はテトラフェニルポルフィリンと自発的に自己組織化して超分子を形成し、アンカー基を導入して増感色素とした場合には光電変換効率が上昇することを見出した。本報告ではX線結晶構造解析によって明らかにした超分子の構造を示す。

亜鉛フタロシアニン誘導体は、2つのテトラフェニルポルフィリンと面を並行しながら少しずつ挟み込まれ、それぞれの側鎖の芳香環を交互に配置することによって自己組織化した1:2の超分子を形成していた。テトラフェニルポルフィリンに中心金属として Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} を配位させた場合や、フタロシアニン誘導体とテトラフェニルポルフィリンにそれぞれ Cu^{2+} を配位させた場合についても同様の構造であった。このことから共通の超分子構造を維持したまま金属イオンを選択できることが示唆された。また2,6-ジイソプロピルフェノキシ基を亜鉛フタロシアニン錯体に導入した誘導体(zinc 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octa(2',6'-diisopropyl phenoxy) phthalocyanine)を用いた場合、テトラフェニルポルフィリンと1:1の超分子を形成したことから、自己組織化の制御にはフタロシアニン誘導体におけるフェノキシ基の2,6位の修飾が鍵になると考えられた。

1. はじめに

1.1 色素増感太陽電池

化石燃料に由来する大気環境中二酸化炭素の濃度増大や、人口増加に伴う世界的なエネルギー需要の高まりなどを背景に、再生可能エネルギーの利用拡大が近年期待されている。非枯渇性の太陽光エネルギーを利用した太陽光発電は、化石燃料の供給が不要で、持続的かつクリーンエネルギーの利用を可能にするため、世界各地でその普及が進んでいる¹⁾。これまで太陽電池の材料として、光電変換効率の高さからシリコン系あるいは化合物半導体系の材料が用いられてきた。しかし割高な製造コストや原料供給に関連した価格変動という不安定要素を抱えていることから、有機系の材料を用いた開発が注目されている。製造コストに優れた有機系太陽電池の1つである色素増感太陽電池(Dye Sensitized solar Cell, 以下DSC)²⁾は、ユニークな照射角度特性と光強度特性を有し、色素の選択によってカラ

* 高齢化社会対応の機能性素材開発プロジェクトチーム、

** 有機フレキシブルエレクトロニクス技術開発プロジェクトチーム、

*** 公益財団法人 高輝度光科学研究センター

フルで意匠性の高いものの製造が可能である。そのため近年ではDSCの建築物の窓ガラスや内外壁、自動車のサンルーフや外板などへの設置といった、太陽光発電の拡大に寄与する活用方法が検討されている。島根県産業技術センターでは2003年度より新エネルギー応用製品開発プロジェクトにおいてDSCの実用化に向けた研究を行っており、色素や封止材などの要素材料の開発、セルの面積化設計、プロセス技術の構築を経て、モジュールの野外発電性能試験を実施してきた³⁻⁵⁾。これらと並行してDSCのデザイン要素を活用するために色素多色化を進めたところ、亜鉛フタロシアニン誘導体を用いた鮮やかな緑色色素の開発に成功した⁶⁾。

1.2 フタロシアニンとポルフィリン

フタロシアニン(Phthalocyanine, 以下Pc)は、分子内に広がった π 共役系に基づき680 nm付近の近赤外領域にQ帯と呼ばれる吸収帯を有する環状構造分子で、染料、顔料、感光体、光記録媒体、触媒などとして利用されている。その可視光領域の吸収効率は近赤外領域のそれと比較してやや低いため、400 - 450 nmにSoret帯と呼ばれる鋭い吸収ピークを有し、Pcと類似した環状構造を示すポルフィリン

(Porphyrin, 以下 Por) と組み合わせることによって吸収効率を補完する方法が考案されている⁷⁾。また Pc, Por とともに金属イオンを用いて金属錯体化させることで様々な酸化還元特性を利用できることから、光機能性材料としても注目されている。これまでに両者の組み合わせによる利用の試みとして、Pc と Por を共有結合でリンクさせたもの^{8),9)}、Pc と Por との間を低分子配位子の介在によって連結させたもの¹⁰⁾、ロタキサンとイオン結合の両方を利用して形成させた Pc と Por のヘテロ複合体¹¹⁾などが報告されてきた。一方、我々は増感色素として Pc に 2, 6-ジメチルフェノキシ(dimethyl phenoxy, 以下 DMP) 基を導入して開発した Pc 誘導体 (Pc1, 図 1A) とテトラフェニルポルフィリン (tetraphenyl porphyrin, 以下 TPP (図 1B)) とを、ある濃度以上で混合するというシンプルなアプローチによって、Pc1 の可視光領域の吸収効率を補完し、その吸収領域を赤外方向へ約 50 nm 拡大させることに成功した¹²⁾。

