

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550196

研究課題名（和文） 共有結合型層状無機/有機複合体を利用した異種色素共存固体ナノ二次元場の構築

研究課題名（英文） Construction of integrated dyes system within solid-state two-dimensional nanospace with using phyllosilicate/organic hybrids

研究代表者

藤井 和子 (FUJII KAZUKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主任研究員

研究者番号：90343871

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、層状ケイ酸塩の層間の固体ナノ二次元場に、異なる 2 種の色素が共存する異種色素共存固体ナノ二次元場の構築を達成した。異種色素の比（[Guest]/[Coum]）は、出発組成により、比較的容易に制御でき、0.004 ~ 40 mol/mol の範囲で異種色素共存固体ナノ二次元場を構築できた。ゲスト色素を 3,3'-ジエチルオキシカルボンアニン(DOC)とした異種色素共存固体ナノ二次元場では、クマリン部分の吸収位置である 320 nm で励起しても、DOC の発光が見られ、クマリン部分から DOC へのエネルギー移動が示唆された。さらに、固体ナノ二次元場における異種色素の配置について考察し、構造モデルを提案した。

研究成果の概要（英文）：Two functional dyes were integrated by intercalating guest dyes into the solid-state two-dimensional nanospace of a coumarin/phyllosilicate hybrid, wherein the coumarin moiety was anchored covalently to the phyllosilicate moiety. Ultraviolet-visible spectroscopy and X-ray diffraction analysis showed that the mole ratios of the guest dye to the coumarin moiety ([Guest]/[Coum]) ranged from 0.004 to 40 mol/mol. Fluorescence spectroscopy revealed that both the coumarin moieties and guest dyes fluoresced. Furthermore, in the case of the integrated coumarin/3,3'-diethyloxycarbocyanine (DOC) systems, the guest dye (DOC) even emitted by excitation at 320 nm due to energy transfers within the integrated coumarin/DOC systems. The extent of the energy transfers and fluorescence intensities depended on [DOC]/[Coum]. The proposed models of the arrangements of the fluorophores for the integrated dyed systems consist of the coumarin moieties located on both close to and far from the guest dyes in the same two-dimensional nanospace with the guest dyes always in close proximity to a coumarin moiety. These unique arrangements of fluorophores allow two types of fluorescence behavior for the integrated coumarin/DOC systems: (1) fluorescence resonance energy transfer (FRET) from the excited coumarin moiety located close to DOC and (2) radiative energy transfer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：エネルギー移動、有機／無機複合体、層状・層間化合物、異種色素共存系、ナノ二次元空間

1. 研究開始当初の背景

様々な機能性色素間で、エネルギー移動や光誘起電子移動反応が起こることが既に明らかにされている。これらの反応は、人工光合成の素反応になりうることから大変注目されており、実用の観点からも固体材料化が望まれていた。固体材料の特徴を活かせば、異種色素間距離を制御できるため、目的の反応のみが進む固体ナノ光化学反応場の構築も期待できる。

粘土鉱物である層状ケイ酸塩は、層間距離が数 nm の固体ナノ二次元空間を与え、さらに、比較的容易に層間に有機分子を取り込むことから、異なる機能性色素を共存させるには、適した物質である。また、環境親和性が高いため、多くの層状化合物の中でも積極的に開発されるべき物質である。しかしながら、二種類以上の色素等の機能性有機分子の層間への挿入を試みても、殆どの場合、各成分が異なる層に取り込まれる segregation と呼ばれる状態になることが報告されており^{1,2)}、研究は一旦下火になった。研究開始当初、色素間のエネルギー移動や有機基間の距離と反応の制御に強い興味が集まっていたため、再び研究が活発化し、懸濁液状態で異種の色素を層状ケイ酸塩層面に共吸着させた報告⁴⁾等がなされる様になったが、まだ報告は多くはなかった。

2. 研究の目的

本研究課題では、従来の難題であった segregation やデインターカレーションを克服し、異なる機能性色素が、固体中のナノオーダーの二次元空間に共存した異種色素共存固体ナノ二次元場の創製を目指した。

