

ガラス表面における色素集合構造のナノレベル制御

東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 飯倉健介、荒川京介、高木慎介

Nano-level Assembly Structure Control of Dyes on Spherical Silica Surfaces

Kensuke Ikura, Kyosuke Arakawa, Shinsuke Takagi

Graduate course of urban environmental sciences, Tokyo Metropolitan University

シリカ球表面における色素の集合状態について、分子レベルでの制御を目指した。我々が見い出している色素分子集合構造制御技術(Size-Matching Effect)が、シリカ球にも適用可能かどうかを検討した。シリカ球表面にシランカップリング剤を用いて正電荷を有する官能基を導入した。その際に、シリカ表面の正電荷密度が異なる複数の試料を調製した。それらのシリカ球に対する色素の吸着挙動を観察したところ、導入した正電荷密度に応じて異なる吸着挙動と光化学特性が見られた。シリカ球表面を精密に修飾することで、極めて高密度に、かつ、無会合状態で色素分子を吸着させられる可能性が見出された。シリカ材料は古くから用いられてきている材料であるが、ナノレベルでの設計、考察を加えることで、更なるナノテク材料としての大きなポテンシャルを有していることが明らかとなった。

The molecular-level arrangement control of dyes on the spherical silica surface was investigated. Our group has been found out the unique technique (Size-Matching Effect) to control molecular arrangement on the clay surface. In this study, Size-Matching Effect was applied to the silica surface. The surface of spherical silica surface was modified with an organic cationic group using silane coupling agents. Modified spherical silica samples with different cationic charge density were prepared. The complex formation behavior of anionic porphyrin (ZnTSPP) onto the spherical silica was observed by an absorption spectroscopy. As a result, it was found that the adsorption behavior and the photochemical property of ZnTSPP depends on the cationic charge density of silica surface. By a molecular-level modification of silica surface, it will work as a suitable chemical reaction field to control dye's adsorption behavior and photochemical properties.

1. はじめに

当研究室ではアニオン性ナノシート表面に対するカチオン性色素の吸着挙動について研究してきた。その結果、ナノシート表面の平均負電荷間距離とカチオン性色素分子内のカチオン部位間距離が近いとき、色素が高密度かつ無会合に吸着する Size-Matching Effect¹⁻⁵⁾を見出している。色素の集合

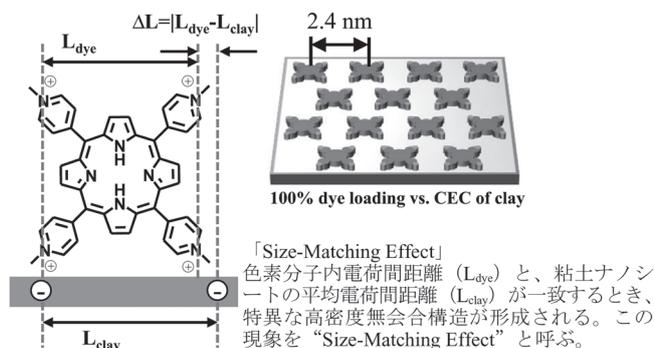


図1 無機ナノシート上における色素分子集合構造制御技術(Size-Matching Effect)

構造は、光化学反応系や光機能性材料を作成する際に決定的な役割を果たす。例えば、この技術を用いて、人工光捕集系^{4,6-9)}、人工光合成型物質変換システム^{10,11)}、環境応答性機能性色素材料¹²⁻¹⁴⁾などが構築されてきた。この色素集合構造制御技術は表面・界面における分子の配列制御法として期待されるものの、実際に適用されたホスト材料の種類は、粘土鉱物や層状半導体¹⁵⁻¹⁷⁾などに限られてきた。