1.3 目的

複数の色素化合物を一つの太陽電池用セル中で同時に用いた場合、吸収領域は広がるものの、色素間でのエネルギー・電子移動などによる失活過程が優先的に起きるため、光電変換効率は下がることが知られている¹³⁾。一方、我々が見出した混合系における光電変換効率は予想に反して上昇した。その理由は分光学的な測定から、Pc1 と TPP が H 型会合体の様式¹⁴⁾で自己組織化し超分子構造を形成しているためと考えられた¹²⁾。しかし Pc1 と TPP の立体配置や、金属イオンの種類並びに Pc に導入した側鎖が自己組織化に与える影響などについては不明であった。すなわち本超分子の構造と機能に関する情報は、その増感色素としての性能向上に向けた分子設計基盤になると考えられる。そこで我々は X 線結晶構造解析によって、Pc1 の一部を改変した Pc2 (図 1C) と H2TPP (図 1B) の超分子の構造 (Pc2/H2TPP) を原子レベルで明らかにした。更に Pc2 と、Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ を TPP に配位させた ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP (図 1B) とのそれぞれの超分子の構造 (Pc2/(ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP)), および Pc2 の Zn²⁺ を Cu²⁺ に入れ替えた Pc3 と CuTPP との超分子の構造

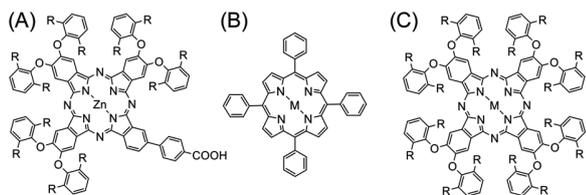


図 1 Pc 誘導体と TPP の分子構造

(A)Pc1 : R=CH₃, (B)TPP [H2TPP : M=2H, ZnTPP : M=Zn²⁺, CuTPP : M=Cu²⁺, NiTPP : M=Ni²⁺, CoTPP : M=Co²⁺], (C) Pc2-4 [Pc2 : M=Zn²⁺, R=CH₃, Pc3 : M=Cu²⁺, R=CH₃, Pc4 : M=Zn²⁺, R=CH(CH₃)₂]

(Pc3/CuTPP) から、中心金属が自己組織化に与える影響を検討した。これらに加え Pc2 の DMP 基を 2,6-ジイソプロピルフェノキシ (diisopropyl phenoxy, 以下 DIP) 基とした Pc4 と H2TPP あるいは ZnTPP との超分子の構造 (Pc4/(H2TPP, ZnTPP)) から、Pc 誘導体におけるフェノキシ基の 2,6 位の修飾が超分子形成に与える影響についても検討したので、それらの結果について報告する。

2. 試料および方法

2.1 試薬と結晶化

4 種類の Pc1-4 は神戸天然物化学株式会社により合成されたものを使用した。H2TPP は株式会社和光ケミカルのもので、ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP はそれぞれシグマアルドリッチジャパン合同会社のもので使用した。Pc1-4 と TPP は、それぞれ 1 mg/mL となるようにクロロホルムに溶解させてからすべての組み合わせにおいて等量ずつ混ぜ合わせ、ヘキサンを貧溶媒とした蒸気拡散法で結晶化させた。2 週間程度で Pc2/(H2TPP, ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP), Pc3/CuTPP, Pc4/(H2TPP, ZnTPP) の組み合わせで 0.2×0.2×0.2 mm 角程度の結晶が得られた (図 2)。なお Pc1 と TPP の組み合わせでは、いずれの場合においても結晶が得られなかった。

2.2 X線回折データ収集

X 線回折測定は、大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県佐用郡) のビームライン BL26B1 と BL38B1 にて行った。検出器にそれぞれ Rayonix MX225 と ADSC Q315 を使い、振動角 1 度、100 K の窒素気流下で回折データを収集した。Pc4/H2TPP 結晶と Pc4/ZnTPP を除く回折データは *iMosflm*¹⁵⁾ と *Aimless*¹⁶⁾ にて、また Pc4/H2TPP と Pc4/ZnTPP のそれらは、それぞれ *HKL2000*¹⁷⁾ と *XDS*¹⁸⁾ で処理をした。その結果、Pc2/(H2TPP, ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP) と Pc3/CuTPP 結晶は単斜晶系、Pc4/(H2TPP, ZnTPP) 結晶は正方晶系と帰属され、空間群はそれぞれ *P2₁/n* と *Pn3n* と決定した。その他の測定パラメータ、結晶学的パラメータ、回折データの統計値は表 1 に示した。

