

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05641

研究課題名(和文) 層状ケイ酸塩表面を利用した分子の酸化還元電位制御

研究課題名(英文) Redox potential control of molecules using surfaces of layered aluminosilicates

研究代表者

江口 美陽 (EGUCHI, Miharū)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：10520778

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：層状アルミノシリケート表面におけるカチオン性ポルフィリンの電荷分布を、吸光度法・固体NMR測定法・X線光電子分光法より観察し、加えて理論計算を行った。これにより、層状アルミノシリケート表面の負電荷などの影響で吸着分子に誘電分極が引き起こされ、電荷分布が大きく変化することを確認することができた。研究代表者はこれまでに金属錯体の酸化還元電位が層状アルミノシリケート表面への吸着により低下することを見出していたが、本研究により同様の効果が分子性のカチオンにも及ぶことを明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状アルミノシリケートは地球上に遍在するもので、環境負荷の低い安全な材料である。さらに原子レベルでの平滑さと可視域での透明性を有し、分子との複合化とそれによる機能制御に対しても有利である。この材料を有効活用するためにこれまで研究対象となっていない機能を観察した。具体的には、層状アルミノシリケート表面が酸還元特性を含む分子の物理化学的特性を変化させる可能性について検討を行った。この結果、カチオン性ポルフィリンは層状アルミノシリケート表面の負電荷等の影響を受け大きく分極していることが明らかになった。これにより有機化学反応性を向上させる効果があることも確認した。

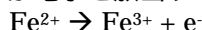
研究成果の概要(英文)：Absorption spectrophotometry, proton/carbon solid-state NMR spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy were conducted to study the electron distribution change at cationic porphyrin molecules by the surface of aluminosilicates. The theoretical calculation was also executed to support the experimental results. These results indicate that dielectric polarization was induced at the molecule on the surface due to the surface anion. We have already found that the redox properties of a metal complex was changed on the surface. In this study, we confirmed that the similar effect can be observed for molecular cations.

研究分野：界面化学

キーワード：層状アルミノシリケート 吸着 電子分布

1. 研究開始当初の背景

我々は層状アルミノシリケートの表面でエレクトロクロミックポリマーの酸化還元電位が低下することを見出し、報告した (Eguchi et al. ACS AMI 2017、図 1)。層状アルミノシリケートは表面に負電荷を有しており、層間のカチオンと交換する形でカチオン性物質を取り込むことが知られている。層状アルミノシリケートは絶縁体で層表面の吸着物質との間で電子移動などが起きないため、「吸着」の影響を純粹に (他の電子的相互作用の可能性を排除して) 観察することができる。層状アルミノシリケートとエレクトロクロミックポリマー (中心金属は二価鉄) の複合体の場合、X線光電子分光測定によって Fe 2p スペクトルを比較したところ、層状アルミノシリケートを含む試料で含まない試料より低い結合エネルギーを示すことを見出した。これは層状アルミノシリケートの表面負電荷がエレクトロクロミックポリマーの二価鉄イオンを静電的に中和することで、二価鉄イオンが電子を放出する反応



が起きやすくなったためと考えられる。これは無機固体表面と吸着物質の静電的相互作用による非常にシンプルな現象であるがこれまで報告されていなかった。しかしこの現象の適用範囲を探ることは学術的に重要であると考え、本課題を提案した。

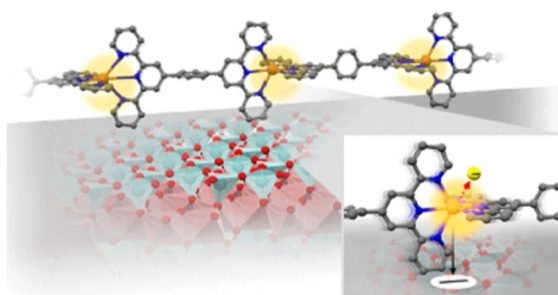


図 1. 層状アルミノシリケート表面に吸着したエレクトロクロミック性鉄錯体ポリマーと、中心金属の表面負電荷による静電的中和の様子

2. 研究の目的

上記のように、鉄錯体を層状アルミノシリケートに吸着させることで静電的な効果で鉄錯体中の電子密度が変化し、結果として酸化還元電位の低下が観察された。金属錯体の場合カチオンは中心金属に由来するが、分子性のカチオンでも同様の効果は見られるのか。層状アルミノシリケート表面でのカチオン性分子の電荷密度分布はどのように変化し、どのように物性を変えるのか、静電的相互作用以外の相互作用で表面吸着している分子との差は何か、などといった問いに答える形で、この新しく見出された現象を理解することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

