

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2014～2016
 課題番号：26420687
 研究課題名(和文) 共有結合型層状無機/有機複合体の層間での構造制御された光化学ナノ反応場の構築

研究課題名(英文) Construction of photoreaction systems with designed structure within interlayer space of layered inorganic-organic monolith

研究代表者
 藤井 和子 (Fujii, Kazuko)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：90343871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、固体中のナノオーダーの二次元空間に、光化学反応基質(色素等)を共存させることにより、光誘起電子移動反応やエネルギー移動反応が起こる光化学ナノ反応場を構築し、さらに、光化学反応の高度制御を可能にすることである。このため、光化学反応基質間の距離や配向、割合等のナノオーダーでの構造制御にも挑んだ。

目的達成のため、新しい手法による異種基質共存系の構築、新規前駆複合体の創成、新規光化学ナノ反応場の構築を試みた。その結果、光に応答する新規ナノ二次元空間の構築を達成した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to prepare novel photoreaction systems within solid-state two-dimensional nanospace. To achieve the aim, we have attempted to develop novel preparation methods for integrated systems. Two different kinds of chemical species coexisted within the same two-dimensional nanospace in the integrated systems. Indeed we had succeeded the construction of the integrated systems, the novel methods were needed to achieve the aim of this study. After this study we have developed the novel methods to prepared the integrated systems. Especially, we have achieved coexistence alkanolamine and alkylammonium group within the same two-dimensional nanospace. They had reported that the coexistence was difficult. Next, we have developed novel host layered inorganic-organic monolith. Finally we have achieved to prepare novel photoreaction systems.

研究分野：材料化学

キーワード：無機-有機複合体 光化学反応 固体ナノ二次元空間 有機誘導体

1. 研究開始当初の背景

光誘起電子移動反応やエネルギー移動反応は、人工光合成の素反応となり得るため、過去数十年に渡って精力的な研究が行われてきた。しかしながら、その多くは有機溶媒系での研究であり、近年、これらの光化学反応系の固体系での構築が、実用の観点からも望まれている。例えば、最近、層状ケイ酸塩を利用し、懸濁液中で、光化学反応を起こしうる色素や有機錯体等の光化学反応基質を層状ケイ酸塩層表面に共吸着させた研究等が報告されている。

層状ケイ酸塩の層間は、比較的容易に広がり(約1~4 nm)、ゲストを挿入できる。光化学ナノ反応場の構築に適した、非常に魅力的なナノ二次元空間である。しかし、複数種の光化学反応基質を同一の層間に挿入しようとしても、デインターカレーションや、各成分が異なる層に取り込まれてしまう segregation が起こり、光化学反応基質の共存を達成できない場合も多い。

申請者らは、既に、一方の光化学反応基質を層表面に共有結合で強固に固定することにより、従来の問題点であるデインターカレーションや segregation の克服に挑んだ。その結果、層状ケイ酸塩の層間のナノ二次元空間に、異なる種類の色素が共存した異種色素共存ナノ二次元場の創製に、世界に先駆けて、成功した。さらに、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)が固体中で起こる光化学ナノ反応場の創製に成功した。また、異種色素間距離とFRETの効率の制御方法を見出した。

エネルギー問題の解決は、人類の存続に不可欠かつ、特に我が国に於いては、喫緊の課題であり、人工光合成系の開発にも資する可能性のある本研究の波及効果は小さくはなく、本研究が必要であると思われた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、固体中のナノオーダーの二次元空間に、光化学反応基質(色素等)を共存させることにより、光誘起電子移動反応やエネルギー移動反応が起こる光化学ナノ反応場を構築し、さらに、光化学反応の高度制御を可能にすることである。このため、光化学反応基質間の距離や配向、割合等のナノオーダーでの構造制御にも挑む。

具体的には、層状ケイ酸塩等の層状無機化合物と光化学反応基質が共有結合した共有結合型層状無機化合物/光化学反応基質複合体(前駆複合体と呼ぶ)を構築し、次に、第二の光化学反応基質(ゲスト基質と呼ぶ)を固定することで、異種の光化学反応基質が共存し、光化学反応が起こる光化学ナノ反応場を創製する。

3. 研究の方法

(1) 異種基質共存系の新規構築方法の開発
モデル前駆複合体を用いて、新しい手法に

よる異種基質共存系の構築を試みた。モデル前駆複合体として、共有結合型層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体を用い、モデル前駆複合体の層表面と各種化合物(ゲスト基質)との親和性や反応性を調べた。