2.3 構造決定

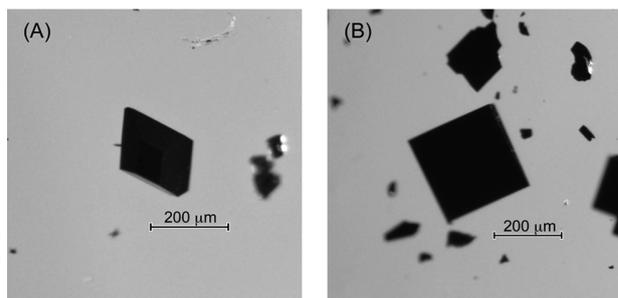


図 2 結晶の例

(A) Pc2/NiTPP 結晶, (B) Pc4/H2TPP 結晶

表1 結晶学的パラメータ

Crystal	Pc2/H2TPP	Pc2/ZnTPP	Pc2/CuTPP	Pc2/NiTPP	Pc2/CoTPP	Pc3/CuTPP	Pc4/H2TPP	Pc4/ZnTPP
Metal center for Pc			Zn ²⁺			Cu ²⁺		Zn ²⁺
Metal center for TPP	None	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	None	Zn ²⁺
Beamline	BL38B1	BL26B1	BL26B1	BL26B1	BL26B1	BL26B1	BL38B1	BL26B1
Wavelength (Å)	1.0000	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000	0.8000	0.8000
Crystal system			Monoclinic					Cubic
Space group			P2 ₁ /n					Pn $\bar{3}$ n
a(Å)	19.10(2)	20.26(2)	20.41(2)	20.58(2)	20.40(2)	20.53(2)		
b(Å)	18.00(2)	21.32(2)	21.20(2)	21.06(2)	21.18(2)	21.14(2)	37.97(4)	37.84(4)
c(Å)	22.93(2)	20.88(2)	20.78(2)	20.73(2)	20.73(2)	20.72(2)		
β (°)	112.69(5)	115.48(5)	115.24(5)	114.80(5)	115.22(5)	114.89(5)	90.00	
Volume (Å ³)	7279(13)	8142(14)	8137(14)	8156(14)	8194(14)	8157(14)	54742(164)	54195(163)
Z			4				48	
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.261	1.441	1.437	1.432	1.421	1.427	0.993	1.076
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.762	0.755	0.680	0.691	0.638	0.663	0.176	0.302
F(000)	2896	3631	3620	3622	3570	3605	17447	18719
Theta range for data collection	2.30 to 28.89°	2.06 to 30.81°	2.05 to 30.00°	2.04 to 30.00°	2.05 to 26.51°	2.04 to 30.00°	0.85 to 26.38°	2.42 to 17.91°
	-18 ≤ h ≤ 18	-25 ≤ h ≤ 26	-25 ≤ h ≤ 25	-26 ≤ h ≤ 25	-26 ≤ h ≤ 26	-29 ≤ h ≤ 28	-41 ≤ h ≤ 41	-28 ≤ h ≤ 29
Index ranges	-17 ≤ k ≤ 17	-30 ≤ k ≤ 30	-29 ≤ k ≤ 29	-27 ≤ k ≤ 25	-26 ≤ k ≤ 26	-30 ≤ k ≤ 28	-42 ≤ k ≤ 42	-29 ≤ k ≤ 29
	-22 ≤ l ≤ 22	-27 ≤ l ≤ 27	-27 ≤ l ≤ 27	-27 ≤ l ≤ 27	-24 ≤ l ≤ 23	-29 ≤ l ≤ 29	-42 ≤ l ≤ 42	-22 ≤ l ≤ 28
Reflections	80278	74279	144289	72235	62770	71620	575132	43918
Independent reflections	6802	21884	21390	20786	16317	21415	6571	2166
Completeness (%)	98.8	99.4	98.6	96.8	93.5	99.9	99.9	99.7
Refinement method			Full-matrix least-square on F ²					
Data/restraints/parameters	6802/0/954	21884/55/1188	21390/42/1222	20786/36/1161	16317/30/1149	21415/42/1223	6571/10/509	2166/157/480
Goodness-of-fit on F ²	0.977	1.181	0.889	0.601	1.152	0.875	2.090	2.476
Final R indices	R1=0.0875	R1=0.0396	R1=0.0512	R1=0.0738	R1=0.1042	R1=0.0511	R1=0.1283	R1=0.2432
(I>2sigma(I))	wR2=0.2148	wR2=0.1163	wR2=0.1282	wR2=0.1764	wR2=0.2625	wR2=0.1316	wR2=0.4144	wR2=0.4635
Final R indices	R1=0.0966	R1=0.0424	R1=0.0546	R1=0.0919	R1=0.1099	R1=0.0628	R1=0.1323	R1=0.2441
(all data)	wR2=0.2228	wR2=0.1190	wR2=0.1314	wR2=0.1977	wR2=0.2710	wR2=0.1409	wR2=0.4194	wR2=0.4709
Largest diff. peak/hole e.Å ⁻³	0.575/-0.858	0.635/-0.353	0.166/-0.181	0.223/-0.231	0.726/-0.495	0.260/-0.127	0.014/-0.007	0.125/-0.061