さらに、エネルギー移動が起こる異種色素共存固体ナノ二次元場を探索すること、光化学反応とナノレベルの構造の関係について知見を得ることも目的とした。

3. 研究の方法

前項に述べた目的を達成するため、以下の方法で、研究を行った。

(1) 異種色素共存固体ナノ二次元場の構築

一方の色素を共有結合で固定することで、従来の難題であったデインターカレシ

ンや segregation を克服しようとした。共有結合型層状ケイ酸塩／クマリン複合体（ホスト複合体）の層間への、第2の色素（ゲスト色素）の挿入をインターカレーション反応により試み、異種色素共存固体ナノ二次元場の構築を目指した。

ホスト複合体は、層状ケイ酸塩部分とクマリン部分が共有結合により複合化している（K. Fujii et al., *Proc. 12th Inter. Clay Conf.*, 2003）。クマリンは、比較的高いエネルギーを吸収、発光するため、ゲスト色素へのエネルギー移動等が期待できる。このため、ホスト複合体として層状ケイ酸塩／クマリン複合体を選択した。

ゲスト色素としては、キサンテン色素系、ポリメチン系（シアニン色素等）、クマリン誘導体等のレーザー色素を用いた。

インターカレーション反応後に得られた試料（異種色素共存固体ナノ二次元場）は、可視・紫外分光法 (UV-Vis)、X 線回折 (XRD) 等により評価した。

(2) 色素濃度の範囲

異種色素共存固体ナノ二次元場が構築される異種色素の組み合わせと、異種色素の割合の範囲を明らかにするため、ゲスト色素の種類と出発組成における濃度を変えてインターカレーション反応を試みた。ゲスト色素のホスト複合体に対する比(x)は、0.010 ~ 100 mmol/100g とした。

(3) 固体ナノ二次元場における色素の配向

異種色素共存固体ナノ二次元場を XRD、蛍光分光法等により評価し、二次元場における色素の配向について考察した。

(4) 蛍光発光特性評価

異種色素共存固体ナノ二次元場を蛍光分光法で評価した。さらに、比較試料の結果と比較した。

(5) ナノレベルの構造と蛍光発光特性

XRD や色素濃度等の実験結果に基づき、固体ナノ二次元場における色素の配置モデルを提案し、蛍光発光特性との関係を考察した。

4. 研究成果

(1) 異種色素共存固体ナノ二次元場の構築

インターカレーション反応前のゲスト色素溶液では、ゲスト色素の強い吸収が見られるが、インターカレーション反応後の上澄み液では、ゲスト色素の吸収は非常に弱い (図 1)。インターカレーション反応により得られた試料 (異種色素共存固体ナノ二次元場) の吸収スペクトルでは、320 nm 付近のブロードなクマリンの吸収だけでなく、ゲスト色素の吸収も見られる (図 2)。これらの結果

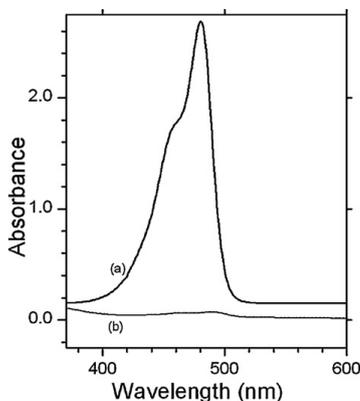


図 1. UV-Vis. スペクトル (a)インターカレーション反応前のゲスト色素溶液 (b)インターカレーション反応後の上澄み液

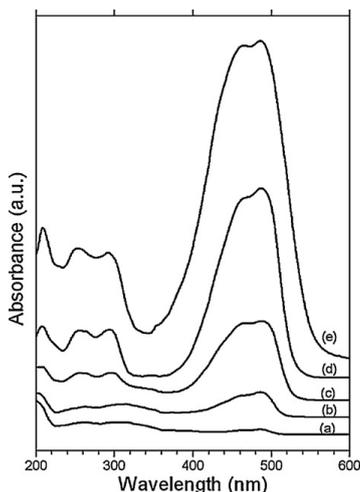


図 2. 異種色素共存固体ナノ二次元場の UV-Vis. スペクトル

$x = 0.010$ (a), 0.10 (b), 1.0 (c), 10 (d), 100 (e)
 x は、出発組成における、ゲスト色素とホスト複合体の比 (mmol/100g)

