粘土鉱物表面と機能性色素との相互作用の解明

Interactions between the Surface of Clay Minerals and Functional Dyes

藤村 卓也

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域, 日本学術振興機構 DC1

〒192-0397
東京都八王子市南大沢 1-1

Takuya FUJIMURA
Department of Applied Chemistry,
Graduate Course of Urban
Environmental Sciences, Tokyo
Metropolitan University
Minami-ohsawa 1-1, Hachiohji, Tokyo
192-0397, Japan

嶋田 哲也

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域

〒192-0397
東京都八王子市南大沢 1-1

Tetsuya SHIMADA
Department of Applied Chemistry,
Graduate Course of Urban
Environmental Sciences, Tokyo
Metropolitan University
Minami-ohsawa 1-1, Hachiohji, Tokyo
192-0397, Japan

高木 慎介

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域

〒192-0397
東京都八王子市南大沢 1-1

Shinsuke TAKAGI
Department of Applied Chemistry,
Graduate Course of Urban
Environmental Sciences, Tokyo
Metropolitan University
Minami-ohsawa 1-1, Hachiohji, Tokyo
192-0397, Japan

論文要旨: 粘土鉱物は、極めて多様な用途を有する汎用されている工業材料である。一方、学術的にも、原子レベルで平滑な界面を有する、密度可変な電荷分布を有するなど、極めて興味深い特徴を有している。界面における、無機物と有機物の相互作用は普遍的に重要な研究課題と思われるが、粘土鉱物—機能性色素複合体はその好適な研究モデルであると考えられる。近年、我々は、静電相互作用と疎水性相互作用を利用することで、界面での機能性色素の吸着密度や吸着配向を操作しうることを見出した。本稿では、粘土鉱物—ポルフィリン色素複合体に注目し、ポルフィリン色素の吸着状態についての概説を試みる。

Abstract: Clay minerals are commonly used industrial materials. On the other hand, they are unique and attractive materials from the viewpoint of science, because they have very flat surface and density-variable anionic charges. Clay minerals-functional organic dye complexes are suitable model for the investigations on the interaction between inorganic surface and organic guest molecules, which are important subject in the field of surface sciences. Recently, we found out that the adsorption density and molecular orientation of porphyrin dye on the clay surface can be controlled. In this paper, the detailed adsorption behavior of porphyrin dyes on the clay surface is described.

Key words: clay minerals, porphyrin, electrostatic interaction, hydrophobic interaction, artificial light harvesting

1 はじめに

我々は、人工光合成系の構築、光機能性材料の開発を

目指して、無機有機複合体について研究を進めている。特に、無機物として粘土鉱物、有機物としてポルフィリン化合物をはじめとする機能性色素に注目し、その構造、光機能について明らかとしてきた。植物の光合成においては、主に蛋白質がホスト材料となり、各機能性分子の

連絡者: 高木 慎介
E-mail: takagi-shinsuke@tmu.ac.jp

位置制御, 化学的性質の制御を行っている。我々は, 制御が困難である蛋白質のかわりに特異な二次元平面, または, 三次元空間を提供する層状化合物の一種である粘土鉱物を用いた複合系について研究を行ってきた。これまでの研究により, 粘土鉱物をホスト材料に用いることで, ポルフィリン色素の吸着集合構造の制御, または, 吸着配向制御が可能であることがわかってきた^{1, 2)}。そのような構造制御, 光化学的な性質の制御を考えると, 粘土鉱物と, ゲストであるポルフィリン色素間の相互作用は決定的に重要な役割を果たす。本稿では, 主に静電相互作用と疎水性相互作用を利用した分子レベルでのポルフィリン分子の配列, 配向制御, 光化学的な性質の制御を題材として, 無機表面と有機分子間の相互作用について考察する。

2 粘土鉱物とポルフィリン色素

粘土鉱物^{3, 4)}は, (1) 原子レベルで平滑な平面を提供する, (2) 密度や発生位置が可変な電荷を有する, (3) 容量が可変な層間微小環境を有する, (4) 化学合成物では完全に無色である, 等の特徴を有する。多くの粘土鉱物はその骨格中に負電荷を持っていることから, 正電荷を有する有機分子と容易に静電的に複合化する。光機能材料の観点からは, 特に化学合成粘土鉱物においては, その分散水溶液や固体膜が透明化できる点も大きな魅力である⁵⁾。Fig. 1 に粘土鉱物の基本骨格を示した。この基本骨格が二次元に連なり, 広大, かつ, 極めて平滑なシート状粒子 (Fig. 1 (b)) を形成する。サポナイトと呼ばれる粘土鉱物では, 表面四面体層の Si^{4+} が Al^{3+} に同型置換することにより負電荷を発生させている。その典型的な組成式は $[(\text{Si}_{7.20}\text{Al}_{0.80})(\text{Mg}_{6.00})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0.80} 0.80\text{Na}^+$