観察対象としてポルフィリンを採用した。この分子は平板型であり、表面での吸着構造などがよく知られていることや、様々な金属に配位し酸化還元特性を有することから、本研究に適していると判断した。溶媒に有機溶媒を用いた実験にはテトラフェニルポルフィリン (非イオン性) を、溶媒に水を用いた実験には四価カチオン性ポルフィリンを使用した。複合体はカチオン性ポルフィリンの溶液と層状アルミノシリケートの分散液を混合することで得た。吸収スペクトル測定・拡散反射スペクトル測定用の試料はポルフィリンの量がアルミノシリケートの交換カチオン容量 (CEC) に対して 20% 程度になるように調製した。固体 NMR 測定・X線光電子分光測定には 100% vs. CEC となるように調製し、遠心分離を繰り返しながら未吸着の成分を排除した。本研究では、分子と表面の相互作用を明らかにするため、金属に配位していないポルフィリンを使用した。

4. 研究成果

種々の有機溶媒のハンセン溶媒パラメータと、層状アルミノシリケートの分散度およびテトラフェニルポルフィリンの溶解度を比較し、複合化が起きる組み合わせについて予測を立てた。この結果、テトラフェニルポルフィリンと層状アルミノシリケートはヘキサンやトルエン中で複合化させることができた。吸着等温線はラングミュア型で、両者の間に引力が働いていることが示唆された。アンモニア脱離の温度依存性を観察したところ、プロトン交換されていないアルミノシリケートにも酸点があることが確認された。さらに、ピリジンを吸着させたアルミノシリケートの赤外吸収スペクトル測定から、この酸点がグリシ酸であると結論付けることができた。複合化の際にポルフィリンの吸収スペクトルの Q 帯に含まれる最も長波長側に現れるピークのモル吸光係数が増大したことから (見た目には赤から緑に変色した) ポルフィリン環でプロト

ン化が起きていることが示唆される。以上のことから、テトラフェニルポルフィリンはヘキサンなどの低極性溶媒中でアルミノシリケートに接近し、この端面の結合欠陥（すなわち Si^{4+} ）によるLewis酸にポルフィリン環の中心にある窒素のローンペアを供与することで複合化することが明らかになった(図2左)。層状アルミノシリケートの酸触媒といえばモンモリロナイトがよく知られているが、プロトン交換前ではサポナイトのほうが強酸性であることがわかり、非常に興味深い知見を得られたと言える(図2右)。一方で、アルミノシリケート表面においては非イオン性分子に対して働く引力は無視できることが示された。

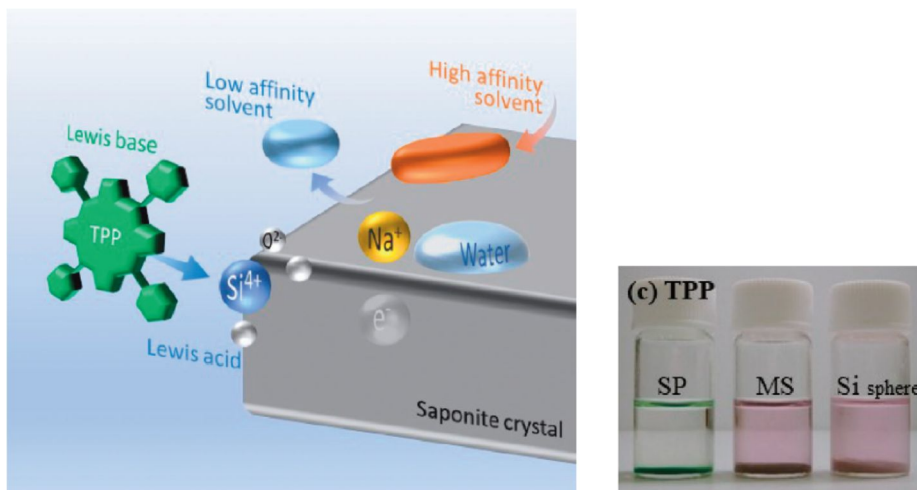


図2．左) 層状アルミノシリケート表面の親和性と端点におけるLewis酸との相互作用
右) サポナイト・モンモリロナイト・シリカのヘキサン中における非イオン性ポルフィリンとの複合化

次に層状アルミノシリケート表面における四価カチオン性ポルフィリン（テトラトリメチルアンモニウムポルフィリンおよびテトラメチルピリジニウムポルフィリン）の物理化学的挙動を探った。吸収スペクトルについて層状アルミノシリケートの有無で両者を比較したところ、吸着により Soret 帯のピークがそれぞれ 12 nm、30 nm 長波長側へシフトした。これはメソ置換基がポルフィリン環に対して共平面化するためであると考えられる。特にテトラトリメチルアンモニウムポルフィリンについては、DFT 計算を行い、水中であってもポルフィリン環とメソ置換基はある程度共平面化が起きていることが示唆された。これは電子の非局在化による安定化と回転障壁のバランスによる結果であると考えられる。さらに固体 NMR スペクトル測定およびX線光電子分光測定を行った(図3)。

Table 1. ^{13}C NMR assignment of TMPyP^{4+} and TMPyP^{4+} /saponite.

Position of carbon	Chemical shift [$\sigma \text{ ppm}^{-1}$]	
	TMPyP^{4+}	TMPyP^{4+} -saponite
methyl	49.5	49.2
meso	113.1	118.2
py(3)	133.5	138.1
py(2)	144.6	143.6
ipso	156.5	156.7

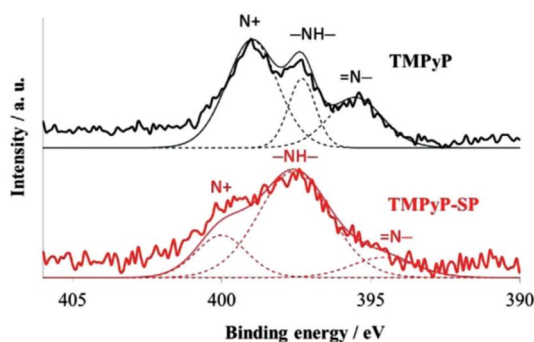
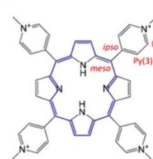


Figure 3. X-ray photoelectron spectroscopy patterns of N^+ , $-\text{NH}-$, and $=\text{N}-$ for TMPyP^{4+} (top) and TMPyP^{4+} -saponite (bottom).

図3．テトラメチルピリジニウムポルフィリンの 上) 固体NMRスペクトルと下) X線光電子分光スペクトルのサポナイトの有無による比較。

固体NMRスペクトル測定では吸着に伴いメソ置換基の電子密度が減少する様子が捉えられ、X線光電子分光測定では、テトラメチルピリジニウムポルフィリンでは、吸着に伴いメチルピリジニウム基の窒素で電子密度が減少し、ポルフィリン環のイミン部位の窒素で電子密度が増加する様子が認められた。以上のことから、テトラメチルピリジニウムポルフィリンは層状アルミノシリケート表面で電子分布を大きく変化させることを実験的に明らかにすることができた。カチオンの発生が金属イオンである場合のみならず、分子性のカチオンであっても物性が大きく変化する様子をとらえることができた。現在執筆中の論文では層状アルミノシリケート表面によってカチオン性ポルフィリンの金属配位反応の反応性が向上する効果について議論している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Miharu Eguchi, Asep Nugraha, Alan Rowan, Joe Shapter, Yusuke Yamauchi	4. 巻 1
2. 論文標題 Adsorchromism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/advs.202100539	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Miharu Eguchi	4. 巻 7
2. 論文標題 Adsorption of Water Insoluble Porphyrin to Trioctahedral Layered Aluminosilicate and Its Surface Acidity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 BCSJ	6. 最初と最後の頁 898-903
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20200066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 複合体の製造方法、及び、複合体	発明者 江口 美陽	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2020-022207	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 複合体、積層体、及び、複合体の製造方法	発明者 江口 美陽	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2020-022208	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------