

平成 21 年 4 月 10 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550196

研究課題名（和文）色素を高濃度かつ単分子状態で固定化したシリカ薄膜の作製

研究課題名（英文）Preparation of silica thin-film containing covalently and monomerically attached dye molecules

研究代表者

松尾 吉晃 (MATSUO YOSHIKI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20275308

研究成果の概要：色素が凝集することなく高濃度に分散した薄膜材料をシリル化層状シリカをホストとして作製することを試みた。ホストにアミノ基を固定化し有機溶媒中で剥離させた状態で反応を行うことにより高濃度に色素を固定化できること、ペルフルオロアルキル基を導入することで、色素の凝集状態の制御や薄膜化が容易になることを見出した。得られた材料は固体レーザー材料としての応用が期待される。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

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：レーザー色素、シリル化マガディアイト、ナノシート、活性エステル、層状化合物、蛍光、凝集状態

## 1. 研究開始当初の背景

近年、溶液系の色素レーザーを固体化することで装置をよりコンパクトにしようとする試みが盛んに検討されている。色素からのレーザー発振を実現するためには、凝集しやすい色素をいかにして高濃度でありながら単分子状態を保って媒体中へ分散させるかが重要なポイントであり、この目的のため様々な固体媒体が検討されている。これらには層状化合物、 dendrimer、ゼオライト、メソポーラスシリカ等があり、特に長鎖アルキル基を有する界面活性剤をスパーサーとして導入した層状化合物では、かなり高濃度に色素を単分子分散できるようになっている。このような背景から、我々は界面活性剤導入量が大きな酸化黒鉛やバナジウムキセロゲルを媒体として用いると、より効果的に

色素の凝集を抑制することができ、その効果は色素分子のサイズや形状によって異なることを見出している (Y. Matsuo, et al, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 452, 133-154 (2006)など)。

一方、固体レーザーとしての応用には熱に対する安定性や薄膜化及び材料の透明性も重要な要素である。薄膜化に関しては、界面活性剤含有量の大きな上記の層状化合物が有機溶媒に対する溶解性が高いため適しており、有機溶媒に対する溶解性が低い場合でも、長鎖アルキルアミンを固相混合法によって挿入し溶解、薄膜化でき、この可溶化助剤として用いたアミン類は、薄膜作成後に水素結合能を持つ揮発性の高い溶媒等で洗浄することによって除去できる。また、安定性に関してもスパーサーとなる長鎖アルキル基をシリル化反応により共有結合で固定化する

る技術を開発した(Y. Matsuo, et al, Chem. Lett. 530-531, 35 (2006)). さらに、色素分子も同様にシリル化反応を用いれば共有結合で固定化できることを明らかにしている。しかしながら、酸化黒鉛やバナジウムキセロゲルは300nm 付近に大きな吸収を示し可視光領域でも幾分吸収を有するために透明性という点ではホスト材料として不利であった。

## 2. 研究の目的

上記のような背景から本研究では、透明性が高く、酸化黒鉛と同様にシリル化反応によりアルキル基を層間に固定化できるマガディライト等のシリカ系の層状化合物に着目した。まず、これらは有機溶媒に対する溶解性に問題点があったためシリル化酸化黒鉛で有効であることを見いだしている可溶化助剤としてアルキルアミンを挿入する薄膜化方法の適用を試みた。また、酸化黒鉛への共有結合による色素の固定化にはアルデヒド部を持つ色素とアミノ基を有するシリル化剤の反応により得られるものを利用して、特に薄膜化した場合には層間内に固定化された色素が加水分解されやすいという欠点があった。そこでシリル化した層状シリカへアミノ基を固定化しアミノ基と選択的反応する色素を作用させることにより色素を固定化することを試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) 層状シリカへの色素の固定化法の確立と固定化量の決定

ホストである層状シリカにはおもに  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の組成を持つマガディライトを用いた。これを種々の量・鎖長のアルキルトリクロロシランによってシリル化したのち3-アミノプロピルトリエトキシシランでシリル化することによってアミノ基を固定化してから色素部を有する活性エステルと反応させた。なお、このときの溶媒は色素、シリル化マガディライト双方がよく溶解・分散するクロロホルムを用いた。このときの反応スキームを図1に示す。色素の固定化量は熱重量分析測定により得られる有機物含有量に基づいて決定した。

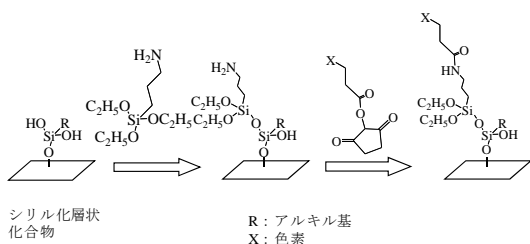


図1 シリル化層状化合物への色素の固定化スキーム

### (2) シリル化層状シリカの薄膜化

シリル化層状シリカに、まず鎖長のアルキルアミンを少量のヘキサン存在下で混合することによってインターカレーションし、これを有機溶媒中に分散させ、得られたナノシート溶液を石英基板上にキャストすることによって薄膜化を行った。

### (3) 層状シリカ中に固定化された色素の発光効率の検討

上記までの操作で得られた試料中の色素の発光特性を粉末および薄膜状態の両方で調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 層状シリカへの色素の固定化法の確立と固定化量の決定

色素固定化方法と定量法は色素として主にピレンの活性エステルである1-ピレンブタン酸サクシニミジルエステルを用いて検討した。反応は従来、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APS) との反応により固定化したアミノ基を含むシリル化マガディライトのトルエンのナノシート溶液に対して、色素のDMF溶液を加えることで反応を行っていたが、この方法では色素がトルエンに溶解しないため、加える色素のDMF溶液の量を多くすることができなかった。その結果、試料中の色素含有量を高めることが困難であった。そこで、ここではクロロホルムを溶媒として反応を行うことを試みた。クロロホルムを溶媒として用いたのは、これに色素とホストの双方が良好に分散・溶解するためである。

これにより従来の場合よりも色素の高濃度化(25倍以上)が可能となり、X線回折測定からアミノ基の固定化および色素との反応で回折ピークが低角度側へと大きくシフトした。これは層間の有機物含有量の増加を示している。また、この時赤外吸収スペクトルではアミノ基による吸収の減少とアミド結合による吸収の増加がみられ、当初目的としていた色素固定化反応が進行していることがわかった。空気中での熱重量分析結果か

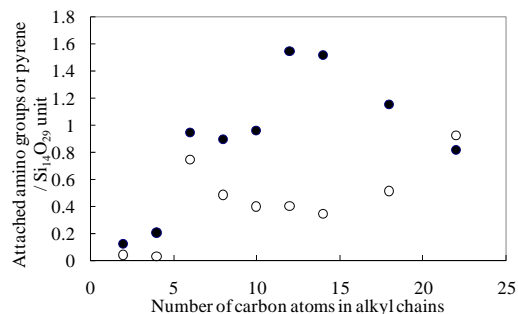


図2 シリル化マガディライトへの●:アミノ基および○:ピレンの固定化量

ら組成が、炭素鎖長 18 のもので  $(C_{18})_{2.1}Mag$ 、 $(APS)_{1.2}(C_{18})_{2.1}Mag$  および  $Py_{0.5}(APS)_{1.2}(C_{18})_{2.1}Mag$  (ただし、Mag は  $Si_{14}O_{29}$  ユニットの示す。) となった。図 2 にこれらの手順で 25mmol/L の色素をアルキル鎖長の異なるシリル化マガディライトへ作用させた場合に試料中に固定化されたアミノ基及び色素量をまとめたものを示す。 $Si_{14}O_{29}$  あたりのアミノ基含有量はアルキル鎖長の増加に伴い一旦増加しその後幾分減少するが、色素固定化量はほぼ増加傾向にあり、鎖長 6 及び 22 の場合にはほぼすべてのアミノ基に色素を固定化することができることがわかった。また、このときの色素/マガディライトユニット比は約 0.9/ $Si_{14}O_{29}$  でマガディライトの面内単位格子の大きさ  $0.73 \times 0.73nm$  を考えると約 1.7 分子/ $nm^2$  という高密度でピレンが固定化されていることがわかる。なお、炭素鎖が  $C_{14}$  の場合のようにアミノ基含有量が大きい場合に反応率が低いのは、アミノ基周りの有機物密度が高いためナノシート化して反応を行った場合でも色素分子がアミノ基部まで到達しにくかったためと思われる。また、蛍光スペクトル測定から、ピレンが単分子状態で固定化できる最大量は 0.16/ $Si_{14}O_{29}$  であり、これは 0.3 分子/ $nm^2$  と換算でき、この値はこれまでに粘土鉱物へイオン交換法によって固定化した場合に報告されている色素密度 (ローダミン 6G: 0.04 分子/ $nm^2$  (R. Sasai, et al., Chem. Lett., 34, 1490 (2005)、ポルフィリン: 0.15 分子/ $nm^2$  (S. Takagai, et al., Chem. Lett. 2001, 128) よりも大きな値であった。

## (2) シリル化層状シリカの薄膜化

ここでは、出発物質として図 3 に示す構造を持つ、シリル化層状化合物に長鎖アルキルアミンをインターカレーションしたものをナ

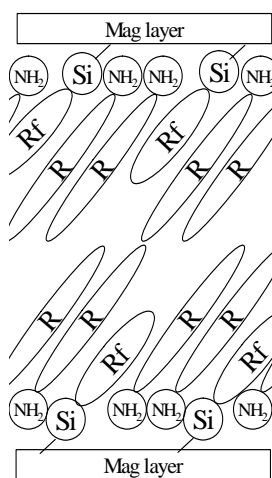


図 3 長鎖アルキルアミンをインターカレーションしたシリル化マガディライトの構造モデル

ノシート化して用いた。これは、シリル化層状化合物中のアルキル鎖がいわゆる一分子膜構造をとる場合、隣接層に結合した疎水基同士の接触面積が大きいと相互作用が大きく溶媒の侵入が困難で分散が起こりにくいに対して、アルキルアミンをインターカレーションすると図 3 のような二分子膜構造へと変化するため隣接層同士の相互作用は減少し、有機溶媒の侵入と分散が容易になると思われるためである。

シリル化マガディライトの場合アルキル基を含むものよりもペルフルオロアルキル基を含む試料のナノシート溶液をキャストした場合の方が透明で均一な薄膜を得ることができた。これを図 4 に示す。この理由はまだ明らかではないが、ペルフルオロアルキル基のサイズがアルキル基より大きくナノシートをよりフラットにする効果があることやフッ素が水素よりも重いためにナノシート全体も重くなりその結果ナノシートの沈降が容易になるといった効果があるのではないかと考えている。

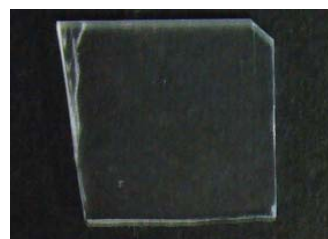


図 4 シリル化マガディライト薄膜の写真

このようにして得られた薄膜に 3-アミノプロピルトリエトキシシランとの反応でアミノ基を固定化したのち、石英セルに入れた上でも用いた 1-ピレンブタン酸サクシニミジルエステルの DMF 溶液に浸漬することにより色素の固定化を試みた。図 5 にこの溶液の 346nm における吸光度の時間変化を基板のみ、基板にアミノ基を固定化したものとともに示す。シリル化マガディライト薄膜の場

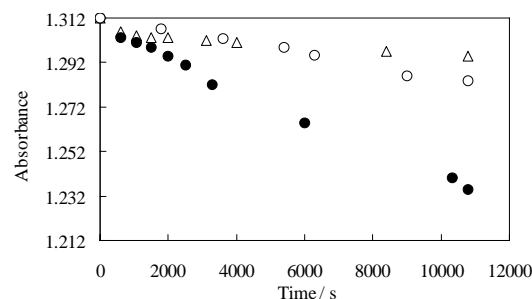


図 5 未処理の石英板(Δ)、アミノ基で修飾した石英板(○)、アミノ基を固定化したシリル化マガディライト薄膜を浸漬した色素溶液の吸光度変化

合に最も吸光度が低下し、X線回折測定から層間距離の増加、赤外吸収スペクトル測定からアミド基の生成も確認できたことからピレンがマガディアイト層間に固定化されていることが確認された。このときの吸光度変化から見積もられる色素固定化量は0.007/Magと粉末試料の場合に比べると小さいが、色素濃度を高めることで増加させることが可能であった。

なお、本手法はフルオレセイン、ローダミンなど他の活性エステルを用いた場合にも適用可能で汎用的なものであることがわかった。ただし、ローダミンのような3次元的で嵩高い分子では反応は進行するものの単分子状態で固定化するのは困難であった。これは、色素が層間へ侵入しにくいからであると考えられるので色素固定化後に薄膜化を行う必要がある。

### (3) 層状シリカ中に固定化された色素の発光効率

図6に上記の方法で得られた試料の蛍光スペクトルを、おなじ鎖長でフッ素を含まないシリル化マガディアイトをホストとした用いたものとともに示す。ここで、縦軸は別に測定した励起波長である330nmでの吸光度で割ったものすなわち見かけの量子収率を示している。いずれも単分子状態のピレンの存在を示す378と396nmのピークが観測され、ピレンの凝集体の存在を示す460nm付近のブロードなピークは観測されなかった。また、見かけの量子収率はフッ素を含む試料のほうが2.3倍程度大きく、以前報告したように(Y. Matsuo, et al, Chem. Lett., 1432-1433 33 (2004)), ペルフルオロアルキル基に取り囲まれた色素では無放射失活が抑制されることがわかった。

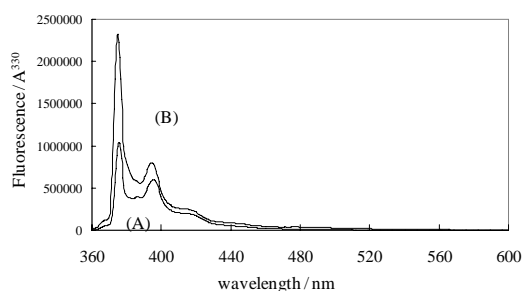


図6 シリル化マガディアイトへ固定化したピレンの蛍光スペクトル(A)フッ素なし、(B)フッ素あり

以上のように、本研究ではシリル化層状シリカをホストとし、アルキル基の固定化部位に隣接した場所に色素固定サイトを導入することで色素を高濃度かつ単分子状態で固定化する方法を確立できた。また、シリル化層状化合物が、長鎖アルキルアミンをインタ

ーカレーションすることで有機溶媒中へ良好に分散性することを利用すると、透明で均一な薄膜が得られることを見出すことができた。このような手法で得られる、色素を単分子状態かつ高濃度で固定化した透明な薄膜材料は固体型の色素レーザー材料としての応用が期待できる。

### 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4件)

- ① Y. Matsuo, Y. Nishino, T. Fukutsuka and Y. Sugie, Introduction of amino groups into the interlayer spacing of graphite oxide using 3-aminopropylethoxysilanes, Carbon, 45, 1384-1390 (2008)  
査読あり
- ② Y. Matsuo, Y. Yamada, M. Nishikawa, T. Fukutsuka and Y. Sugie, Preparation of silylated magadiite thin-film containing covalently attached pyrene chromophores J. Fluorine Chem., 129, 1150-1155 (2008)  
査読あり
- ③ Y. Matsuo, Y. Nishino, T. Fukutsuka and Y. Sugie, Removal of formaldehyde from gas phase by silylated graphite oxide containing amino groups, Carbon, 46, 1162-1163 (2008)  
査読あり
- ④ Y. Matsuo, Y. Matsumoto, T. Fukutsuka and Y. Sugie, Silylation of graphite oxide by octyldimethylchlorosilane, 炭素, 233, 115-118 (2008)  
査読あり

[学会発表] (計11件)

- ① 松尾吉晃、岩佐健士郎、杉江他曾宏、嶺重温、宇佐美久尚シリル化酸化黒鉛からの透明薄膜炭素電極の作製 日本化学会第89春季年会 2L3-46 2009.3.27 日大船橋
- ② 中島和樹、松尾吉晃、杉江他曾宏シリル化層状化合物層間へのピレンの共有結合による固定化、日本化学会第89春季年会、2L1-9 2009.3.27 日大船橋
- ③ 西川聖人、松尾吉晃、杉江他曾宏、ペルフルオロアルキル基を含むシリル化層状化合物層間へ固定化した色素の発光特性 日本化学会第89春季年会、2L1-10 2009.3.27 日大船橋
- ④ 松尾吉晃、岩佐健士郎、杉江他曾宏、宇佐美久尚、シリル化酸化黒鉛を用いた透明炭素薄膜電極の作製、第35回炭素材料学会要旨集、178 2008.12.3 筑波大
- ⑤ 立教大松尾吉晃、乙野航、福塚友和、杉江他曾宏シリル化酸化黒鉛への色素の固定

- 化と定量、第 35 回炭素材料学会要旨集、  
176 2008.12.3 筑波大
- ⑥ 西川聖人、松尾吉晃、杉江他曾宏、ペルフルオロアルキル基を含むシリル化マガディアイトへの色素の固定化（2）第 32 回フッ素化学討論会要旨集、73 2008.11.18 名古屋国際会議場
- ⑦ 松尾吉晃、岩佐健士郎、杉江他曾宏、嶺重温、宇佐美久尚、ペルフルオロアルキル基を有するシリル化酸化黒鉛からの透明導電性炭素薄膜の作製、第 32 回フッ素化学討論会要旨集、17 2008.11.17 名古屋国際会議場
- ⑧ 松尾吉晃、西川聖人、福塚友和、杉江他曾宏、シリル化マガディアイトナノシートへのレーザー色素の固定化と表面被覆率の影響 4L7-32 2008.3.30
- ⑨ 山田雄太、松尾吉晃、福塚友和、杉江他曾宏、シリル化マガディアイト層間へのピレンの共有結合による固定化、日本化学会第 88 春季年会 4L5-28 2008.3.30
- ⑩ 松尾吉晃、山田雄太、福塚友和、杉江他曾宏、ペルフルオロアルキル基を含むシリル化マガディアイトへの色素の固定化、第 31 回フッ素化学討論会要旨集、84 2007.10.26 弘前市民会館
- ⑪ Y. Matsuo, Y. Yamada, T. Fukutsuka and Y. Sugie Preparation of silica thin-film containing covalently attached pyrene chromophores, Program & Abstract book of ISIC14, 206 2007.6.14, Seoul

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/ymatsuo/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松尾 吉晃 (MATSUO YOSHIAKI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20275308