

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510116

研究課題名(和文)粘土鉱物表面に吸着した有機色素の光分解反応

研究課題名(英文) Photodegradation of Organic Dyes Adsorbed on the Surface of a Clay Mineral

研究代表者

谷 誠治 (Tani, Seiji)

山口大学・理工学研究科・講師

研究者番号：60197514

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：粘土鉱物(合成サポナイト)による有機色素の光退色機構を解明するために、異なる骨格を有するいくつかの有機色素の光照射実験を行った。また、計算化学的手法により、合成サポナイトの電子構造、粘土鉱物表面に吸着した有機色素の動的挙動、水和した有機色素-粘土複合体の電子構造、および有機色素の光化学を調査した。これらの結果は、高い陽イオン交換能を有する粘土鉱物の二次元表面から光励起したローダミンBやスチルバゾリウム誘導体への電子移動が起こり、その後、分解反応や光異性化反応が生じることを示唆した。本研究において、耐光性に優れた新規な光機能性有機-粘土コンポジット材料を開発する上で有用な指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：To clarify the photodegradation of cationic organic dyes adsorbed on the surface of a clay mineral, synthetic saponite, some organic dyes with different skeletal structures were exposed to the visible light from fluorescent lamps in the absence and presence of saponite. The electronic structures of 2:1 layer clay minerals and organic dye-clay hybrids in water clusters, dynamics of organic dyes adsorbed on the surface of clay minerals, and photochemistry of organic dyes were examined by computational chemistry, quantum chemical and molecular dynamics calculations. The results suggested that the electron transfer takes place from clay minerals with a high value of cation exchange capacity to photo-excited organic dye molecules, and is followed by photodegradation or photoisomerization. In this study, useful guide lines were obtained for the development of new photo-functional organic-clay composites with high light stability.

研究分野：ナノ構造科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ反応場

キーワード：粘土鉱物 同形置換 電子構造 光分解 光異性化反応

### 1. 研究開始当初の背景

固体色素レーザー、光学スイッチ、光学センサーなどの応用に向けて、有機-無機コンポジット材料が大きな注目を浴びている。極めて平滑な二次元表面を提供する粘土鉱物、なかでも、陽イオン交換能を有する粘土鉱物を低次元無機ホスト材料として用いた場合、カチオン性有機色素が粘土鉱物表面にある陽イオンとイオン交換反応を起こし、有機色素が粘土鉱物表面に吸着する現象（以下、複合化という）を利用して、有機色素の配列を比較的容易に制御できるとされている。

最近我々は、鉄イオンを含まず光触媒としての活性に乏しいと考えられている粘土鉱物（合成サポナイト）との複合化により有機色素の光分解が促進されること、さらに、その光分解において粘土鉱物に触媒としての効果があることを見出した。このことは、有機色素を粘土鉱物などの低次元無機ホスト材料と複合化させても、ゲスト分子である有機色素の光学的安定性が常に向上できるとは限らないことを示している。さらに、最近、有機色素が粘土鉱物表面に均一に複合化されず、クラスターとして不均一に分布する例も報告されており、粘土鉱物表面への有機色素の吸着挙動も今後解明されるべき課題の一つである。

一方、コンピュータ性能およびソフトウェア技術の飛躍的な向上にともなって、2:1 型層状ケイ酸塩粘土鉱物の電子構造計算が可能となり、パイロフィライト（層電荷 0）、モンモリロナイト（層電荷-2）、および、パーミキュライト（層電荷-2）の Mulliken ポピュレーション解析が行われている。したがって、粘土層全体の電子構造を解析し、粘土鉱物の表面特性を理解することで、新しい機能をもった有機色素等を複合化したコンポジット材料を創成できる。また、数百～数千個の原子を含んだ系を計算化学的手法（モンテカルロ法や分子動力学法）により計算し、系のエネルギーや原子分子の動力学の解析が可能であるが、粘土鉱物の周囲に存在する水分子や交換性陽イオンのダイナミックスの解明も未だ不十分である。