そこで本研究では、汎用材料であるシリカをホスト材料として用い、この効果が発現可能かどうか検討を行った。

2. 実験方法

本研究では、直径が100 nmである球状シリカ(シーホスターKE-W10(日本触媒))を用いた。この材料は真球度が高く、粒径も極めて均一性が高い。図2に、DLS測定による粒径分布、及び、TEM像を示す。シリカ表面にベンゼン環の有無に違いのあるシランカップリング剤を導入し、窒素部分を

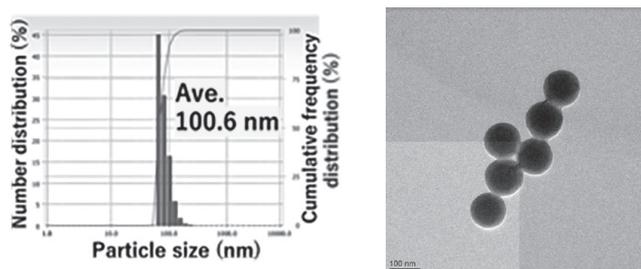


図2 左：シリカ球のDLS分析結果、右：TEM観察増像

メチル化することでカチオン性シリカを合成した(図3)。シランカップリングの反応時間やシランカップリング剤の濃度を変化させることで、異なる導入密度のカチオン性シリカを複数種類合成し、これによりカチオン部位密度(カチオン部位間距離 L_{silica})を調整した。詳細な条件や分析結果は、後述する。修飾シリカの分析は、紫外可視分光法や組成分析などにより行った。得られたカチオン性シリカを用い、アニオン部位間距離が1.3 nmのZnTSPP (Zn(II) meso-Tetra(4-sulfonatophenyl) porphine Tetrasodium salt)を吸着させた。ZnTSPPの吸着挙動は紫外可視分光法により検討した。

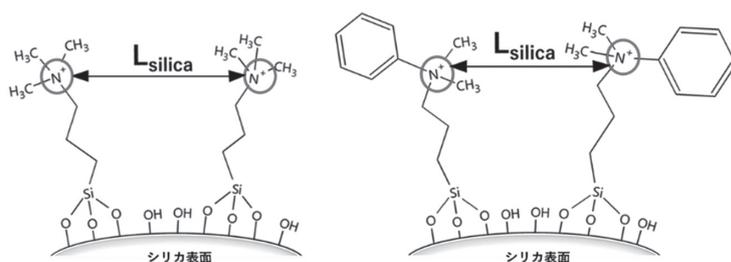


図3 シリカ球表面へのカチオン性官能基の導入

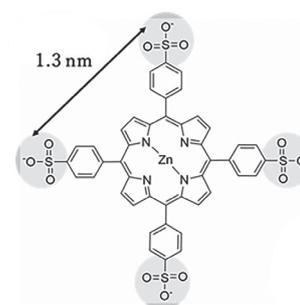


図4 ZnTSPPの構造式

3. 結果と考察

3.1. シリカ球へのカチオン性官能基の導入

シリカ球へのカチオン性基導入の標準的な手順を記す。シリカ球0.4 gを2時間真空乾燥し、脱水MeCN 10 mLを添加し、超音波処理後にシランカップリング剤(*N*-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン)を添加した。353 Kで所定時間反応を行い、MeCN、アセトン、メタノールで洗浄を行った。ここでは、芳香環を含むシランカップリング剤を用いた異なる三条件で合成した試料の紫外吸収スペクトルを図5に示す。予想通

り、シランカップリング剤の濃度が濃いほど、また、反応時間が長いほどシランカップリング剤による修飾率が高いことがわかった。また、反応の前後でシリカ球の粒径が変化していないことをDLS測定から確認した。図5よりベースライン補正することにより芳香環の吸光度を求め、また、参照化合物(*N*-(2-シアノエチル)-*N*-メチルアニリン)の吸光係数をもとに、修飾量を見積もった。また、シリカ球の表面積のデータから、修飾密度を定量的に算出した。試料1-3の修飾密度、及び、平均修飾基間距離は、0.11, 0.54, 1.18 molecule nm⁻²、及び、3.07, 1.36, 0.92 nmと求まった。以降、それぞれ、Si3.07, Si1.36, Si0.92と略記する。得られた試料に、ヨードメタンと2,6-ルチジンをシリカ表面の修飾分子の500-600倍加え還流することにより、カチオン性基導入シリカ球を得た。カチオン化前と比較して、カチオン化後には、 λ_{\max} (極大吸収波長)が5.5 nm長波長シフトし、吸光係数の大幅な減少が見られた。この変化は参照化合物のカチオン化の際の変化と一致していることを確認した。

