研究論文

色材, 76 [12], 459-462 (2003)

リボフラビンをドーブしたシリカゲル中における 光電子移動による銅ナノ微粒子の生成

野口真人*・福田成美*・藤村和憲*・石塚浩二*・内田佳邦*・松井和則*

要 旨

Cu^{2+} , エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) およびリボフラビンをドーブしたゲルをゾルーゲル法により作製し, 光照射により銅微粒子の生成を試みた。シリカゲル中のリボフラビンの蛍光強度は光照射で減少し, 新たにルミクロムの蛍光が観測された。 Cu^{2+} , EDTA およびリボフラビンをドーブしたゲルを光照射すると, 575 nm に新たな吸収ピークがあらわれた。これは数ナノサイズの銅微粒子のプラズモン吸収と一致しており, 銅ナノ微粒子の生成を示している。この銅微粒子の吸収は, 大気に放置しておくと消失したことから, この微粒子は酸化されやすいものと考えられる。また EDTA を過剰に加えないと銅微粒子は生成しない。以上のことなどからリボフラビンの光電子移動で銅微粒子は生成し, そのリボフラビンは EDTA から電子を受け取って再生していると結論される。

1. 緒 言

金属微粒子をガラス中に分散させた物質は, 非線形光学効果を示す材料として注目されている。その作製方法として, 従来は高温でのガラス溶融, イオン注入, スパッタリングなどが用いられているが, 中でもゾルーゲル法を用いてシリカ中に銀微粒子や金微粒子を生成した結果が報告され, 新規作製方法として注目されている^{1,2)}。ゾルーゲル法は, 金属アルコキシドの加水分解により酸化物の固体を生成する低温合成のプロセスであるので, 従来の方法にくらべて比較的容易にさまざまな条件で試料を作製することが可能となる。

Cu^{2+} -エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 錯体とリボフラビンを含む溶液に光照射をすると, リボフラビンから銅イオンへの光電子移動が起こり, 金属銅が生成することが知られている³⁾。ゾルーゲル法では色素分子と金属イオンを同時にマトリックス中に分散させることができる。そこで本研究においては, シリカの細孔中において上記光反応による銅微粒子の生成反応について検討した結果を報告する。

2. 実 験

銅イオンをドーブしたゲルの作製条件はつぎのとおりである。テトラメトキシシラン (TMOS, 東京化成) 10.0 mL, メタノール (同仁化学研究所) 5.0 mL, エチレングリコール (関東化学) 5.0 mL, 0.1 M HC 10.2 mL, 0.22 M エチレンジアミン四酢酸 2 Na (EDTA, 同仁化学研究所) 水溶液 1.9 mL, 1.0×10^{-4} M リボフラビン (東京化成) 水溶液 2.5 mL, 0.12 M CuSO_4 (和光純薬工業) 水溶液 2.5 mL をそれぞれ混合し 1 時間かくはんし

た。この溶液を 1 cm 角のプラスチックセルにいれ, ピンホールを開けたフィルムで覆って, 暗所に保管した。エチレングリコールはゲルの乾燥時にひび割れが生じるのを抑制するために添加している。EDTA の添加量の効果をしらべるため, 0.22 M の EDTA 水溶液を 1.4 mL および 1.5 mL とした条件でも作製した。その他ゾルーゲル中でのリボフラビンのスペクトルをしらべるため, TMOS 10.0 mL, メタノール 10.0 mL, 1.0×10^{-4} M リボフラビン水溶液 5.0 mL, 1.0 M HC 10.2 mL または 0.1 M NH_3 0.2 mL を添加した試料も作製した。銅イオンをドーブしたゲルについても, 0.1 M NH_3 0.2 mL を添加した試料を作製したが, 溶液のかくはん中にゲル化してしまい測定用の試料にはならなかった。

光照射時にプラスチックセルを密閉し, 500 W の超高压水銀灯 (ウシオ) の光を赤外線カットフィルター IRA-25 S (東芝) を通して照射した。紫外可視吸収スペクトル, 蛍光スペクトルの測定には, それぞれ Ubest-50 (日本分光), FP-777 (日本分光) を用いた。試料作製, 光照射, 測定のいずれも室温で行った。

3. 結果と考察

ゲル中におけるリボフラビンの挙動をしらべるために, リボフラビンのみをドーブした酸性触媒添加のゾルーゲル系における吸収スペクトルとゾルーゲル系の重量変化を測定した。図-1 に結果を示す。ゾル中では 365 nm と 442 nm にピークを示し, その吸光度は若干長波長側のピークで大きくなっている。短波長側のピークは反応時間の経過で相対的に吸光度を増加させながら赤色シフトした。1 か月後では, 386 nm へとシフトし, 442 nm のピークは肩状となった。吸収スペクトルの変化は, ゲルの重量変化がほぼ停止したあたりから顕著に見られることから, ゲルの乾燥過程がその変化に影響をおよぼしているものと推察できる。

図-2 に塩基性触媒添加のゾルーゲル系における吸収スペクト

平成 15.7.1 受理

*関東学院大学工学部工業化学科

神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1 (〒236-8501)

Fig. 1 Changes of the absorption spectrum of riboflavin in the acidic sol-gel system of TMOS (A) and its weight (B).