括弧の値は推定標準偏差を示している。

構造決定には Phenix¹⁹⁾ による分子置換法を用いた。Pc2-4, TPP の座標データは Monomer Library Sketcher²⁰⁾ によって作成した。解析の結果, 単斜晶系では非対称単位に 1/2 の Pc2-3 分子が 1 つと TPP 分子が 1 つ, また正方晶系では 1/4 の Pc4 分子が 1 つと 1/4 の TPP 分子が 1 つ含まれていることがわかり, それぞれ対称操作 (-X, -Y, -Z+1) と, [(X, Z, -1/2-Y), (X, -1/2-Z, Y), (X, -1/2-Y, -1/2-Z)] とによって生じる原子によって完全な分子構造を示した。いずれの場合においても Pc の中心金属は結晶学的特殊位置を占めていた。Pc2/H2TPP を除く単斜晶系の結晶中には差フーリエマップ上で正四面体の頂点の位置に正のピークが見られ, これは溶媒のクロロホルムと考えられた。また正方晶系の結晶には, Pc4 の近傍にブーメン様正のピークが見られ, 電子密度の形状からクロロホルムに安定化剤として微量含まれるエタノールと考えられたため, これらをモデルに加えた。モデル修正には Cool²¹⁾ を用いた。

2.4 構造精密化

構造精密化は Shelx²²⁾ を用いて行った。F² による完全行列最小二乗法により精密化し, すべての非水素原子を非等方性に展開した。水素原子は Shelx により幾何学的理想位置に導入した。クロロホルムとエタノールについてはディスプレイしており, また Pc4/ZnTPP の分解能は他と比

べてやや低い場合, これらの幾何構造は発散を回避するため束縛した。精密化後のパラメータについては表 1 に示す。分子モデル図は Pymol²³⁾ によって作成した。

3. 結果および考察

3.1 結晶化

結晶化を試みた Pc1-4 と 5 種類の TPP の組み合わせのうち, Pc2/ (H2TPP, ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP), Pc3/CuTPP, Pc4/(H2TPP, ZnTPP) の合計 8 種類において結晶化に成功した。太陽電池用の増感色素として我々が開発した Pc1 と TPP の組み合わせについては, ヘキサンを貧溶媒とした結晶化条件では結晶が得られなかった。Pc1 は太陽電池セル内の作用極である酸化チタンへの化学的結合を考慮して 1 つの 4-カルボキシフェノキシ基を有しており (図 1A), これにより分子内の対称性を失っている。先に述べたとおり, 今回明らかにしたすべての構造において Pc と TPP の分子内対称性が結晶学的対称と重なっていることから, Pc1 の対称性の欠如が Pc1/TPP 複合体結晶化の難易度を上げていると考えられる。なお Pc1-4 と TPP との自己組織化様式は, TPP 存在下における Pc1-4 の分光学的な特徴・挙動から, 4 種類の Pc において共通であることが示唆されている¹²⁾。

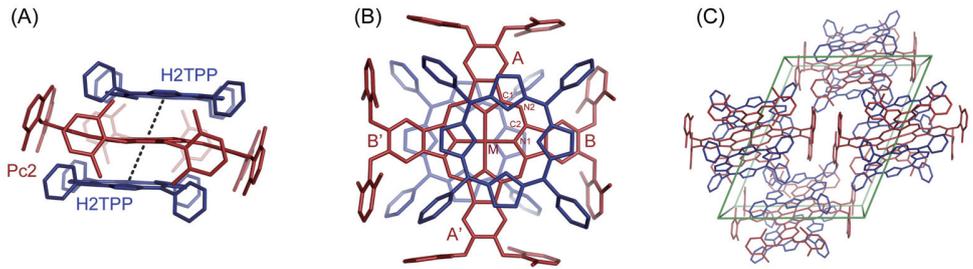


図3 Pc2/H2TPPの全体構造

Pc2とH2TPPをそれぞれ赤、青ラインモデルで示す。水素原子は見やすさのため省略した。Pc2/H2TPP平面を水平方向から示した構造(A)と、それを90°回転させ垂直方向から示した構造(B)。ダッシュラインは、 Zn^{2+} イオンとH2TPPの4つの窒素原子の重心位置とを結んだ線を表している。(C)パッキング配列。緑のラインは単位格子を表している。