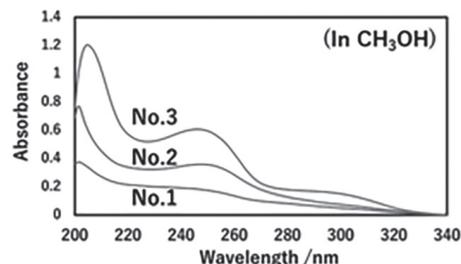


図5 修飾シリカ球の紫外吸収スペクトル(溶媒:メタノール)

3.2. カチオン性シリカ球へのアニオン性ポルフィリンの複合化挙動

カチオン性シリカ球とアニオン性ポルフィリンであるZnTSPPの複合化挙動について検討した。カチオン性シリカ球表面における平均カチオン性基間距離は3.07, 1.36, 0.92 nmである一方、ZnTSPPの分子内アニオン性基間距離は1.3 nmである。ZnTSPPはSi1.36とは電荷間距離が一致しており、Size-Matching Effectの発現の可能性がある。メタノール中でのZnTSPPの紫外・可視吸収スペクトルを測定すると、422.5 nmに極大吸収波長が存在する。図6に、Si1.36が分散したメタノール溶液に、

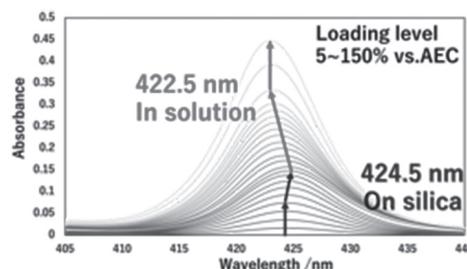


図6 Si1.36に対するZnTSPPの存在量を変化させた際の吸収スペクトル変化(溶媒:メタノール)

ZnTSPPを添加していった際の吸収スペクトル変化を示す。ZnTSPPの添加量が少ない領域では、極大吸収波長424.5 nmのピークが現れ、その後、長波長シフトを経て、最終的に複合化していない溶液中のピークに収束していくことが観察された。ZnTSPP低濃度領域では、水溶液中とは異なる、かつ、一定の極大吸収波長を示したことから、無会合での複合化が起きているものと考えられる。このスペクトルシフトの原因は、ZnTSPPがシリカ表面に複合化し、周囲の比誘電率の変化を反映したものだと考えられる。実際に、ZnTSPPの極大吸収波長には溶媒依存性が見られ、その比誘電率に応じて最大8 nm程度のシフトが見られることを確認した。そこから、さらにZnTSPPを添加していくと、徐々に長波長シフトを示した。この変化は、その濃度依存性から、ZnTSPP どちらの会合による長波長シフトだと考えられる。ここで、会合とは、ZnTSPP どちらが相互作用し吸収スペクトルが変化してしまう状態を指す。会合は、色素の電子的励起状態の寿命を著しく短くしてしまうことが多いため、機能性色素材料の開発においてはしばしば大きな障害となるものである。このような観察から、Si1.36とZnTSPPの組み合わせにおいては、その無

会合飽和吸着量をシリカ球のイオン交換容量に対して35%と見積もった。同様にして、Si3.07, Si1.36, Si0.92に対する、ZnTSPPの無会合での飽和吸着量は、シリカ球のイオン交換容量に対して85, 35, 15%と見積もられた。一方、この無会合吸着状態における極大吸収波長は、用いたシリカ球の種類により異なった(図7)。すなわち、シリカ球の表面のカチオン性置換基の密度が、複合化する色素の光化学的性質に効果を及ぼすことが明らかとなった。