(2) 新規前駆複合体の創成

ワンポット合成法を駆使して、新規前駆複合体の創製を試みた。さらに、新規前駆複合体の合成が可能な範囲、すなわち、光化学反応基質の種類、割合を検討した。

創成された新規前駆複合体は、元素分析、赤外分析、X線回折、固体高分解能核磁気共鳴(NMR)等で評価した。

(3) 光化学ナノ反応場の構築と評価

創成したモデル前駆複合体を用いて、固体中のナノオーダーの二次元空間に異なる種類の基質が共存した新規ナノ二次元空間の構築を中心に研究を行った。

また、光化学反応評価装置を本研究で導入し、本研究で構築した異種基質共存系の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 異種基質共存系の新規構築方法の開発

モデル前駆複合体の層表面には、アルキルアンモニウム基が共有結合で固定されており、さらに、シラノール基も存在するが、このような特異な構造を持つ前駆複合体を用いることで、固体中のナノオーダーの二次元空間での様々なゲスト基質とアルキルアンモニウム基の共存が達成された。特筆すべきは、従来のインターカレーションなどの方法では共存が困難であると報告(Sitoke and Guy, 1985)されていたアルカノールアミンとのアルキルアンモニウム基の共存に成功したことである。本研究の手法が固体中のナノオーダーの二次元空間の利用範囲を広げる可能性が示された。

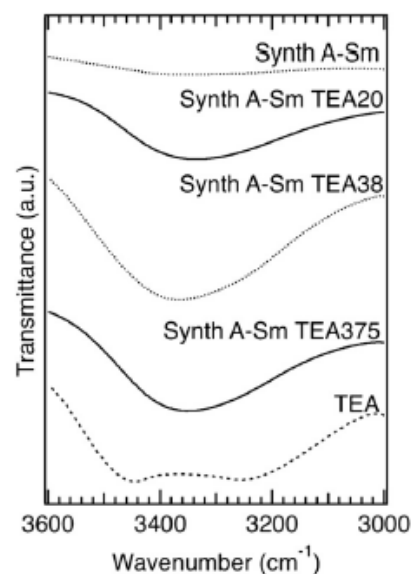


図1. 共存系のFT-IR スペクトル

また、共存割合を変えることで、ゲスト種の状態が変化する可能性が示された(図1)

さらに、アミン類とアルキルアンモニウム基をナノオーダーの二次元空間に共存させた系では、これまでに報告されていない非常に珍しい湿度応答特性を示した。モデル複合体1gに対し、トリエタノールアミン(TEOA)を40mmolの割合で調製して得られたアルキルアンモニウム/TEOA共存系のXRDによる評価を、相対湿度制御下で行ったところ、相対湿度が変化しても面間隔に変化は見られなかった。しかし、図2に示す様に、相対湿度の降下に伴い、XRDピークは強くなり、相対湿度の上昇に伴い、XRDピークは弱くなった。除湿と加湿を繰り返したところ、相対湿度に依存して、XRDピーク強度も、繰り返し変化した。TEOAと前駆複合体の割合を変えても同様の特性が見られた。

アルキルアンモニウム/ジエチルエタノールアミン(DEEOA)共存系についても、同様に、相対湿度を制御しながらXRD測定を行ったところ、相対湿度の低下に伴い、XRDピークは、弱くなった。面間隔は、相対湿度を10%まで除湿しても変化しなかったが、相対湿度5%で保持したところ、狭くなった。これは、乾燥雰囲気下で、DEEOAが層間からデインターカレートされるためだと考えられる。

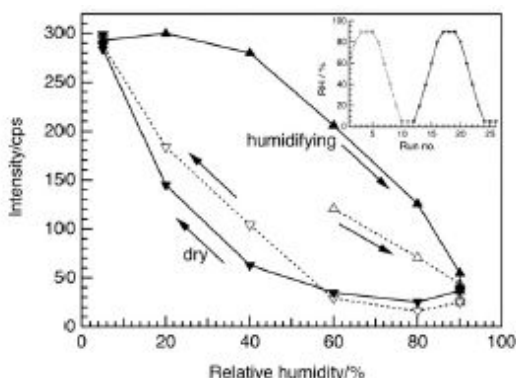


図2. トリエタノールアミン/アルキルアンモニウム共存固体ナノ二次元場の湿度応答

(2) 新規前駆複合体の創成

比較的広い範囲で新規前駆複合体(図3)を創製できた。特筆すべきは、無機部分の組成を広い範囲で制御できるようになったことである。

(3) 光化学ナノ反応場の構築と評価

光に反応する新規ナノ二次元空間の構築を達成した(図4)。さらに、異種基質間の距離や配向、割合等のナノオーダーでの構造制御に挑み、光化学反応基質の割合と光応答性の関係を明らかにした。また、構築条件を制御することで、異種基質間及び同種基質間の距離を制御できる場合があることを見出した。