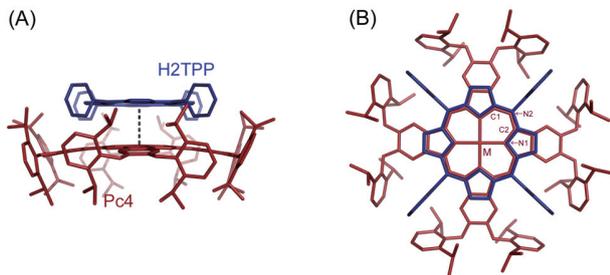


図4 Pc4/H2TPPの構造

(A) Pc4/H2TPP平面を水平方向から示した構造と、(B) 90°回転させ垂直方向から示した構造。図の配色・表記方法は図3と同じである。

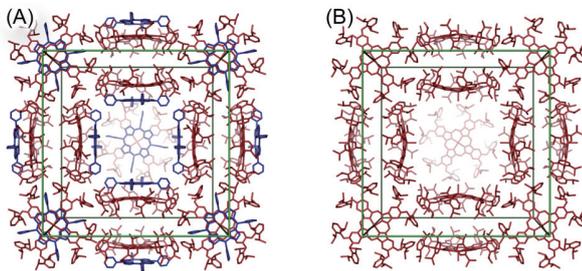


図5 パッキング配列 (A) Pc4/H2TPP, (B) Pc4²⁵

緑のラインで単位格子を示した。単位格子あたり12の超分子が含まれている。図の中心には正方形の空洞が存在し、また単位格子の各頂点にも同じ正方形空洞が存在する結晶充填である。(B) Cambridge Crystallographic Data Centreの登録番号279644から作図した。

得られた単斜晶系の結晶のうち、Pc2/H2TPPのみ格子定数が他のものと比較して2-3Å程度短くなっていた(表1)。これと対応してPc2/H2TPP結晶内には他のPc2/TPP結晶内に観測されているクロロホルムが保持されていなかった。Pc2/H2TPP結晶は、その析出からデータ収集までに他と比べて4ヶ月程度長くかかっており、その間に結晶中のクロロホルムが揮発したことにより単位格子が縮小したと考えられる。

3.2 Pc2-3とTPPの超分子構造

X線結晶構造解析より明らかとしたPc2/H2TPPの結晶構造を図3に示す。1つのPc2分子を、2つのH2TPP分

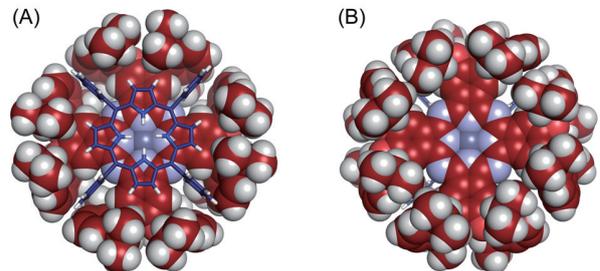


図6 Pc4/H2TPPの(A) open面と(B) closed面

Pc4とH2TPPをそれぞれ空間充填モデルとラインモデルで示した(水素原子を含む)。(A)のDIP基は開いた構造でH2TPPを収めているが、(B)のDIP基は閉じた構造でH2TPPが相互作用する隙間は存在しない。

子とその骨格平面同士を平行に挟み込み、やや不完全なH型会合体の様式で超分子を形成していた。Pc2の4つのイソインドール環のうち、対角線で結ばれるイソインドール環A-A'は平面で、残るイソインドール環のB-B'平面はA-A'平面から5.96°傾いていた(図3A)。また Zn^{2+} はA-A'平面内に収まっている。H2TPP骨格平面の中心はPc2のそれより上下の分子で逆方向にスライドして位置し、Pc2平面を真横から見た場合、 Zn^{2+} とTPPの4つの窒素原子の重心までの距離は3.5020 Åで傾斜角は64.45°であった。Pc2の4つのDMP基は、β位炭素とエーテル酸素間の結合を回転軸として、イソインドール環平面から20~30°傾

いている。また H2TPP の 8 つのフェニル基のベンゼン環平面は、Por 平面から約 70° 傾いて Pc2 の 2 つの DMP 基で構成される窪みに噛み合った構造であった (図 3B)。このような側鎖同士の配置と H 型の会合は、それぞれの分子の表面積を減少させ溶媒和により束縛されていた溶媒分子を脱溶媒和することとなり、エントロピー増大の測定結果¹²⁾と一致する。また TPP のフェニル基のオルト位に置換基を導入すると Pc1-4 と自己組織化しないが¹²⁾、それは、ここで見られた Pc と TPP の側鎖間の噛み合わせ配置を妨害するためと説明される。DMP 基の 2, 6 位のメチル基は、TPP のフェニル基周辺の空間を埋めることでその表面積を減少させるとともに、フェノキシ基と TPP のフェニル基との疎水の相互作用を補完し、またフェニル基の回転を抑制する位置にあることから、超分子構造の安定化に寄与していると考えられる。また後述するように Pc2 と H2TPP の量比を 1 : 2 とする機能も担っている。