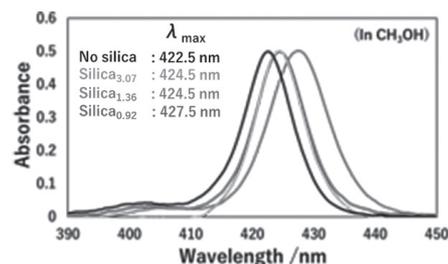


図7 Si3.07, Si1.36, Si0.92と無会合吸着したZnTSPPの吸収スペクトル(溶媒:メタノール)

4. 結論

直径が100 nmの球状シリカを用いて、その表面にシランカップリング剤を用いてカチオン性官能基を導入した。その際、反応時間、基質濃度を変えることにより、シリカ表面のカチオン性官能基密度を変化させた試料を調製した。得られたカチオン性官能基導入シリカ球を用いて、アニオン性ポルフィリンとの複合化挙動について検討した。その際、カチオン性官能基間距離は、ポルフィリン分子内のアニオン間距離の前後となるように設計した。その結果、ポルフィリンの無会合飽和吸着濃度とポルフィリンの極大吸収波長が、シリカ表面のカチオン性官能基密度により影響を受けることが明らかとなった。以上のことより、分子レベルのスケールでのシリカ球表面の物性が、吸着物の吸着挙動や、その性質に影響を与えることが分かった。シリカ材料は古くから用いられてきている材料であるが、ナノレベルでの設計、考察を加えることで、更なるナノテク材料としての大きなポテンシャルを有していると考えられる。

5. 謝辞

本研究は、平成30年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝します。

6. 参考文献

- 1) S. Takagi, T. Shimada, M. Eguchi, T. Yui, H. Yoshida, D.A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir* 2002, 18, 2265-2272.
- 2) S. Takagi, M. Eguchi, D. A. Tryk, H. Inoue, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2006, 7, 104-126. (Invited Feature Article)
- 3) T. Egawa, H. Watanabe, T. Fujimura, Y. Ishida, M. Yamato, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Yoshida, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir* 2011, 27, 10722-10729.
- 4) S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir*, 2013, 29, 2108-2119. (Invited Feature Article)
- 5) D. Tokieda, T. Tsukamoto, Y. Ishida, H. Ichihara, T. Shimada, S. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2017, 339, 67-79. (Invited Feature Article)
- 6) Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14280-14286.
- 7) T. Tsukamoto, E. Ramasamy, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir*, 2016,

- 32, 2920–2927.
- 8) A. Nakayama, J. Mizuno, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122, 4365–4371.
 - 9) Y. Ohtani, S. Kawaguchi, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 2052–2058.
 - 10) D. Tatsumi, T. Tsukamoto, R. Honna, S. Hoshino, T. Shimada, S. Takagi, *Chem. Lett.*, 2017, 30, 128–129.
 - 11) T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *ACS Omega*, 2018, 3, 18563–18571.
 - 12) S. Takagi, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, Y. Ishida, D.A. Tryk, H. Inoue *Langmuir*, 2010, 26, 4639–4641.
 - 13) T. Fujimura, T. Shimada, R. Sasai, S. Takagi, *Langmuir*, 2018, 34, 3572–3577.
 - 14) H. Nishina, S. Hoshino, Y. Ohtani, T. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 14261–14267.
 - 15) A. Sonotani, T. Shimada, S. Takagi, Shinsuke, *Chem. Lett.*, 2017, 46, 499–501.
 - 16) K. Sano, A. Sonotani, D. Tatsumi, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2017, 353, 597–601.
 - 17) R. Onishi, K. Sano, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, in press.
doi:10.1246/bcsj.20200100 doi:10.1246/bcsj.20200348