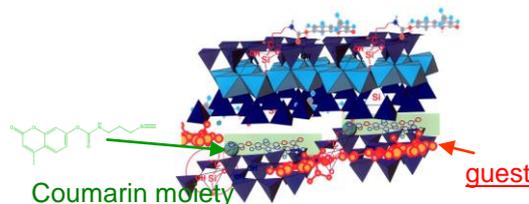


図 3. 異種色素共存固体ナノ二次元場の模式図

から、インターカレーション反応により得られた試料 (異種色素共存固体ナノ二次元場) には、ゲスト色素が含まれていると考えられる。

また、インターカレーション反応後に得られた試料 (異種色素共存固体ナノ二次元場) は、ホスト複合体と比較して、面間隔が広いことが、XRD の結果から示された。ゲスト色素が、ホスト複合体の層間に取り込まれ、固体中の二次元場で、クマリンとゲスト色素の共存が達成されたと考えられる (図 3)。ホスト複合体中では、クマリン部分が共有結合で基質に強固に固定されているため、従来、難題であった segregation やデインターカレーションが、克服出来たと考えられる

以上の様に、ゲスト色素のホスト複合体の層間へのインターカレーション反応により、異種色素共存固体ナノ二次元場が構築できる事が示された。

(2) 色素濃度の範囲

出発組成におけるゲスト色素濃度の増大に伴い、構築された異種色素共存固体ナノ二次元場のゲスト色素濃度も増大した。異種色素共存固体ナノ二次元場の [ゲスト色素] / [クマリン] 比は、出発組成により比較的容易に制御できる事が示された。ゲスト色素に、ポリメチン系色素である 3,3'-ジエチルオキシカルボシアニン (DOC) を用い、出発組成

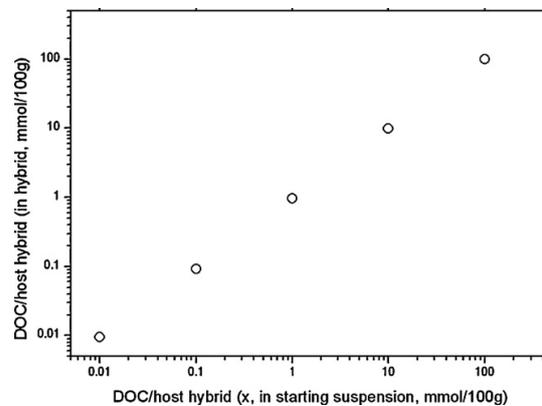


図 4. 異種色素共存固体ナノ二次元場における DOC (ゲスト色素) の濃度 (縦軸) と出発組成 (横軸) の関係

における DOC のホスト複合体に対する比(x)を、0.010~100 mmol/100g として行った実験の結果を図4に示す。ゲスト色素の取り込み量は、ホスト複合体のカチオン交換容量を超え、ゲスト色素とホスト複合体の比が、0.01~100 mmol/100g という非常に広い範囲で、異種色素共存固体ナノ二次元場が構築された。色素の比に換算すると、[DOC]/[クマリン]が0.004~40 mol/mol である。

ゲスト色素の層間への取り込みの機構は、陽イオン交換だけではないと考えられる。クマリン部分との疎水的な相互作用等が関与している可能性も考えられる。

(3) 固体ナノ二次元場における色素の配向

XRDの結果から、xを100として得られた共存系については、層状ケイ酸塩の層間隔は、1.9 nm であることが示された。ケイ酸塩層(無機部分)の厚みは0.95 nm (S. W. Bailey, *Hydrous Phyllosilicates*, 1988)と考えられるので、固体ナノ二次元場の高さは、0.95 nm と考えられる。図5に示すように、DOCの厚みは0.3 nm、幅は0.8 nm と見積もれるので、DOCは、図6(b)の様に環をケイ酸塩層に対して垂直に立てて、層間に入る事も可能ではあるが、図6(c)の様に、環をケイ酸塩層に対して平行に寝かし、3分子重ねたモデルの方