単斜晶系に属する Pc2/(ZnTPP, CuTPP, NiTPP, CoTPP) ならびに Pc3/CuTPP の構造は、Pc2/H2TPP と同じ様式で超分子を形成していた。Pc2/H2TPP との平均二乗偏差 (root mean square deviation, 以下 r.m.s.d.) は最大 0.217 Å で、金属イオンの種類によらずほぼ同じ構造であると言える。なお金属イオン間の距離や r.m.s.d. の値などは表 2 に示した。Pc2, Pc3 と TPP に配位する金属イオンは、それぞれ内在的配位子である 4 つの窒素原子で定義する平面に収まっており、また Pc と Por の金属イオンの距離は 3.5020–3.5388 Å の範囲であることから、比較的弱い金属間相互作用を形成している。すなわち金属イオンの種類によらず金属イオン間の距離がほぼ一定であることは、金属イオンが超分子形成に与える影響は小さく、むしろ Pc2-3/TPP 平面間や側鎖間の疎水的相互作用および立体的な噛み合わせ配置によって超分子構造が維持されていることを示唆している。

3.3 Pc4 と TPP の超分子構造

Pc4 は、Pc2 の DMP 基に存在する 2 つのメチル基をイソプロピル基に置換して DIP 基とした分子である (図 1C)。X 線結晶構造解析により明らかにした Pc4/H2TPP の構造は、先に述べた単斜晶系のそれらと Pc/TPP 量比が異なり、1 つの Pc4 分子に 1 つの H2TPP 分子が相互作用して超分子を形成したものであった (図 4A)。また Pc4 と H2TPP のそれぞれの骨格平面の中心を貫く分子内 4 回回転軸は結晶学的対称軸と一致していた。そのため完全な H 会合体様式を形成している (図 4B)。Pc4/ZnTPP の構造も Pc4/H2TPP と同じ構造で (r.m.s.d.=0.3903 Å)、Pc4 および ZnTPP のそれぞれの Zn²⁺ は対称軸上に位置している。

単位格子には、6 つの TPP 平面で構成される正方形の空洞が存在し (図 5A)、その体積は単位格子あたり 9.82 (nm)³ で、単位格子体積の 17.9% となった (PLATON²⁴⁾ による計算結果)。そこにはモデルに当てはめることができない残存電子密度が観察されていることから、溶媒の包接が示唆された。また正方形空洞の各角には隣接する正方形空洞と繋がった隙間が存在し、シリンダー状の狭いチャンネルを形成している。ところで Pc4 単独の結晶構造は McKeown らによって報告されており²⁵⁾、興味深いことに、Pc4 結晶の単位格子長、空間群、結晶充填構造は、Pc4/H2TPP 並びに Pc4/ZnTPP のそれらとほぼ完全に一致した (図 5B)。Pc4 は溶媒を包接したクラスレート結晶を形成するとともに、結晶を溶かさな溶媒 (アセトン、メタノール、水など) であれば結晶構造を維持したまま包接する溶媒を交換することから、Pc4/TPP においても同様の機能を有すると考えられる。また TPP は正方形空洞の内面に位置していることから、TPP を用いることによって結晶内空洞の体積を縮小させることができ、ひいては包接できる化合物の制御への応用が期待される。

Pc4/H2TPP および Pc4/ZnTPP において Pc4 の 4 つのイソインドール環で構成される Pc 平面は、TPP 側に凸になるようにややドーム状に歪んでいる。しかし Pc4 の Zn²⁺

表2 幾何学的パラメータ

Crystal	Pc2/H2TPP	Pc2/ZnTPP	Pc2/CuTPP	Pc2/NiTPP	Pc2/CoTPP	Pc3/CuTPP	Pc4/H2TPP	Pc4/ZnTPP
Distance (Pc _{Metal} -TPP _{Metal}) (Å)	3.5059 ¹⁾	3.5035	3.5351	3.5388	3.5205	3.5373	3.3887 ¹⁾	3.3771
Angle (Pc _{N1} -Pc _{Metal} -TPP _{Metal}) (°)	64.47	61.16	66.16	70.81	64.90	69.55	90.00 ²⁾	90.00 ²⁾
Distance (Pc _{plane} -Pc _{Metal}) ³⁾ (Å)			0.000				0.0405	0.2009
Distance (TPP _{plane} -TPP _{Metal}) ⁴⁾ (Å)	-	0.0466	0.0029	0.0044	0.0180	0.0117	-	0.1581
Torsion angle (Pc _{C1-N2-C2-N1}) ⁵⁾ (°)	-5.96	-6.47	-5.11	-2.75	-4.12	-3.54	-0.08	-2.54
R.m.s.d. from Pc2/H2TPP (Å)	-	0.217	0.198	0.204	0.199	0.200	-	-
R.m.s.d. from Pc4/H2TPP (Å)	-	-	-	-	-	-	-	0.3903