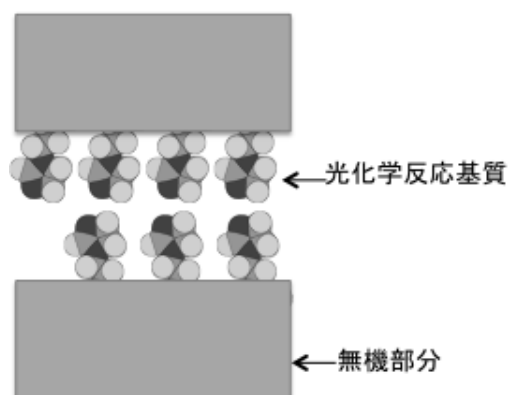


図3. 新規前駆複合体の模式図

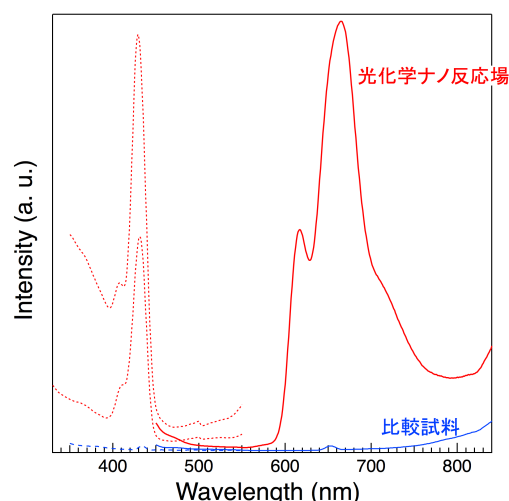


図4. 光化学ナノ反応場の特性

さらに、光化学反応評価の結果、特性をより詳細に明らかになった。新たな興味深い光化学反応が起こる可能性を示唆する結果も得られた。

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 5 件)

藤井 和子、林 繁信、橋爪 秀夫、下村 周一、治村 圭子、藤田 武敏、山岸 皓彦、佐藤 久子、安藤 寿造，“Structural changes of layered alkylsiloxanes during the reversible melting–solidification process”, Phys. Chem. Chem. Phys., 18(2016)19146 – 19157

DOI: 10.1039/c6cp02363k

橋爪 秀夫、藤井 和子，“Relationship between adsorption and desorption of adenine by montmorillonite” CLAY SCIENCE, 査読有, 20[2] (2016) 21-25

橋爪 秀夫、平田 千佳、藤井 和子、宮澤 薫一，“Adsorption of amino acids by fullerenes and fullerene nanowhiskers”, Science and Technology of Advanced Materials, 査読有, 16 [6], (2015) 065005 (Published 27

November 2015)

DOI: 10.1088/1468-6996/16/6/065005

藤井 和子、橋爪 秀夫、下村 周一、有賀 克彦、安藤 寿造, “Intercalation compounds of a synthetic alkylammonium-smectite with alkanolamines and their unique humidity response properties”, Appl Clay Sci., 査読有, 104(2015)88-95

DOI: 10.1016/j.clay.2014.11.013

橋爪 秀夫, “Adsorption of nucleic acid bases, ribose, and phosphate by some clay minerals”, Life, 査読有, 5(2015)637-650

DOI: 10.3390/life5010637

〔学会発表〕(計 16 件)

藤井 和子、Jonathan, P. Hill、橋爪 秀夫、下村 周一、有賀 克彦、安藤 寿造, “層状無機-有機 Monolith を利用した機能性材料の合成と発光挙動”, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年 3 月 16 日、慶應義塾大学 日吉キャンパス (東京都・川崎市)

藤井 和子、Jonathan, P. Hill、橋爪 秀夫、下村 周一、有賀 克彦、安藤 寿造, “Preparation of hybrids of neutral pigments with layered inorganic-organic monolith and their emission”, Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017 年 3 月 9 日、リスボン (ポルトガル)

藤井 和子、Jonathan, P. Hill、橋爪 秀夫、下村 周一、有賀 克彦、安藤 寿造, “Interaction between alkoxysilanes and the Marimo carbon”, 第 26 回 日本 MRS 年次大会, 2016 年 12 月 21 日、横浜情報文化センター (神奈川県・横浜市)