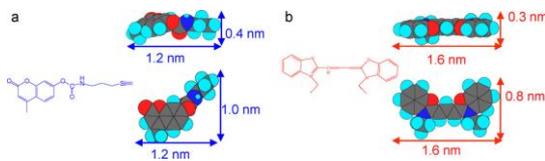


図5. (a)クマリン部分 (b)DOCの模式図

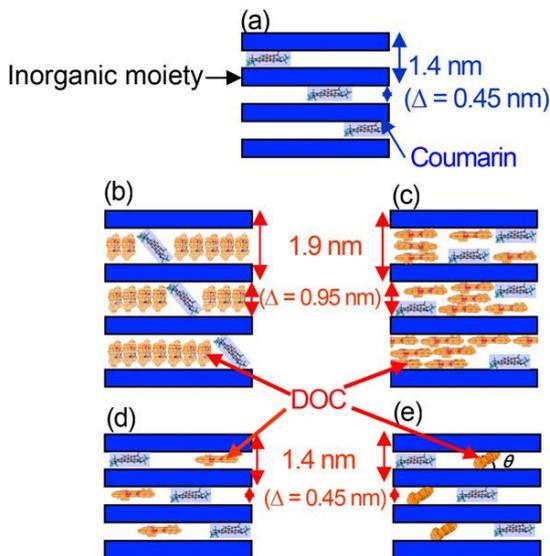


図6. (a)ホスト複合体および(b~e)異種色素共存系(b及びc) $x = 100$ 、(d及びe) $x \leq 10$ の模式図

が、実験値と良く合う。

xを0.010~10として得られた共存系では、同様に、固体ナノ二次元場の高さは、0.45 nm と見積もれるので、DOCは、図6(d)に示す様に、環をケイ酸塩層に対して平行に寝かして、存在していると考えられる。

(4) 蛍光発光特性評価

いずれの異種色素共存固体ナノ二次元場も、クマリン、ゲスト色素ともに、発光する事が示された。

クマリン/DOC共存系では、図7に示す様に、クマリンの吸収位置である320 nmで励起すると、クマリンの発光だけではなく、DOCの発光も見られた。比較試料として、クマリンを含まない、層状ケイ酸塩/DOC複合体の蛍光発光スペクトルを測定したところ、DOCの吸収位置である490 nm付近で励起すると、DOCの発光が見られたが、320 nmで、励起しても、DOCの発光は非常に弱く、ノイズとの分離が困難であった。

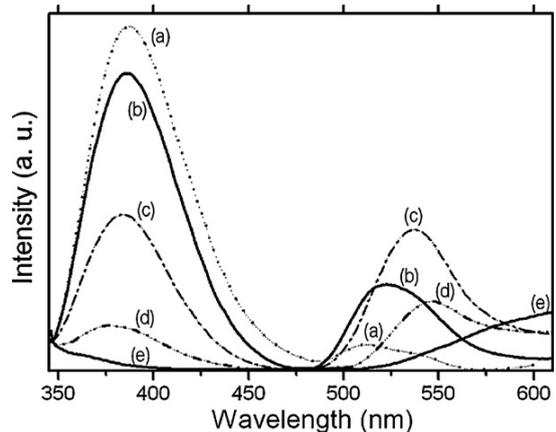


図7. クマリン/DOC共存固体ナノ二次元場の蛍光発光特性(励起波長; 320 nm) $x = 0.010$ (a), 0.10 (b), 1.0 (c), 10 (d),

また、DOCの吸収とホスト複合体におけるクマリン部分の発光は、重なる。さらに、図7に示す様に、DOC濃度が増大するのに伴い、DOCの発光が強くなるだけでなく、クマリンの発光は弱くなっている。