¹⁾ TPP の 4 つのピロール窒素の重心と Zn²⁺ 間の距離

²⁾ 結晶学的対称軸上に Pc4 と TPP の回転中心があるため。

³⁾ Pc の金属に配位する 4 つの窒素原子で定義した平面と金属イオンの距離

⁴⁾ TPP の金属に配位する 4 つの窒素原子で定義した平面と金属イオンの距離

⁵⁾ それぞれの原子の名前は図 3(B)、図 4(B) と一致する

は内在性配位子の4つの窒素原子で構成される平面に収まっている。H2TPPのPor平面はフラットで、Pc4のZn²⁺とH2TPPの4つの窒素原子の重心までの距離は3.3887 Åであった。注目すべきことに、Pc4/ZnTPPにおけるZn²⁺間の距離は3.3771 Åで、この距離はPc2/ZnTPPのそれと比較すると0.1264 Å短くなっており、Zn²⁺間の相互作用が増強されていると考えられる(表2)。

3.4 DIP基とDMP基の役割

Pc4においてDIP基はイソインドール平面の垂直方向から約10度傾いた逆ハの字型構造(図4A)で、Pc4のTPPと相互作用する面において開いており、TPPのフェニル基をDIP基間の隙間に収めている(open面, 図6A)。反対の面ではDIP基が逆ハの字に閉じており(closed面, 図6B)、TPPのフェニル基が収まるスペースは存在しないため、2つ目のTPPをclose面に収めることはできないと考えられる。一方、Pc2-3の場合、DMP基が同一方向に平行に傾いていることにより、上下方向から2つのTPPを収めている。

Pc4のopen面にTPPが収まることは、TPP平面の垂直方向の上下からopen面の2つのPc4が挟み込んだ超分子構造を、またPc2-3/TPPの構造においても同様に、2つ目のPc2-3がTPPを挟み込んだ超分子構造をそれぞれ連想させる。そこでPc4/H2TPPの構造を基に、2つ目のPc4をH2TPP面で対称に発生させた仮想2:1超分子モデルを構築してみると、向かい合うDIP基のイソプロピル基同士が衝突することが分かった。Pc2-3/TPP構造においても同様に、向かい合うPc2-3のDMP基のメチル基同士が立体障害となった。すなわちPcに導入したDIP基とDMP基は、TPPと安定な超分子を形成させる場を提供するだけではなく、その量比をそれぞれ1:1と1:2に制御する役割を担っていると考えられた。

4. まとめ

PcとPorは配位金属と軸配位子にそれぞれ多様性があり、また側鎖の付加・修飾によって様々な構造及び機能を発現することができるため、今日も光線力学療法剤、分子センサ、太陽電池、分子配線などの部材としての利用が試みられている。我々はPcとPorにDSC用の増感色素としての可能性を見だし、PcにDMP基あるいはDIP基を付加することでTPPと自己組織化できることを突き止めた。更にPcと相互作用するTPPの割合を1:1か1:2に選択できるメカニズムを立体構造から示した。Pc2は少なくとも中心金属としてZn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺を導入したTPPと共通の様式で超分子を形成でき、またPc3とCuTPPの組み合わせにおいても同様であった。共通な超分子構造において複数の金属イオンを選択できることは、紫外可視光の吸収特性を維持したまま電子授受の性質を制御できるといえ、このことはPcとPorの新たな可能性を示している。本研究は我々が開発を進めている増感色素Pc1改良のため

の構造基盤となり、超分子形成に影響のない部位に広範な置換基と酸化チタンへの吸着基を付加することによって、太陽電池用色素としての性能の向上を実現させるだけでなく、新規有機無機ハイブリット材料としての応用を期待させるものである。