このような背景の下、粘土鉱物表面における有機色素の吸着挙動のみならず、化学組成の違いに起因する粘土鉱物の電子構造とその物性の解明が強く要請されている。

### 2. 研究の目的

耐光性に優れた光機能性有機-粘土コンポジット材料の新たな設計指針を得るために、実験及び計算化学的手法により、単層剥離した粘土鉱物表面への有機色素の吸着挙動、有機色素-粘土複合体の電子構造、および、粘土鉱物による有機色素の光分解機構を解明する。

### 3. 研究の方法

#### 実験

光照射により分解/退色が促進する有機色素に共通する化学構造因子に関する知見を得るために、単層剥離したスメクタイト系粘土鉱物である合成サポナイト（陽イオン交換容量(CEC): 100 meq./100g) 存在下および非存在下において、種々の骨格を有する有機色素水溶液に蛍光灯の光を照射し、その吸収スペクトルの光照射時間依存性を調査した。

#### 計算化学

本研究課題の主な目的は、量子化学計算および分子動力学計算により、(1) 合成サポナイトの電子構造、(2) 粘土鉱物表面に吸着した有機色素の動的挙動、(3) 水和した有機色素-粘土複合体の電子構造、および(4) 有機色素の光化学を調査することである。

#### (1) 合成サポナイトの電子構造

光触媒能を有することが期待される合成サポナイトは電気的に中性なタルク（理想的な化学組成： $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ）の Si-O 四面体シート中の  $Si^{4+}$  が  $Al^{3+}$  に同形置換したものである点に着目した。

単層の合成サポナイトとして、二次元の周期境界条件（Periodic Boundary Condition, PBC）を適用した PBC モデルと 8 つ以上のユニットセルを二次元（a 軸および b 軸方向）に並べたスーパーセルに基づいた粒子モデルをそれぞれ構築し、主に密度汎関数理論（Density Functional Theory, DFT）計算と半経験的量子化学計算により、単層タルクの電子構造に及ぼす単位体積当りの同形置換数すなわち理論 CEC 値の影響を系統的に調べた。なお、粒子モデルでは、四面体シートの端は酸素原子とケイ素原子の原子価を満たすように、水素原子あるいはヒドロキシ基を付加した。

#### (2) 粘土鉱物表面に吸着した有機色素の動的挙動

単層剥離した粘土鉱物として、周期境界条件を使用しない粒子モデルを使用し、分子動力学（Molecular Dynamics, MD）計算により調査した。分子力場には、 $Si^{4+}$ 、 $Mg^{2+}$  および  $Al^{3+}$  などのパラメータがそろっている拡張可能な系統的力場（extensive systematic force field, ESFF）を使用した。非結合エネルギーの計算には、カットオフすることなく、計算効率のよいアルゴリズムを採用した Cell Multipole 法を使用した。温度 298 K における 1 ns の MD 計算を行った後、さらに 100 ps ごとに 20 個の構造をサンプリングした。

#### (3) 水和した有機色素-粘土複合体の電子構造

有機色素-粘土複合体の水和クラスター構造は以下の手順にしたがって構築した。まず、有機色素と複合化した粘土鉱物の粒子モデ

ルの表面から 14.0~15.0 以内に水分子を配置させた水和クラスターを初期構造とした。次に、粘土粒子の構造は端のヒドロキシ基と内部の水素原子を除いて固定したまま、温度 150 K における 200 ps の MD 計算を行った後、さらに 100 ps ごとに 20 個の構造をサンプリングした。得られた水和クラスター構造のうちポテンシャルエネルギーの最も低い構造を取り出し、構造は固定したままさらに、PM6 または PM7 ハミルトニアンを用いた MOZYME 法による半経験的分子軌道計算により、全エネルギー、原子電荷分布および双極子モーメントを算出した。PM6 および PM7 計算には MOPAC2012 を使用した。