藤井 和子、Jonathan, P. Hill、橋爪 秀夫、下村 周一、有賀 克彦、安藤 寿造, “層状ケイ酸塩のアルキルアンモニウム誘導体に担持された機能性有機金属錯体の発光”, 第 60 回粘土科学討論会, 2016 年 9 月 16 日、九州大学 (福岡県・福岡市)

橋爪秀夫、藤井和子、シャーリーファンデルガースト、ベニーテン, “室温付近での蒸発乾固法を用いたアデニンとリボースからのアデノシンの合成”, 日本惑星科学会 2016 年度秋季講演会, 2016 年 9 月 13 日、ノートルダム清心女子大学 (岡山県・岡山市)

藤井 和子、Jonathan, P. Hill、橋爪 秀夫、下村 周一、有賀 克彦、安藤 寿造, “層状ケイ酸塩の有機誘導体と機能性物質の相互作用”, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 25 日、同志社大学 (京都府・京田辺市)

藤井 和子、橋爪 秀夫、下村 周一、安藤 寿造, “イミダゾリン基をもつ層状無機-有機複合体の合成と特性評価”, 第 25 回 日本 MRS 年次大会, 2015 年 12 月 9 日、横浜市開港記念会館 (神奈川県・横浜市)

橋爪 秀夫、平田 千佳、藤井 和子、宮澤 薫一, “Adsorption of amino acids by fullerene and fullerene nano whisker”, 第 25 回

日本 MRS 年次大会, 2015 年 12 月 9 日、横浜市開港記念会館 (神奈川県・横浜市)

藤井 和子、橋爪 秀夫、下村 周一、安藤 寿造, “Syntheses and characterization of layered inorganic-organic hybrids with covalently bonded siloxane and imidazoline moieties”, STAC-9, 2015 年 10 月 21 日、つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

11 藤井 和子、橋爪 秀夫、下村 周一、安藤 寿造, “層状無機-イミダゾリン複合体の合成と評価” 粘土科学討論会, 2015 年 9 月 4 日、山口大学 (山口県・山口市)

12 藤井 和子、橋爪 秀夫、下村 周一、安藤 寿造, “Synthesis of layered siloxane-imidazoline hybrids and their optical properties” Euroclay2015, 2015 年 7 月 6 日、エディンバラ (英国)

13 藤井 和子、橋爪 秀夫、下村 周一、安藤 寿造, “層状シロキサン-イミダゾリン複合体の合成と評価”, 日本化学会第 95 回春季年会, 2015 年 3 月 26 日、日本大学 船橋キャンパス (千葉県・船橋市)

14 藤井 和子、中川 清晴、橋爪 秀夫、下村 周一、安藤 寿造, “Activated reactions of alkoxysilanes in a presence of chemical vapor deposited carbon materials”, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 2014 年 12 月 11 日、横浜情報文化センター (神奈川県・横浜市)

15 藤井 和子、橋爪 秀夫、下村 周一、安藤 寿造, “層状シロキサン-イミダゾリン複合体の合成”, 第 58 回粘土科学討論会, 2014 年 9 月 26 日、福島市 A・O・Z (アオウゼ) (福島県・福島市)

16 藤井 和子、橋爪 秀夫、下村 周一、安藤 寿造, “Unique humidity response of phyllosilicate/alkylammonium/ triethanolamine composites prepared at various conditions”, The 15th IMURS International Conference in Asia, 2014 年 8 月 26 日、福岡大学 (福岡県・福岡市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 有機無機複合体およびその製造方法
発明者: 藤井 和子、Jonathan, P. Hill、橋爪 秀夫、下村 周一、有賀 克彦、安藤 寿造
権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2016-176068

出願年月日: 2016 年 9 月 9 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/FUJII_Kazuko-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 和子 (FUJII, Kazuko)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員
研究者番号：90343871

(2) 研究分担者

安藤 寿浩 (ANDO, Toshihiro)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー
研究者番号：80343846

橋爪 秀夫 (HASHIZUME, Hideo)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員
研究者番号：70343861

(3) 連携研究者

下村 周一 (SHIMOMURA, Shuichi)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員
研究者番号：60343860

林 繁信 (HAYASHI, Shigenobu)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・招聘研究員
研究者番号：00344185

笹井 亮 (SASAI, Ryo)
島根大学・総合理工学部・准教授
研究者番号：60314051