謝 辞

Pc誘導体は神戸天然物化学株式会社から提供を受けた。放射光施設SPring-8におけるX線回折測定は、(公財)高輝度光科学研究センターと共同あるいは承認により実施した(課題番号2014A1862)。BL26B1での測定では国立研究開発法人理化学研究所の上野剛博士と村上博則氏に、BL38B1では(公財)高輝度光科学研究センターの馬場清喜博士にご協力頂いた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) Solar Power Europe. Global Market Outlook for Solar Power 2015-2019. 2014.
- 2) O' Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 1991, vol. 353, p. 737-740.
- 3) Noda, S.; Nagano, K.; Inoue, E.; Egi, T.; Nakashima, T.; Imawaka, N.; Kanayama, M.; Iwata, S.; Toshima, K.; Nakada, K.; Yoshino, K. Development of large size dye-sensitized solar cell modules with high temperature durability. *Synth. Met.* 2009, vol. 159, p. 2355-2357.
- 4) 今若直人, 金山真宏, 岩田史郎, 松林和彦, 古田裕子, 柴川晋一郎, 坂本留美, 兒玉由貴子, 吉野勝美. 高性能色素増感太陽電池の開発と要素材料及び応用技術開発. *電気材料技術雑誌*. 2014, vol. 23, p. 5-23.
- 5) 金山真宏, 岩田史郎, 古田裕子, 柴川晋一郎, 坂本留美, 今若直人, 川島崇宏, 坂根正恭, 眞田雄矢, 大栢伸次, 古川雅彦. 色素増感太陽電池の屋外実証試験-制御方式の相違による発電効率の検討-. *鳥根県産業技術センター報告*. 2015, no. 51, p. 17-21.
- 6) 鳥根県, 神戸天然物化学株式会社. 有機色素複合体およびその製造方法. 特開 2015-86268. 2015-05-07.
- 7) Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2010, vol. 14, p. 759-792.
- 8) Ito, F.; Ishibashi, Y.; Khan, S. R.; Miyasaka, H.; Kameyama, K.; Morisue, M.; Satake, A.; Ogawa, K.; Kobuke, Y. Photoinduced electron transfer and excitation energy transfer in directly linked zinc porphyrin/zinc phthalocyanine composite. *J. Phys. Chem. A*. 2006, vol. 110, p. 12734-42.
- 9) Satake, A.; Kobuke, Y. Artificial photosynthetic systems: assemblies of slipped cofacial porphyrins and phthalocyanines showing strong electronic coupling. *Org. Biomol. Chem.* 2007, vol. 5, p. 1679.
- 10) Kojima, T.; Honda, T.; Ohkubo, K.; Shiro, M.; Kusukawa, T.; Fukuda, T.; Kobayashi, N.; Fukuzumi, S. A discrete supramolecular conglomerate composed of two saddle-distorted zinc(II)-phthalocyanine complexes and a doubly protonated porphyrin with saddle distortion undergoing efficient photoinduced electron transfer. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008, vol. 47, p. 6712-6716.
- 11) Yamada, Y.; Mihara, N.; Shibano, S.; Sugimoto, K.; Tanaka, K. Triply stacked heterogeneous array of porphyrins and phthalocyanine through stepwise formation of a fourfold

- rotaxane and an ionic complex. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, vol. 135, p. 11505-11508.
- 12) 松林和彦, 兒玉由貴子, 田中孝一, 山本裕, 赤澤雅子. フタロシアン-ポルフィリン超分子を用いた色素増感太陽電池. 島根県産業技術センター報告. 2016, no. 52, p. 1-9.
- 13) Numata, Y.; Zhang, S.; Yang, X.; Han, L. Cosensitization of Ruthenium-Polypyridyl Dyes with Organic Dyes in Dye-sensitized Solar Cells. *Chem. Lett.* 2013, vol. 42, p. 1328-1335.
- 14) Snow, A. W. Phthalocyanine Aggregation. *Porphyr. Handb.* 2003, vol. 17, p. 129-176.
- 15) Leslie, A. G. W.; Powell, H. R. Processing diffraction data with mosflm. *Evol. Methods Macromol. Crystallogr.* 2007, vol. 245, p. 41-51.
- 16) Evans, P. Scaling and assessment of data quality. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2006, vol. 62, p. 72-82.
- 17) Otwinowski, Z.; Minor, W. Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. *Methods Enzymol.* 1997, vol. 276, p. 307-326.
- 18) Kabsch, W. XDS. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2010, vol. 66, p. 125-132.
- 19) Adams, P. D.; Afonine, P. V.; Bunkóczi, G.; Chen, V. B.; Davis, I. W.; Echols, N.; Headd, J. J.; Hung, L.-W.; Kapral, G. J.; Grosse-Kunstleve, R. W.; McCoy, A. J.; Moriarty, N. W.; Oeffner, R.; Read, R. J.; Richardson, D. C.; Richardson, J. S.; Terwilliger, T. C.; Zwart, P. H. PHENIX : a comprehensive Python-based system for macromolecular structure solution. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2010, vol. 66, p. 213-221.
- 20) Winn, M. D.; Ballard, C. C.; Cowtan, K. D.; Dodson, E. J.; Emsley, P.; Evans, P. R.; Keegan, R. M.; Krissinel, E. B.; Leslie, A. G. W.; McCoy, A.; McNicholas, S. J.; Murshudov, G. N.; Pannu, N. S.; Potterton, E. A.; Powell, H. R.; Read, R. J.; Vagin, A.; Wilson, K. S. Overview of the CCP 4 suite and current developments. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2011, vol. 67, p. 235-242.
- 21) Emsley, P.; Lohkamp, B.; Scott, W. G.; Cowtan, K. Features and development of Coot. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2010, vol. 66, p. 486-501.
- 22) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015, vol. 71, p. 3-8.
- 23) The PyMOL Molecular Graphics System. <http://pymol.org>
- 24) Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2009, vol. 65, p. 148-155.
- 25) McKeown, N. B.; Makhseed, S.; Msayib, K. J.; Ooi, L.-L.; Helliwell, M.; Warren, J. E. A Phthalocyanine Clathrate of Cubic Symmetry Containing Interconnected Solvent-Filled Voids of Nanometer Dimensions. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005, vol. 44, p. 7546-7549.