#### (4) 有機色素の光化学

DFT 計算 (B3LYP/6-31+G(d,p)) により、スチルバゾリウム誘導体の異性化反応の活性化エネルギーを見積もった。

### 4. 研究成果

#### 実験

アニオン性あるいは中性有機色素はアニオン性合成サポナイトには吸着しないため、光退色の促進は見られない。一方、カチオン性有機色素は複合化により、合成サポナイト表面に吸着し、*N*-アルキル基を有する色素では照射により退色が促進される例がある。ローダミン B やスチルバゾリウム誘導体 (*E*)-4-[4-(dimethylamino)-styryl]-1-methylpyridinium iodide) はその典型的な例である。しかしながら、前者は *N*-脱エチル化反応が起こるのに対して、後者は光異性化反応 (図 1) を起こすことが明らかとなった。

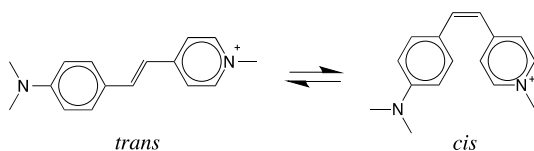


図 1 スチルバゾリウム誘導体の光異性化反応

#### 計算化学

##### (1) 合成サポナイトの電子構造

粘土鉱物の PBC および粒子モデルはともに、理論 CEC 値が増加するにしたがって、最高被占結晶軌道 HOCO (または最高被占分子軌道 HOMO) のエネルギー順位が線形的に上昇することが明らかとなった。これは、合成サポナイトの CEC 値が大きくなるとともに、粘土表面に接近した分子に電子を供与する能力が高くなることを示唆している。また、粘土鉱物の原子電荷分布より、1 カ所の同形置換 (Si<sup>4+</sup> Al<sup>3+</sup>) により粘土層に蓄積される陰電荷の約半分が置換サイト (Al<sup>3+</sup>) での陽電荷の減少に使われ、残りの半分は 4 面体シート全体に非局在化していることがわかった。

PM6 ハミルトニアン (半経験的量子化学計

算) による原子電荷分布は DFT 計算の結果とは矛盾することが明らかとなった。粘土鉱物系の半経験的分子軌道計算ではより精度の高いパラメータである PM7 ハミルトニアンを使用する必要がある。

##### (2) 粘土鉱物表面に吸着した有機色素の動的挙動

粘土鉱物として、60 個のユニットセルを二次元に並べたスーパーセルから構築した粘土粒子モデルを使用した。ローダミン B はそのキサンテン環と粘土表面が平行な状態で吸着し、さらに酸素原子がアニオンサイト付近にある水素原子の近くに存在する頻度が高い (図 2) こと、一方、スチルバゾリウム誘導体も粘土表面に対して分子平面を平行にして吸着するが、アニオンサイト付近に存在する頻度は他の位置に存在する頻度と同程度であることが明らかとなった。すなわち、静電的引力相互作用により粘土表面上でカチオン性色素が占有する特定のサイトは存在しないことを示唆している。カチオン性有機色素のこのような動的挙動は、DFT 計算によって得られた原子電荷分布からも予想される結果であり、MD 計算の結果と矛盾しない。

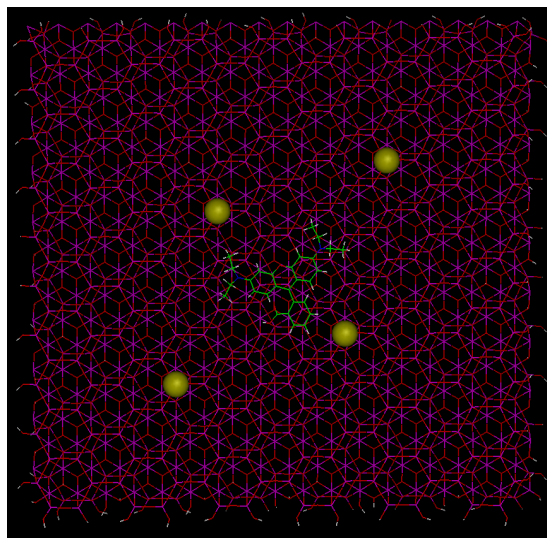


図 2 ローダミン B -粘土系の MD 計算で得られたスナップショット：粘土粒子の理論 CEC 値は 9 meq./100 g, 黄色の空間充填原子は Al<sup>3+</sup>イオン。