以上の結果から、クマリンからDOCへのエネルギー移動が起こっているのではないかと考えられる。

(5) ナノレベルの構造と蛍光発光特性

本課題の異種色素共存固体ナノ二次元場では、クマリン部分が、共有結合で無機部分に強固に固定されているため、固体ナノ二次元場における色素の配置を、色素の濃度から算出される平均異種色素間距離(S. Takagi,

et al., *Res. Chem. Intermed.*, 2007 等)で論ずる事はできない。

図 8 (a)に、ホスト複合体の層間の固体ナノ二次元場におけるクマリン部分の配置のモデルを示す。クマリン部分と無機部分が共有結合するため、無機部分の一部で、Si-O-Si 架橋が形成されない。このため、クマリン部分の局在は不可能であるから、クマリン部分は、平均的に分布していると考えられ、クマリン部分間の距離は、クマリン部分の濃度から算出される平均クマリン間距離で記述できる。

このようなホスト複合体の層間の固体ナノ二次元場に取り込まれたゲスト色素は、クマリン部分から 3 nm 以内に位置する (図 8 (b))。しかし、クマリン部分の多くは、ゲスト色素から離れており、15 nm 以上離れているクマリンもある。図 8~10 にゲスト色素が DOC の系について、色素の配置モデルを示す。ゲスト色素の配置がランダムであると仮定すると、ゲスト色素の濃度が増大するのに伴い、図 8 (c) の様に、ゲスト色素までの距離が短いクマリン部分が増える。ゲスト色素濃度が高い ($x = 10$, $[\text{DOC}]/[\text{クマリン}] = 4$) 異種色素共存固体ナノ二次元場についても、ゲスト色素の配置がランダムであると仮定すれば、図 9 に示す配置モデル I を示す事も出来

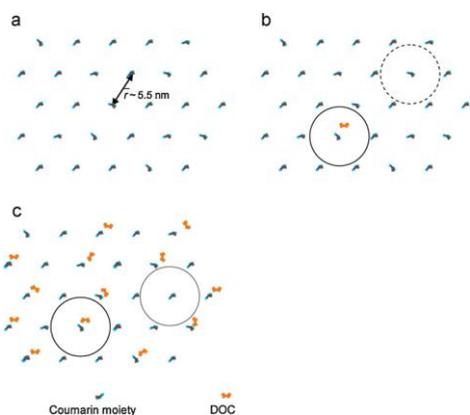


図 8. 色素の配置モデル

(b) ホスト複合体におけるクマリン部分の配置モデル

(b 及び c) 異種色素共存系の色素の配置モデル I

$x = 0.010$ (a), 0.10 (b), 1.0 (c), 10 (d), 100 (e)

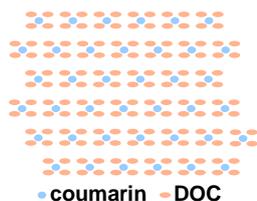


図 9. 異種色素共存系 ($x = 10$) の色素の配置モデル I

る。しかし、ゲスト色素間の距離が短くなるため、ゲスト色素がクラスターを形成する可能性も考慮しなければならない。図 10 に示す配置モデル II が、クラスターが形成された場合の一例として提案できる。

異種色素共存固体ナノ二次元場 ($x \leq 1.0$) については、配置モデル I が、全ての実験結果と矛盾がない。

クマリン/DOC 共存固体ナノ二次元場のフェルスター距離は、4.2 nm と算出される。蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) は、ドナーとアクセプター間の距離 (D-A 距離) に依存する。フェルスター距離とは、FRET 速度と、ドナーの発光減衰速度が等しくなる D-A 距離である。参考のため、図 8 (b) 及び (c) に、半径がフェルスター距離である円を施した。色素の配置が、配置モデル I の様である時、全ての DOC (アクセプター) は、ドナーからフェルスター距離以内にあり、ほぼ全てのアクセプターが、FRET に関与する。しかし、ドナーに関しては、FRET に関与するのは、一部でしかない。FRET に関与しないドナーからの発光の一部は、アクセプターが再吸収すると考えられる。

本課題の異種色素共存固体ナノ二次元場では、同一の固体ナノ二次元場において、FRET と再吸収の両方が起こる事が、実験結果から示唆されており、この実験結果とも配置モデル I は、矛盾がない。