Fig. 2 Change of the absorption spectrum of riboflavin in the basic sol-gel system of TMOS.

ルの変化を示す。塩基性においては、358 nm, 441 nm のピークが2か月には373 nm, 444 nm となり、短波長のバンドが大きくなったが、酸性触媒条件ほどではなかった。

リボフラビンの短波長のバンドは、溶媒環境でピークがシフトすることが知られている^{4,5)}。たとえば、エタノール中で、358 nm, 447 nm の二つのピークが、水中では374 nm, 449 nm と、溶媒極性が大きくなるのにもなって短波長バンドで赤色シフトが観測されている。塩基触媒において見られた変化は、ゾルーゲル系において分子プローブで観測された極性の変化と良く一致している。すなわち、ゾル中ではエタノール/水の混合溶媒の極性

Fig. 3 Change of the fluorescence spectrum of riboflavin in the acidic xerogel of TMOS aged for 3 months after photoirradiation (A). (B) shown as a normalized intensity.

に近いが、エタノールなどの溶媒が蒸発して乾燥するのにもない、ゲル表面のシラノールや吸着された水分子の影響で、ほぼ水の極性に近くなることが報告されている^{6,7)}。また酸性ゲル30日後のスペクトルは、長波長のピークが短波長に移動し、短波長のピークが長波長に移動して1本のバンドになるというリボフラビンのカチオン種の特徴を示しており、乾燥ゲル中でのカチオン種の生成が示唆される⁸⁾。

以上のことから、ゾルーゲル系におけるリボフラビンの環境は、ゾル状態では混合溶媒に類似しているが、ゲルの乾燥にともないシラノールや吸着水に囲まれた状態になっていると考えられる。酸性触媒条件においては、カチオン種も生成している。テトラフェニルポルフィリン (H_2 TPP) を酸性の触媒を添加しない条件でゾルーゲル中にドープしたとき、ゲルの乾燥過程で H_2 TPP が H_4 TPP²⁺ に変化することが報告されており、これはゲル中シラノールの酸強度増加によるものと考えられている^{9,10)}。今回の結果も、酸性条件下でゲルの乾燥過程において、ゲル表面の酸性が強くなり、リボフラビンへのプロトン付加が起きたものと推察される。

図-3(A)に乾燥3か月後の酸性ゲルの蛍光スペクトルを示す。530 nm にリボフラビンの蛍光が観測される。このゲルを光照射していくと、ピークは525 nm にシフトし、1時間で蛍光強度は照射前の20%に減少した。図-3(B)にピーク強度を規格化したス

Fig. 4 Absorption spectra of gels including Cu^{2+} , riboflavin and EDTA for various photoirradiation time: (a) Before irradiation, (b) after 2-h irradiation, (c) after 4-h irradiation, and (d) left in the atmosphere for a day after 4-h irradiation.

Fig. 5 A difference spectrum before and after 2-h irradiation shown in Fig. 4.

ペクトルの変化を示す。照射とともにあらたに 474 nm 近辺にピークが生成している。これは既報のように^{11,12)}、ゲル中においても光反応でリボフラビンからルミクロムが生成していることを示している。

図-4 に、硫酸銅、EDTA、リボフラビンをドーピングした作製 2 週間後の酸性ゲルの吸収スペクトルを示す。照射前(a)には、442 nm にリボフラビンの吸収ピーク、739 nm に Cu^{2+} -EDTA 錯体の吸収ピークが観測される。照射とともに、赤褐色の領域がゲルの中心から外側に拡がり、光反応生成物が生じていることがわかる。その吸収スペクトルには、400 nm から 600 nm にかけて全体的な吸収の増加と 575 nm 付近のピークの成長が見られた。またリボフラビンのピークは観測できなくなった。またこのゲルを大気にさらしておくと、1 日後には 575 nm の吸収が消失した (図-4(d))。照射前後の差スペクトルを図-5 に示す。このスペクトルは銅微粒子のプラズモン吸収に対応しており、そのピーク 575 nm から数ナノメートルの大きさであることが見積も

Fig. 6 Absorption spectra of gels including Cu^{2+} , riboflavin and various amounts of EDTA after 4-h photoirradiation: (a) Before irradiation, (b) 1.4 mL EDTA, (c) 1.5 mL EDTA and (d) 1.9 mL EDTA.

Fig. 7 Schematic diagram for the photochemical reduction of copper ions by riboflavin in sol-gel silica.