##### (3) 水和した有機色素-粘土複合体の電子構造

粘土鉱物として、15 個のユニットセルを二次元に並べたスーパーセルから粘土粒子モデルを構築し、有機色素-粘土複合体の周囲には 2700 個以上の水分子を配置した。MD 計算過程でサンプリングした構造の中でポテンシャルエネルギーの最も低かった構造のスナップショットを図 3 に示す。この構造を用いて、PM7 計算により、系全体、粘土粒子、有機色素および水和殻の双極子モーメントおよび原子電荷分布を算出した。

水和殻の双極子モーメントは大きく、粘土表面付近の水和水が部分的にも規則的に配向していることを示している。また、層電荷が0と-1の粘土粒子を含む系の結果によると、有機色素の電荷は孤立した色素の電荷とほぼ同じであったが、水和殻から粘土粒子への電子移動(0.85~0.9 e<sup>-</sup>)が確認された。すなわち、粘土粒子とバルク水との間に電荷移動相互作用が生じており、光励起した有機色素への粘土鉱物の電子供与性能を高める効果があることを示唆している。

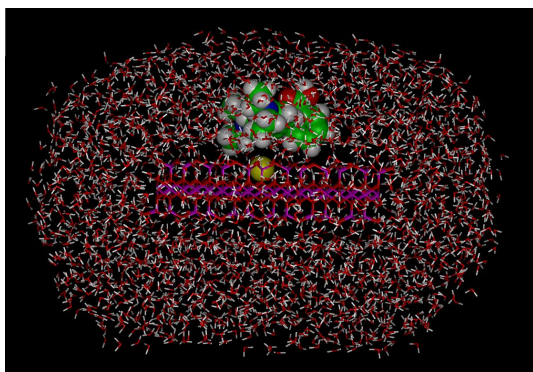


図3 水和したローダミンB-粘土系のMD計算で得られたスナップショット：粘土粒子の理論CEC値は9 meq./100 g, 黄色の空間充填原子はAl<sup>3+</sup>イオン。

#### (4) 有機色素の光化学

スチルバゾリウム誘導体は、合成サポナイト存在下で光異性化反応を起こすこと、また、合成サポナイトは水和水との電荷移動相互作用によりその電子供与性能がさらに高くなっていることから、粘土粒子から光励起したスチルバゾリウム誘導体に電子移動が生じていることが示唆される。そこで、DFT計算(B3LYP/6-31+G(d,p))により基底状態と還元されたスチルバゾリウム誘導体の異性化反応に対する活性化エネルギーを見積もったところ、基底状態に対して還元体では活性化エネルギーが10%程度低下した。この結果は、合成サポナイトから光励起したスチルバゾリウム誘導体に電子が供与されたことにより光異性化が促進されるという仮説と矛盾しない。

#### 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 2 件)

Yasutaka Suzuki, Kota Yamamoto, Kensuke Mikata, Yukihiro Nishioka, Seiji Tani, and Jun Kawamata, "The Size Control of Nano-Cluster Formed on an Inorganic Nanosheet/Cationic Organic Molecule Hybrid Langmuir-Blodgett Film", *J. Nanosci. & Nanotechnol.*, 査読有, **14**, 2013, 2895-2900

Yasutaka Suzuki, Yuta Tenma, Yukihiro Nishioka, Makoto Tominaga, Seiji Tani, and Jun Kawamata, "Third Order Nonlinear Optical Properties of a J-aggregated Cyanine Dye Intercalated in Saponite", *Clay Science*, 査読有, **17**, 2013, 41-45