異種色素共存固体ナノ二次元場 ($x = 10$) に関しては、ナノレベルの構造が配置モデル I (図 9) の通りである時、ほぼ全ての励起されたクマリン部分 (ドナー) が、励起エネルギーをドナーに受け渡すはずである。しかしながら、図 7 (d) に示す様に、ドナーからの発光も認められ、配置モデル I (図 9) は、ゲスト色素濃度が高い ($x = 10$) 異種色素共存固体ナノ二次元場については、実験事実と矛盾する。異種色素共存固体ナノ二次元場 ($x = 10$) では、ゲスト色素がクラスターを形成すると考えられる。

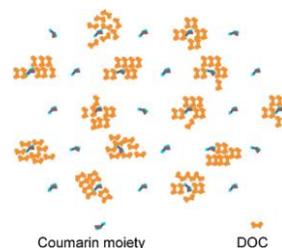


図 10. 異種色素共存系 ($x = 10$) の色素の配置モデル II

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

- ① Kazuko Fujii, Takashi Kuroda, Kazuaki Sakoda, Nobuo Iyi, “Fluorescence resonance energy transfer and arrangements of fluorophores in integrated coumarin/cyanine systems within solid-state two-dimensional nanospace”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 225[1] (2011)125-134、査読有
- ② Tsuyoshi Michinobu, Satoshi Shinoda, Takashi Nakanishi, Jonathan P. Hill, Kazuko Fujii, Tomoko N. Player, Hiroshi Tsukube, and Katsuhiko Ariga, “Langmuir Monolayer of Cholesterol-Armed Cyclen Complex That Can Control Enantioselectivity of Amino Acid Recognition by Surface Pressure”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 4895-4900 (2011)、査読有
- ③ T. Kuroda, K. Fujii, K. Sakoda, “Ultrafast Energy Transfer in a Multichromophoric Layered Silicate”, *J. Phys. Chem. C.*, **114**, 983-989 (2010)、査読有
- ④ K. Fujii, N. Iyi, H. Hashizume, S. Shimomura, T. Ando, “Preparation of integrated coumarin/cyanine systems within and interlayer of phyllosilicate and fluorescence resonance energy transfer”, *Chem. Mater.*, 21(7), 1179-1181 (2009)、査読有

[学会発表] (計 5 件他)

- ① 藤井 和子、橋爪 秀夫、有賀 克彦、安藤 寿浩、” 層状ケイ酸塩の有機誘導体を用いた層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム/エタノールアミン複合体の合成”、日本化学会第 92 春季年会 (2012/3/25)、(神奈川県)
- ② 藤井 和子、橋爪 秀夫、安藤 寿浩、”共有結合型層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体とアミン類の反応”、第 55 回粘土科学討論会 (2011/9/15)、(鹿児島県)
- ③ 藤井 和子、黒田 隆、”クマリン/シアニン共存系の構築と発光特性” 第 8 回
- アロフェン・イモゴライト研究会 (2010/8/25)、東京 (依頼講演)
- ④ 藤井 和子、”共有結合型層状無機/有機複合体を利用した異種色素共存固体ナノ二次元場の構築と発光特性” /低次元無機-有機複合系の光化学講演会 第3回研究講演会 (2010/7/9)、東京 (依頼講演)
- ⑤ 藤井 和子、林 繁信、井伊 伸夫、”PHYLLOSILICATE/ORGANIC HYBRIDS WITH COVALENT BONDS BETWEEN INORGANIC AND ORGANIC MOIETIES: VERIFICATION OF STRUCTURES AND PREPARATION OF HETEROGENEOUS SYSTEMS WITH LUMINESCENCE”、14th International Clay Conference Italy 2009 (2009.6.14/16)、Italy

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 和子 (FUJII KAZUKO)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主任研究員
研究者番号：90343871

(2) 研究分担者

橋爪 秀夫 (HASHIZUME HIDEO)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主任研究員
研究者番号：70343861

(3) 連携研究者

井伊 伸夫 (IYI NOBUO)
独立行政法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・主席研究員
研究者番号：50232851

下村 周一 (SHIMOMURA SHUICHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員
研究者番号：60343860

林 繁信 (HAYASHI SHIGENOBU)
産業技術総合研究所・主任研究院
研究者番号：00344185

笹井 亮 (SASI RYO)
島根大学・准教授
研究者番号：60314051