で表され, 理論表面積は $7.5 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, 理論カチオン交換容量 (CEC) は $0.997 \text{ mmol g}^{-1}$ である。粘土鉱物は固体状態ではナノシート粒子が積層している場合が多いが, 条件によっては, 各シート間が膨潤することにより, シート間距離が可逆に変化する。また, 水中では条件により完全に剥離し, 1枚シートの状態で分散する。また, シート上の負電荷の分布は統計的にはヘキサゴナルを近似できると考えられる。

一方, ポルフィリン色素 (Fig. 1 (d), (e)) は, 大きな π 共役系を持ち, 興味深い光化学特性, ならびに, 酸化還元特性を有する代表的な機能性色素である⁶⁾。天然系においては, 中心元素として Mg, Co, Fe などを有する類縁体が, クロロフィル, 補酵素などとして重要な機能を提供している。特に, 光合成においては, その類縁体が, 光捕集系, 光反応中心の両方で重要な役割を担っている。本稿では, 主にカチオン性の tetrakis (1-methyl-pyridinium-4-yl) porphyrin (H_2TMPyP) や tetrakis (*N,N,N*-trimethyl-anilinium-4-yl) porphyrin (H_2TMAP) を取り扱う。

3 静電相互作用を利用したポルフィリン分子間距離制御

一般的な粘土鉱物は負電荷を有するため, 正電荷を有するゲスト種と容易に複合化する。静電相互作用の他, ファンデルワールス力, 疎水性相互作用などのバランスにより, 吸着力や吸着状態が決定される。しかし, 一般的には, 有機色素分子は無機物表面で著しく会合しやすく, 思い通りに光化学反応系を設計, 作成することは極めて困難である。特に H 型会合体や不規則な会合体を形成した場合には, その電子的励起状態の励起寿命は著しく短くなり, 分子間反応を行うことが困難となる。我々

Fig. 1 粘土鉱物 (化学合成サポナイト) の単位構造 (a) と, 粘土粒子 (b), および, その表面拡大 AFM 像 (c)。カチオン性ポルフィリンの構造式, $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ (d) と $\text{H}_2\text{TMAP}^{4+}$ (e)。

Fig. 2 サイズマッチング則（ゲスト色素分子内正電荷間距離と、粘土鉱物上負電荷間距離の関係）による、粘土鉱物上におけるポルフィリン分子の高密度無会合吸着構造のイメージ図。

は、静電相互作用を積極的に利用することにより、粘土鉱物上におけるポルフィリン色素の高密度無会合構造が作成可能であることを見出している。このことにより、粘土-色素複合体における多様な光化学反応が可能となる。様々な構造を有するポルフィリンを用いた検討の結果、吸着構造を決定する重要な因子は、粘土鉱物上でのアニオン電荷間距離とポルフィリン分子内でのカチオン間距離の一致であることが明らかとなり、Size-Matching Rule（サイズマッチング則）として提唱した（Fig. 2）^{1, 2, 7, 8)}。典型的な粘土鉱物上でのポルフィリン平均分子間距離は2.4 nm となり、基底状態では相互作用がないが、電子的励起状態では相互作用が可能な絶妙な分子間距離を与える。

Fig. 2 の例では、粘土鉱物上とポルフィリン分子内の電荷間距離に、0.15 nm の差（ $=1.2-1.05$ nm）がある。様々なポルフィリン分子を用いて検討したところ、およそ0.2 nm 程度の差までは、サイズマッチング則が適用できることがわかった。すなわち、このことを利用すると、異なる電荷密度を有する粘土鉱物を用いることで