[学会発表](計 19 件)

Shuhei Mochida, Yasutaka Suzuki, Seiji Tani, and Jun Kawamata, "Enhanced fluorescent quantum efficiencies of acetylene derivatives intercalated in clay minerals", International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013年9月29日, 東北大学(仙台市)

持田修平, 杉原寛之, 鈴木康孝, 谷誠治, 川俣純, "スメクタイトとキラルなルテニウム錯体からなるハイブリッド膜の光第二高調波発生円偏光二色性応答", 第57回粘土科学討論会, 2013年9月4日, 高知市文化プラザかるぼーと(高知市)

富永亮, 早田保奈美, 鈴木康孝, 谷誠治, 綱島亮, 川俣純, "スメクタイトと光機能性色素からなるハイブリッド膜の光散乱", 第57回粘土科学討論会, 2013年9月4日, 高知市文化プラザかるぼーと(高知市)

鈴木康孝, 持田修平, 谷誠治, 川俣純, 吉竹理, 久保和也, 中村貴義, "粘土鉱物に取り込まれたアセチレン化合物の分子振動", 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学(草津市)

富永亮, 西岡幸泰, 鈴木康孝, 谷誠治, 川俣純, "粘土層間に取り込まれたビフェニル誘導体の有機溶媒による電子的性質のスイッチング", 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学(草津市)

杉原寛之, 鈴木康孝, 谷誠治, 川俣純, "耐光性に優れた粘土鉱物-有機色素ハイブリッドの設計", 第2回CSJ化学フェスタ2012, 2012年10月17日, 東京工業大学(東京都)

持田修平, 西岡幸泰, 鈴木康孝, 谷誠治, 川俣純, "粘土層間に取り込まれたアセチレン誘導体の蛍光特性", 第2回CSJ化学フェスタ2012, 2012年10月17日, 東京工業大学(東京都)

富永亮, 西岡幸泰, 鈴木康孝, 谷誠治, 川俣純, "粘土層間に取り込まれた有機分子に作用する一軸性圧力への層間水の効果", 第2回CSJ化学フェスタ2012, 2012年10月17日, 東京工業大学(東京都)

Seiji Tani, Hiroyuki Sugihara, Makoto Tominaga, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, "Electronic Structure of Smectite Clay Minerals by Quantum Chemical Calculations with Periodic Boundary Condition", The 2nd Asian Clay Conference, 2012年9月7日, Seoul, South Korea.

Hideyuki Matsuo, Shuhei Mochida, Yukihiro Nishioka, Yasutaka Suzuki, Seiji

Tani, Jun Kawamata, “ Spectro- scopic Properties of a Solvatochromic Dye on a Clay Surface ”, The 2nd Asian Clay Conference, 2012年9月7日, Seoul, South Korea.

Makoto Tominaga, Yukihiro Nishioka, Yasutaka Suzuki, Seiji Tani, Jun Kawamata, “ High-Pressure Field Applied to a Biphenyl Derivative Intercalated into an Interlayer Space of Clay Minerals, The 2nd Asian Clay Conference, 2012年9月7日, Seoul, South Korea.

西岡幸泰, 天満悠太, 富永亮, 谷誠治, 鈴木康孝, 川俣純, “ 粘土層間に取り込まれたカチオン性有機分子に作用する圧力場の制御 ”, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月27日, 慶応義塾大学(横浜市)

西岡幸泰, 松尾英明, 天満悠太, 谷誠治, 鈴木康孝, 川俣純, “ 粘土層間におけるピエゾクロミック化合物の分光学的性質 ”, 第55回粘土科学討論会, 2011年9月15日, 鹿児島大(鹿児島市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷 誠治(TANISEIJI)

山口大学・大学院理工学研究科・講師  
研究者番号:60197514

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし