

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：22604
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2015～2017
課題番号：15K13291
研究課題名(和文)粘土鉱物-色素複合体を用いた強発光材料の開発

研究課題名(英文)Emission enhancement of clay-dye complexes

研究代表者

高木 慎介 (Takagi, Shinsuke)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：40281240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：シアニン類縁体、ピオロゲン誘導体、ビピリジン誘導体、ポルフィリン誘導体などを使って、それらの溶液中とナノシート上における発光挙動について検討した。その結果、分子内に回転部位を有する色素の多くで、ナノシート上では、溶液中に比べ、著しく発光強度が増強されることがわかった。蛍光量子収率、蛍光寿命の測定から、その発光増強の因子について検討した。放射速度の増加、もしくは、無放射失活速度の抑制が発光増強の原因であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Photochemical behavior of cyanine, viologen, bipyridine, porphyrin derivatives were examined for the samples in water and on clay nanosheet. As a results, for molecules having rotatable parts exhibited strong emission enhancement. Judging from the fluorescence quantum yield and excited lifetime, the increase of k_f or the decrease of k_{nr} could be the reason for the fluorescence enhancement.

研究分野：光化学

キーワード：色素 粘土鉱物 ナノシート 蛍光 発光 発光増強

1. 研究開始当初の背景

代表者は、ナノシート化合物と色素を組み合わせるにより、無機二次元平面上における独自の色素分子配列技術を見い出してきた。このような複合体を得るためには、アニオン性層状化合物(合成粘土鉱物)とカチオン性有機色素の組み合わせが重要であることを明らかとし、その原理を報告してきた。この研究の過程で、代表者は、特定の色素においてはナノシートと複合化することで発光強度が増大することを見出した(右図:トリフェニルベンゼン誘導体における発光増強、*J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2774)。分子によっては、複合化により100倍以上の発光増強が認められた。特に、膜など固体状態においても発光が維持されることが解っている。発光材料は多様な用途があり、その開発は応用的な価値が高い。

2. 研究の目的

新しい学理に基づく二次元ナノシート強蛍光体の創出を目的とする。

具体的には、1) 負電荷の配列、2) 原子レベルで平滑な表面、を有する粘土ナノシートを宿主材料として用いることにより、通常では殆ど光らない分子を光らせることを目指す。

ナノシート材料による分子の固定化と分子の共平面化により、電子的励起状態から基底状態への放射遷移の Franck-Condon 因子に大きな摂動 (Electrostatic Molecular Matching Effect) を与え、色素分子の普遍的な強発光化に挑戦する。このような手法で、強発光性の溶液、透明膜を作成し、その工業的応用を視野に入れた研究を進める。

3. 研究の方法

研究期間の前半では、粘土鉱物と組み合わせる色素分子の構造を系統的に変化させ、その構造の発光増強に与える効果について検討した。そのために、分子を設計、有機合成をする。それらの色素が合成できたならば、粘土鉱物と複合化し、複合化による発光増強の程度を観察した。この検討は、水中で粘土鉱物ナノシートが一枚単位まで剥離している水溶液中で行い、発光増強のメカニズム解明に主眼を置いた。

研究の後半では、研究前半で得られた知見を元に、特に発光増強の著しかった色素を用いて、その透明固体膜の発光挙動について検討した。粘土鉱物は、環境に応じてその層間距離が可変であることから、環境に応じて発光挙動の変化する応答性強発光材料の開発を試みた。

4. 研究成果

粘土鉱物の一種であるサポナイトは水中で単層に剥離することでナノシートの分散溶液を形成する。このナノシートは表面に負電荷を有しており主にナトリウムイオンで

中和されているが、正電荷を帯びた有機分子が静電相互作用と疎水性相互作用によりイオン交換的に吸着する。代表者らのグループでは、ある種の有機分子がナノシート場に吸着した際に、ナノシート表面の平滑性により分子の構造変化が誘起され、興味深い光学特性が発現することを見出してきた。例えば、ポルフィリン、ポルフィラジン、ピオロゲン、トリフェニルベンゼンなどの誘導体において、ナノシートへの吸着に伴う吸収スペクトルの長波長シフト、さらには発光量子収率や励起寿命の増加が観察された吸収スペクトルシフトは、ナノシートの平滑性に応じて分子構造が変化し、特に回転性の置換基がナノシートに対して共平面化することで共役長を拡張することにより生じる。発光量子収率や励起寿命の増加は、ナノシート上に色素が固定化されることで、i) 電子励起状態からの熱失活(無輻射失活)過程が抑制される、ii) 電子励起状態からの輻射失活が促進されるために起きる。この特異な発光増強現象はメチルピオロゲンについて古くから知られていたが、代表者らはそのメカニズムを定常蛍光、時間分解蛍光測定により詳細に解析し、また、この現象の普遍性を検討し、“Surface-Fixation Induced Emission (S-FIE、表面誘起発光増強)”と名付けた。類似した現象としては Aggregation Induced Emission (AIE) がよく知られている。AIE が分子間の相互作用により生じる会合に誘起されるため、分子構造からの発光増強の予測が困難なのに対し、S-FIE はナノシート自体の平滑性により誘起されるため十分なホストゲスト相互作用を有する分子であれば、発光増強現象の発現は容易である。実際、分子内に複数のカチオン電荷を有し、回転性の置換を持つ分子の多くで S-FIE は観測される。この新しい発光増強のメカニズムは、ナノシートが持つ宿主材料としての立体的な特徴、有用性を示す例である。

図1に示した分子群において、発光増強挙動を観察した。

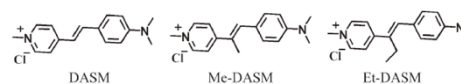


Figure 1. Molecular structure of DASM, Me-DASM, Et-DASM.

その結果、図2に示すように、それぞれ著しい発光増強を示した。AIEにおいては、置換基の付いた Me-DASM、Et-DASM において、発光増強の程度は小さかったが、S-FIE においては、置換基の高さによらず発光増強が観察された(図3)。このことは、S-FIE が非常に普遍的な発光増強手法であることを示している。

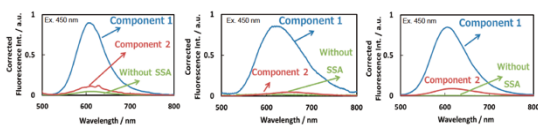


Figure 2. DASM, Me-DASM, Et-DASM における発光挙動

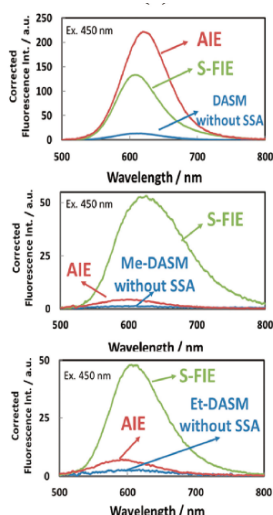


Figure 3. S-FIE と AIE の比較

実際に発光量子収率を測定した結果を表 1 に示す。Me-DASM においては、粘土との複合化により 160 倍もの発光増強が起きており、本手法の効果が大きいことがわかる。

Table 1. DASM 誘導体の発光量子収率

	Φ_f without SSA ^a	Φ_f with SSA (S-FIE) ^b	Increase ratio
DASM	0.0031	0.091	29
Me-DASM	0.0003	0.049	160
Et-DASM	0.0004	0.045	110

^a[DASMs] = 1.25×10^{-6} M. ^b(S-FIE): [DASMs] = 1.25×10^{-6} M, [SSA] = 1.25×10^{-5} eq. L⁻¹ (10% vs. CEC loadings (component 1)).

発光増強のメカニズムを考察するために、発光量子収率と発光寿命の値から、放射失活と無放射失活の速度定数について議論した。表 2 に示した通り、DASM の発光量子収率の上昇は、無放射失活速度定数 (k_{nr}) の抑制によるものであることが明らかとなった。

Table 2. DASM の放射失活と無放射失活速度定数

	Φ_f	τ_f/ns	k_f/ns^{-1}	k_{nr}/ns^{-1}
DASM without SSA ^a	0.0031	0.02	0.16	50
DASM with SSA (S-FIE) ^b	0.091	0.50	0.18	1.8

^a[DASM] = 1.25×10^{-6} M. ^b[DASM] = 1.25×10^{-6} M, [SSA] = 1.25×10^{-5} eq. L⁻¹ (10% vs. CEC loadings (component 1)).

以上のように、本研究によって、S-FIE の発光増強の効果が 100 倍以上にも及ぶこと、気質の立体構造にほとんど依存せず普遍的な

効果として機能しうる可能性が高いことを明らかとした。最近では、カチオン性の分子のみならず、中性の分子でも S-FIE が適用可能なことがわかってきた。また、発光の環境応答性の観察には到っていないが、吸収挙動については環境応答性を確認しており、発光増強現象に、環境応答性という付加価値を付与することも視野にないっている。今後の一層の S-FIE の普及が期待される。

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 6 件 全て査読あり)

1. "Adsorption and Emission Enhancement Behavior of 4,4-Bipyridine on Dispersed Montmorillonite Nano-sheets under Aqueous Conditions"

Ryosuke Nakazato, Tetsuya Shimada, Yuta Ohtani, Tamao Ishida, Shinsuke Takagi, Tetrahedron Letters in press (2018).

2. "Fluorescence Enhancement Behavior of Hemicyanine Derivatives on the Clay Nanosheets: Aggregation Induced Emission (AIE) vs. Surface - Fixation Induced Emission (S-FIE)"

Nana Kudo, Takamasa Tsukamoto, Daiki Tokieda, Tetsuya Shimada, Shinsuke Takagi, Chemistry Letters, 2018, 47, 636-639.

3. "Photoluminescence by Intercalation of a Fluorescent β -Diketone Dye into a Layered Silicate"

M. Hirose, F. Ito, T. Shimada, S. Takagi, R. Sasai and T. Okada Langmuir, 2017, 33, 13515-13521.

4. "Unique Fluorescence Behavior of Dyes on the Clay Minerals Surface: Surface Fixation Induced Emission (S-FIE)"

Daiki Tokieda, Takamasa Tsukamoto, Yohei Ishida, Hiroyuki Ichihara, Tetsuya Shimada, Shinsuke Takagi J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017, 339, 67-79.

5. "Room Temperature Phosphorescence from a Guest Molecule Confined in Restrictive Space of an Organic-Inorganic Supramolecular Assembly"

Yohei Ishida, Tetsuya Shimada, Elamparuthi Ramasamy, Vaidhyathan Ramamurthy* and Shinsuke Takagi* Photochemical & Photobiological Sciences, 2016, 15, 959-963.

6. "Photophysical Properties and Adsorption Behaviors of Novel

Tri-Cationic Boron(III) Subporphyrin on Anionic Clay Surface”
Tsukamoto, Takamasa; Shimada, Tetsuya; Takagi, Shinsuke
ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (11), pp 7522-7528.

[学会発表] (計 25 件)

【招待講演】

1. Unique absorption and emission behavior of layered materials - dyes complexes, 高木慎介, 日本化学会第 98 春季年会, 招待講演, 千葉, 2018 年 3 月.
2. 二次元性材料が提供する興味深い光化学反応場, 高木慎介, 日本化学会第 98 春季年会, 招待講演, 千葉, 2018 年 3 月.
3. 人工光合成研究の夢, 高木慎介, 第 3 回 FoS Club Meeting, 招待講演, 愛知, 2018 年 3 月.
4. PHOTOCHEMICAL EPOXIDATION WITH LIGHT HARVESTING FUNCTIONALITY ON THE INORGANIC SURFACES, S. Takagi, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017).
5. Environment-responsive materials composed by dyes and layered compounds, S. Takagi, The 1st International Workshop on Chromogenic Materials and Devices. (2017)

【国際会議・国内発表】

1. Sn ポルフィリン類の水中・室温合成, 大崎穰・Thomas Arun・嶋田哲也・高木慎介・立花 宏・井上晴夫, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月.
2. ゼル/ゲル法による酸化チタンナノ粒子の合成と分子触媒増感水分解挙動, 佐野奎斗・Kuttassery Fazalurahman・Remello Sebastian Nybin・嶋田哲也・高木慎介・立花宏・井上晴夫, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月.
3. ミオグロビンの粘土ナノシート上への吸着による構造変化, 田淵大裕・荒井巽・佐藤百合菜・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月.
4. 粘土ナノシートにおけるフラーレン誘導体の吸着挙動, 二村圭亮・中里亮介・本橋稔・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月.
5. 半導体ナノシート上における色素分子の光電気化学特性, 園谷周・佐野奎斗・大西涼太・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月.
6. 粘土ナノシート上におけるペルオキシダーゼの吸着挙動及び酵素活性の評価, 荒井巽・田淵大裕・佐藤百合菜・仁科遥・高木慎介・嶋田哲也, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月.
7. 粘土ナノシート上におけるピリジン誘導体の吸着および発光挙動, 中里亮

- 介・本橋稔・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月.
8. 自己蛍光消光を用いたアニオン性粘土ナノシート上における二価カチオン性色素の吸着構造の解析, 大崎穰・嶋田哲也・井上晴夫・高木慎介, 新学術領域研究「革新的光物質変換」第 1 回公開シンポジウム, 東京, 2018 年 1 月.
9. 半導体チタニアナノシート表面におけるカチオン性色素の吸着および光化学的挙動, 佐野奎斗・園谷周・大谷優太・熊坂充弘・立花宏・嶋田哲也・高木慎介, 第 36 回固体・表面光化学討論会, 滋賀, 2017 年 11 月.
10. Control of Molecular Assembly Structure on Semiconductor Photocatalyst for Artificial Photosynthesis, K. Sano, A. Sonotani, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, The 2nd International Symposium on Hydrogen Energy-based Society, Tokyo (Japan), November, 2017.
11. 自己蛍光消光をプローブとしたアニオン性粘土ナノシート表面における二価カチオン性色素の吸着分布の解析, 大崎穰・山本大亮・嶋田哲也・高木慎介・井上晴夫, 2017 年光化学討論会, 宮城, 2017 年 9 月.
12. 粘土ナノシート上におけるピリジン誘導体の吸着および発光挙動の解明, 中里亮介・本橋稔・園田与理子・嶋田哲也・高木慎介, 2017 年光化学討論会, 宮城, 2017 年 9 月.
13. エネルギー移動反応を分子定規とした粘土ナノシート上におけるポルフィリン類の吸着分布の解明, 中山亜裕美・水野淳也・大谷優太・嶋田哲也・高木慎介, 2017 年光化学討論会, 宮城, 2017 年 9 月.
14. High Density Adsorption of Cationic Porphyrin on Exfoliated Titania Nanosheet, K. Sano・A. Sonotani・D. Yamamoto・T. Shimada・H. Inoue 2017 年光化学討論会, 宮城, 2017 年 9 月.
15. 二価カチオン性ポルフィリン/粘土ナノシート複合体の光化学的挙動に対する層電荷密度の影響, 藤村卓也・嶋田哲也・笹井亮・高木慎介, 2017 年光化学討論会, 宮城, 2017 年 9 月.
16. 粘土ナノシート上における共吸着挙動の光化学的解析, 熊坂充弘・嶋田哲也・高木慎介, 2017 年光化学討論会, 宮城, 2017 年 9 月.
17. Size-Matching Effect を利用したチタニアナノシートとカチオン性ポルフィリンの複合体形成挙動, 佐野奎斗・園谷周・大谷優太・嶋田哲也・井上晴夫・高木慎介, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第 6 回サマナーセミナー, 宮城, 2017 年 9 月.
18. 異なる負電荷密度を有する粘土を用いたチアゾールオレンジの吸着挙動の検

討, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」門馬実乃里、高木慎介、第6回サマーセミナー, 宮城, 2017年9月.

19. 新規ポルフィリンを用いたチタニアナノシートへの電子注入の観測, 原純平・中山亜祐美・園谷周・嶋田哲也・高木慎介, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第6回サマーセミナー, 宮城, 2017年9月.

20. 粘土ナノシート吸着による酸性条件下でのミオグロビンのリフォールディング, 田淵大裕・佐藤百合菜・嶋田哲也・高木慎介, 第17回日本蛋白質科学会年会, 宮城, 2017年6月.

[図書] (計 3 件)

1. Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials (Chapter 1.&14.), S. Takagi, Springer (2017) 542P.

2. 層状無機化合物と光化学, 高木慎介, 化学と工業 70 (2017) 6P.

3. 二次元物質の科学—グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界 (第11章光化学の舞台としての無機ナノシート 執筆), 高木慎介, 化学同人, (2017). 8P.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

・特願 2018-077347、出願日 2018/4/13、特許名称：発光性組成物の発光調節方法およびこれを用いたセンサー、出願人：公立大学法人首都大学東京、代理人：松山 裕一郎、発明者：高木 慎介、嶋田 哲也、工藤 奈々

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等：
<http://www.apchem.ues.tmu.ac.jp/labs/takagi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

首都大学東京大学院都市環境科学研究科
環境応用化学専攻・教授
高木 慎介 (首都大)
Shinsuke Takagi
研究者番号：40281240

(2) 研究分担者

首都大学東京大学院都市環境科学研究科
環境応用化学専攻・助教
嶋田 哲也 (首都大)
Tetsuya Shimada
研究者番号：50252317