ポルフィリン分子間距離を精密に制御可能であることが予想される。粘土鉱物上の電荷間距離（電荷密度）は、表面四面体層 Si の Al による置換率で決定される。実際に Al による置換率を変化させた粘土鉱物を水熱合成し、ポルフィリン化合物との複合化についての検討を行った⁹⁾。具体的には、組成式 $[(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{Al}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-(x-y)}$ において、 $x=0.33\sim 1.61$ のものの合成を行った。この Al 置換率は、粘土鉱物上の負電荷分布がヘキサゴナルであると仮定すると、電荷間距離が、 $1.92\sim 0.83$ nm であることに対応している。このような粘土鉱物と、それぞれ、分子内電荷間距離が1.05 nm, 1.31 nm である $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ 、および、 $\text{H}_2\text{TMAP}^{4+}$ （Fig. 1d, e）との複合化挙動を検討したところ、いずれの組み合わせにおいても、ポルフィリンは会合すること無く粘土鉱物上に吸着したが、その飽和吸着量は異なった。すなわち、飽和吸着時におけるポルフィリンの平均分子間距離は、粘土鉱物上の電荷間距離に応じて変化することが明らかとなった。Fig. 3（a）に、粘土鉱物上の電荷間距離と、飽和吸着時におけるポルフィリンの平均分子間距離の関係を示した。いずれのポルフィリンにおいても、ポルフィリン分子内の電荷間距離と粘土鉱物表面上の電荷間距離がほぼ一致した時に、最も平均分子間距離が小さく、すなわち、高密度な吸着が起きていることがわかる。このような手法によるポルフィリン分子間距離制御の概念図を Fig. 3（b）に示した。

一方、ポルフィリンとして分子内に正電荷を8個持つものを用いると分子間距離は長くなり、ポルフィリンとして正電荷を2個、負電荷を2個持つものを用いると分子間距離は短くなることがわかった⁹⁾。これらは、粘土鉱物-ポルフィリン間の静電相互作用に加えて、ゲストであるポルフィリン分子間の静電相互作用が加わった結

Fig. 3 粘土鉱物上の電荷間距離と飽和吸着時におけるポルフィリンの平均分子間距離の関係（a）と、ポルフィリン分子間距離制御のイメージ図（b）。

果であると考えられる。以上のことより、ホスト材料とゲスト分子間の静電相互作用、ゲスト-ゲスト間の静電相互作用を分子レベルで考えることにより、無機表面における有機分子のナノレベルでの集合構造制御が可能であることがわかった。このことを利用することにより、高効率なエネルギー移動系の確立に成功し、人工光捕集系構築への足がかりを得ている¹¹⁻¹³⁾。

4 疎水性相互作用を利用したポルフィリン分子配向制御

前節では、主に静電相互作用に基づく無機表面上でのゲスト分子間距離の制御について述べた。しかし、当然のことながら、物質間での相互作用は複雑であり様々な相互作用が同時に働いている。本節では、分子内に2個のピリジニウム基、2個のフェニル基を有するポルフィリン (*cis*-DPyP²⁺ (Fig. 4 (a) 右)) と粘土鉱物からなる複合体の挙動について述べる。この分子においては、分子の一部のみが粘土鉱物と静電相互作用しうが、残りの疎水部は、吸着に対しどのような効果を及ぼすだろうか? はじめに、水中に単層剥離分散した粘土鉱物に *cis*-DPyP²⁺ を吸着させたところ、意外なことに、*cis*-DPyP²⁺ は H₂TPyP⁴⁺ と同様に、粘土表面に対して水平に吸着した (Fig. 4 (b) 左)。 *cis*-DPyP²⁺ が、どのような相互作用に基づいて粘土鉱物と複合化しているのかを、溶媒効果、温度効果の観点から解明を試みた。

ポルフィリン分子が粘土鉱物上において水平配向を取っているか否かは、その吸収スペクトルの極大吸収波長、および、導波路上における吸収スペクトルの二色性¹⁴⁾

から決定することができる。溶媒効果は、水中における各有機溶媒の比率を変化させ検討を行った¹⁵⁻¹⁷⁾。様々な有機溶媒の効果を検討したところ、特定の有機溶媒を粘土-*cis*-DPyP²⁺ 複合体に添加することにより、ポルフィリンの吸着配向は、水平配向から非水平配向に変化することがわかった。Fig. 5 に各有機溶媒の配向変化の誘起のしやすさを示した。Fig. 5 の縦軸は、配向変化に必要な有機溶媒の容量%であり、値が小さいほど少量の有機溶媒でポルフィリンの非水平配向への配向変化を誘起することを示す。誘電率、双極子モーメント、拡散パラメータ、極性パラメータ、水素結合パラメータなどの各種溶媒パラメータと、ポルフィリン配向変化への効果との間の相関について検討したところ、溶媒の水素結合パラメータが極めて高い相関性を示すことが明らかとなった。水素結合パラメータは疎水性相互作用と深い関係があるため、この実験結果は、粘土表面とポルフィリン疎水部の疎水性相互作用が、*cis*-DPyP²⁺ が水平配向をとる際の主要な相互作用であることを強く示唆している。