れる¹³⁾。

水溶液中での銅微粒子の生成には、 Cu^{2+} -EDTA 錯体を形成するよりも過剰な EDTA を加えないと起きないことが報告されている³⁾。そこで、EDTA の量を変えて作製した 2 週間後のゲルに、光照射を 4 時間おこなったときの変化をしらべた結果を図-6 に示す。今回の条件においては、EDTA が 1.36 mL で Cu^{2+} : EDTA の物質量の比が 1:1 となる。(b) 1.4 mL では 600 nm 付近に肩が若干あらわれるものの、銅微粒子のプラズモンピークは明瞭には見られない。それに対し EDTA が (c) 1.5 mL では 600 nm に吸収があらわれていることから、 Cu^{2+} -EDTA 錯体を形成し、さらに錯体を形成していない過剰の遊離 EDTA の存在が今回の反応においても重要であることが確認できた。

また水溶液中では、溶存酸素が消費された後に銅微粒子が生成している³⁾。ゲル中の反応での酸素の効果をしらべるため、密閉しないで照射したところ、銅微粒子による赤褐色の領域がゲルの中心部に若干生じるものの、周辺部にはほとんど生成しなかつ

た。図-4(d)に示すように光照射後のゲルを大気中に放置すると、プラズモン吸収が消えているが、その赤褐色の領域の変化は均一ではなく周辺部から徐々に消失していくことが観察された。以上の結果から、ゲル中へ酸素の拡散が起きてゲル中の銅微粒子の生成を抑制したり、生成した銅微粒子を酸化していると結論される。

図-7に、これらの反応の模式図を示す。シリカゲル中に分散されたりボフラビン分子が光を吸収して、LUMOに光励起電子を、HOMOに色素の正孔を生成する。光励起された電子が、酸素分子を過酸化水素に還元して溶存酸素を消費した後、 Cu^{2+} -EDTA錯体に移動してCuへの還元が起こる。遊離EDTAは、犠牲試薬としてリボフラビンの正孔へ電子を供給してリボフラビンを再生する。今回示した結果は作製後2週間のものであったが、作製直後から作製後6か月の試料においても銅微粒子の生成が確認できた。シリカゾル-ゲル中におけるこのような反応は、分子やイオンの拡散が水溶液中とくらべて遅くなっているということはあるが、基本的に水溶液中と同様であることがたしかめられた³⁾。

4. 結 論

ゾル-ゲルガラスの細孔内において、リボフラビンの光電子移動により銅ナノ微粒子が生成することが確認された。この方法により、ナノサイズの空間におけるナノサイズの微粒子の生成が可能となり、さらに微細な加工技術と組み合わせることで、より興

味深いナノテクノロジーの手法として発展するものと期待される。

文 献

- 1) I. Tanahashi, T. Mitsuya: *J. Non-Cryst. Solids*, **181**, 77 (1995).
- 2) G. De, A. Licciulli, C. Massaro, L. Tapfer, M. Catalano, G. Battaglin, C. Meneghini, P. Mazzoldi: *J. Non-Cryst. Solids*, **194**, 225 (1996).
- 3) S. Morishita, K. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2425 (1995).
- 4) J. Koziol: *Photochem. Photobiol.*, **5**, 41 (1966).
- 5) M. D. Greaves, R. Deans, T. H. Galow, V. M. Rotello: *Chem. Commun.*, 786, (1999).
- 6) K. Matsui, T. Nakazawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 11 (1990).
- 7) K. Matsui, K. Nozawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2331 (1997).
- 8) A. J. W. G. Visser, F. Müller: *Helv. Chim. Acta*, **62**, 593 (1979).
- 9) K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima: *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1**, 85 (1993).
- 10) 野沢和洋, 橋本信行, 松井和則: 日化, 994 (1995).
- 11) J. Koziol: *Photochem. Photobiol.*, **5**, 55 (1966).
- 12) J. B. Fox, Jr., D. W. Thayer: *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, **68**, 174 (1998).
- 13) S. Nakao, Y. Miyagawa, K. Saitoh, M. Ikeyama, H. Niwa, S. Tanemura, S. Miyagawa, M. Tazawa: *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **36**, 7681 (1997).

Formation of Copper Nanoparticles in Silica Doped with Riboflavin by Photoinduced Electron Transfer

Masato NOGUCHI*, Narumi FUKUDA*, Kazunori FUJIMURA*, Kouji ISHIZUKA*,
Yoshikuni UCHIDA* and Kazunori MATSUI*

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kanto Gakuin University,
Mutsurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama 236-8501

Abstract

Copper nanoparticles were formed by photoirradiation of sol-gel silica doped with Cu^{2+} ions, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and riboflavin. The formation of copper nanoparticles was identified by the plasmon peak around 575 nm. The experimental results indicated that the photo-induced electron transfer reaction of riboflavin formed the copper nanoparticles in the silica pore.

Key-words: Riboflavin, Sol-gel, Nanoparticle, Copper