上記の推論を検証するため、粘土-*cis*-DPyP²⁺ 複合体における温度効果について検討を行った。Fig. 6 に、ジメチルホルムアミド/水 (6/4 (v/v)) 溶液中での、粘土-*cis*-DPyP²⁺ 複合体の吸収スペクトルにおける温度効果を示した。短波長側の吸収は非水平配向成分によるものであり、長波長側の吸収は水平配向成分によるものである (Fig. 6 (a))。温度を上げるに従って、水平配向成分が増えていることがわかる。この吸収スペクトルより、

Fig. 4 異なる配置でカチオン性置換基を有するポルフィリン誘導体 (a) と、ポルフィリン分子の水平配向と非水平配向のイメージ図 (b)。

Fig. 5 各種溶媒パラメータとポルフィリン配向変化への効果との間の相関 (縦軸は、配向変化に必要な有機溶媒の容量%)。

Fig. 6 ジメチルホルムアミド/水 (6/4(v/v)) 溶液中での、粘土-*cis*-DPyP²⁺複合体の吸収スペクトルにおける温度効果 (a) と、その van't Hoff plot (b)。

各温度における平衡定数を求め、van't Hoff plot を作成した (Fig. 6 (b))。van't Hoff plot の解析より、配向変化における熱力学パラメータは、 $\Delta H = -25.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = -77.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta G = -2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (at 300 K) と求まった。このことより、エンタルピー的には非水平配向が有利であり、エントロピー的には水平配向が有利であることがわかった。ここで、疎水性相互作用について考えてみると、その起源はエントロピー項であるとする説が有力である。エントロピー的に不利な水素結合ネットワークにあずかる水分子の数を減らすことが、疎水性相互作用の主な起源であるとする考え方である。すなわち、非水平配向の時には、ポルフィリン、及び、粘土鉱物周辺に形成される水分子のネットワーク形成の容量が大きいが、水平配向状態となることで水分子のネットワーク形成の容量が小さくなる、従って、エントロピー的に、水平配向が有利になると考えることができる。以上のことを総合して考えると、周囲の環境を変えることによる疎水性相互作用の制御により、ポルフィリン分子の配向状態を制御可能であると考えられる。

5 粘土鉱物-ポルフィリン色素複合体の応用研究

ここまで、粘土鉱物-ポルフィリン色素複合体の分子レベルでの複合体構造変化の基礎的挙動について述べてきた。このような、構造制御技術を用いれば多くの応用的な研究を論理的に進めることができる。特に、これらの分子集合構造制御技術は、時間と距離に鋭敏に左右される光化学反応を行う際に大変効果的、かつ、有用である。

ポルフィリン分子間距離制御の技術を用いれば、励起寿命を保ったままポルフィリン色素の高密度構造を作成

Fig. 7 粘土鉱物上における光捕集型エネルギー移動の模式図 (○: エネルギー供与体, ●: エネルギー受容体)。

することができ、このような構造は人工光捕集系への展開が可能である (Fig. 7)¹¹⁻¹³。実際に、エネルギー供与体とエネルギー受容体を粘土鉱物上に混在させることにより、効率の良いエネルギー移動系を構築することが出来た。分子間距離の制御により、i) 会合体形成 (基底状態での色素間相互作用) 抑制によるエネルギー供与体分子の短寿命化の抑制、ii) 色素分子の固定化によるエネルギー移動過程以外の蛍光消光 (電子移動反応等による消光)、及び、自己消光の抑制、iii) エネルギー供与体とエネルギー受容体が相分離せず有効な隣接が起きること、などの効果を実現することができる。

ポルフィリン分子配向制御の技術を用いれば、光化学反応の効率制御や、環境応答性色素材料などに応用可能である。カチオン性ポルフィリンは、前述のように、水平配向状態では通常の状態に比べて極大吸収波長が大きく長波長シフトしている。これは、粘土鉱物の高い平面性を反映して、ポルフィリン分子全体が共平面化するこ

とによる¹⁸⁾。一方、非水平配向になると分子内の共平面化が緩和され、長波長シフトが解消される。従って、周囲の環境に応じて、ポルフィリンの吸着配向が変化し、その結果、ポルフィリンの色調が変化するという興味深い現象が起きる。実際の材料化を視野に入れ、粘土鉱物-ポルフィリン複合膜の作成について検討した。その結果、透明な複合膜を作成できることが明らかとなり、実際に環境によって、緑色(空気、ヘキサン、シクロヘキサン)、褐色(水、アセトン)、ピンク色(ジオキサン、ジメチルホルムアミド)と可逆に色調変化が起きることがわかった¹⁶⁾。すなわち、ソルバトクロミズム材料として機能することが明らかとなったが、そのメカニズムがポルフィリンの配向変化に基づくという点が大変ユニークである。この配向変化のしやすさはポルフィリンの構造に強く依存する。分子内に正電荷を2個、負電荷を2個有する両性ポルフィリンでは、水中では水平配向であるが、微量の有機溶媒の添加により極めて容易に配向変化を起こす。両性ポルフィリンでは、分子内に負電荷を有するため、粘土鉱物上の負電荷と静電的な反発をするためである。

また、色素が粘土鉱物表面に固定化されることは、擬似的な結晶状態と考えることができる。すなわち、溶液中に溶解している場合とは異なり、色素の分子運動の固定化、色素の構造変化などが起こり、様々な光化学特性が変化する。例えば、溶液中で無蛍光性の色素が粘土鉱物上では発光性になるなどの興味深い現象が観察される^{19, 20)}。単分子の物性制御のみならず、化学反応そのものを制御できる可能性も見出されており、夢は尽きない²¹⁾。

6 まとめ

本稿では、ホスト材料として粘土鉱物、ゲスト分子としてポルフィリン化合物を取り上げ、その複合体形成挙動について、主に、静電相互作用と疎水性相互作用の視点から議論した。もちろん、実際の相互作用は極めて複雑であり、実際の系は多くの相互作用のバランスによって成り立っているが、多点の静電相互作用や、平面型のホスト・ゲストを用いることで、ひとつの相互作用を強力に働かせ、論理的に分子レベルでの複合体構造制御を行うことができる可能性がある。さらに、ゲスト-ゲスト間の相互作用を加えることで、より精密なゲスト分子間距離の制御が可能なることもわかってきた。界面における、無機物と有機物の相互作用は普遍的に重要な研究課題と思われるが、粘土鉱物-機能性色素複合体は、その好適な研究モデルとなりうる。本稿で示した研究例はその可能性を強く感じさせるものであると考えている。こ

のようなモデルのもとに、さらに基礎的な知見を重ねることが、長い目でみれば、応用、実用に対しても大きな意義を持つものと信じている。本稿は、ざっくりとした記述となってしまっており、細かい点でのご批判も多いかと思われるが、油化学の進展に少しでも刺激となれば幸いである。

文 献

- 1) S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir*, **29**, 2108 (2013).
- 2) S. Takagi, M. Eguchi, D. A. Tryk, H. Inoue, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **7**, 104 (2006).
- 3) M. Ogawa, Y. Ide, T. Okada, *Chem.-Asian J.*, **7**, 1980 (2010).
- 4) K. Takagi, T. Shichi, *J. Photochem. Photobiol., C*, **1**, 113 (2000).
- 5) T. Fujimura, T. Shimada, S. Hamatani, S. Onodera, R. Sasai, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir*, **29**, 5060 (2013).
- 6) S. Takagi, H. Inoue, *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, **4**, 215, Marcel Dekker (1999).
- 7) S. Takagi, T. Shimada, M. Eguchi, T. Yui, H. Yoshida, D. A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir*, **18**, 2265 (2002).
- 8) M. Eguchi, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 403 (2004).
- 9) T. Egawa, H. Watanabe, T. Fujimura, Y. Ishida, M. Yamato, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Yoshida, H. Inoue, S. Takagi, *Langmuir*, **27**, 10722 (2011).
- 10) S. Takagi, S. Konno, Y. Aratake, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, *Microporous & Mesoporous Materials*, **141**, 38 (2011).
- 11) Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14280 (2011).
- 12) Y. Ishida, R. Kulasekharan, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir*, **29**, 1748 (2013).
- 13) Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9154 (2013).
- 14) M. Eguchi, H. Tachibana, S. Takagi, D. A. Tryk, H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1350 (2007).
- 15) M. Eguchi, S. Takagi, H. Inoue, *Chem. Lett.*, **35**, 14 (2006).
- 16) S. Takagi, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, Y. Ishida, D. A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir*, **26**, 4639 (2010).
- 17) M. Eguchi, T. Shimada, D. A. Tryk, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9245 (2013).
- 18) Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 7879 (2012).
- 19) T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2774 (2013).
- 20) T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 7823 (2013).
- 21) T. Umemoto, Y. Ohtani, T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *Chem. Commun.*, **50**, 314 (2014).