

博士論文概要

論文題目

Nanoscopic and Macroscopic Organization of
Cationic Cyanine Dyes
with Inorganic Layered Materials

無機層状結晶を利用した
カチオン性シアニン色素の
ナノおよびマクロスケールでの組織化

申請者

氏名

宮元	展義
Nobuyoshi	Miyamoto

専攻・研究指導
(課程内のみ)

--

近年、新規な光デバイスやエネルギー変換材料等への応用の観点から、光機能性種を包含した無機有機ナノ複合体が注目を集めている。なかでも、無機層状結晶の層間に光機能性分子をインターカレートすることで得られる層間化合物は、層間の2次元場における機能種の配向・組織化・固定化に基づく特異な光機能が発現することがあり興味深い。このような系での物性発現・制御には、層間での色素の会合状態の制御や層面内方向での色素の配列制御が重要となる。しかしながら、層間または層表面における有機色素の配向や配列を高度に制御することは未だ困難である。また層間化合物はほとんどの場合微結晶として得られるため、異方的構造をマクロ物性に反映させることは困難であった。本論文では、これらの背景から、強い色素間相互作用により高次の会合体を形成することが知られるシアニン色素に着目し、様々な層状結晶と複合化させた際の色素の配向・会合・吸着の状態を検討することで、層状結晶を利用した機能性分子の配向・微構造制御に関する一般的指針を得ること、また最終的には制御された微構造に基づく光機能を有するナノ複合体を構築することを目的とした。さらには、層状結晶の剥離・分散を利用して配向薄膜およびリオトロピック液晶状態のホストを得る検討により、色素をマクロスコピックな異方性や柔軟性を有した状態で組織化することを目的とした。

本論文は全8章より構成されている。第1章では、無機層状結晶のインターカレーションと層剥離によるナノ材料の構築、および光機能性種の層間化合物の応用について概説することで、本研究の意義を明らかにした。

第2章から第4章では、ホストゲスト相互作用に基づく色素の会合、会合体の微構造、および配向のナノスコピックな制御について検討した。第2章では、種々の層状ケイ酸塩に吸着したシアニン色素の吸着・会合状態を比較検討した。5種の粘土鉱物および層状ポリケイ酸塩マガディアイトに色素を吸着させ、その可視スペクトルを比較することで、(1)吸着量が小さい場合、(2)アルキルアンモニウムが共吸着した場合、(3)層状結晶の粒径が小さい場合に、色素の会合が抑制されることが分かった。一方、会合体が形成される場合でも、反応条件や用いるホストの性質によって、会合数や会合体の微構造が変化することが明らかとなった。

第3章では層状結晶によるシアニン色素の配向と会合の制御についてのより詳しい知見を得るため、単結晶の層状結晶（層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ ）表面に3種のシアニン色素会合体を吸着させ、その会合状態およびマクロ配向を検討した。吸着したシアニン色素はそれぞれの色素の特性に従ってJ会合体またはヘリングボーン型会合体を形成した。偏光可視スペクトルから、色素の双極子モーメントがホスト結晶の結晶軸にそって一軸的に配向し、配向の度合い・方向が色素によって異なることが分かった。 $K_4Nb_6O_{17}$ 表面では、イオン交換サイトが一定の周期で配列し、その配列周期は結晶軸によって異なっている。このような異方的な層表面と色素の静電的相互作用が色素配向に寄与しているものと考えられた。層

間化合物における面内方向でのゲスト配列の制御・同定は今までに行われたことがない。本合成法は色素のみならず、様々な物質系に応用することが可能であり、3次元異方性を有する超分子構造を容易に構築に有効な手法であると考えられた。

第4章では、層状チタン酸塩 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ および $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 層間への2種のシアニン色素のインターカレーションと、得られた層間化合物での可視光誘起電子移動反応について検討した。シアニン色素は両ホストの層間でJ会合体を形成したが、その微構造は用いる色素・ホストにより異なることが、可視スペクトルより示された。ESR スペクトルでは、可視光を照射したときのみシグナルが現れ、また蛍光スペクトルでは色素蛍光の消光が確認された。層間で生成した色素J会合体は優れた光増感作用を有することが知られているので、これらの現象は、光励起された色素会合体から半導体性の層状チタン酸塩への電子移動反応によるものと考えられた。電子移動で生成した電荷分離状態は最長で246分の長い寿命を有していた。このような安定な電荷分離状態には、層間化合物中の色素の会合やホストの性質、特異な微構造が寄与しているものと考えられた。安定な可視光誘起電荷分離状態の実現は光エネルギー貯蔵・変換システムへの応用で重要なステップであり、本系はこれらの応用のための新規材料・モデル系として有用であることが示された。

第5章から第7章では層状結晶の剥離・分散を利用した層状結晶のマクロ形態制御と、得られた特異な形態のホストを利用したシアニン色素のマクロスコピックな組織化について述べた。第5章では、層状チタン酸塩 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の剥離・再構築による自己保持性透明配向薄膜の作製と、得られた薄膜へのシアニン色素のインターカレーションを検討した。電荷密度の大きい層状結晶は層間の結合が強固であるため一般的に剥離は困難とされる。本章では、超音波処理や水熱処理がこのような層状結晶の剥離に有効であることを明らかにした。得られた薄膜は、形態を保ったまま色素をインターカレートしたことが、XRD測定より明らかとなった。偏光可視スペクトルから、取り込まれた色素は薄膜内のホストのマクロ配向に従って配列していることが確かめられた。このような薄膜は、層間化合物を光デバイスとして応用するため、また詳細な光化学的なキャラクタリゼーションを行うために有用である。

第6章では、層状ニオブ酸塩 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の剥離によるリオトロピック液晶の形成と液晶状態の層状結晶を利用したシアニン色素の組織化について述べた。 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の剥離はプロピルアミン水溶液との反応により進行し、剥離した層状ニオブ酸塩ナノシートが水に分散したゾルが得られた。このゾルはクロスニコル下で明瞭な光学テクスチャを示し、液晶相を形成していることが明らかとなった。また液晶は重力・剪断応力・界面張力によりマクロ配向した。この液晶ゾルにシアニン色素を添加すると、色素はニオブ酸ナノシート上に固定され、さらに液晶のマクロ配向を反映した色素配向が誘起されることが、偏光可視スペクトルによ

り明らかとなった。液晶性の板状粒子コロイドの報告例は極めて少ないが、本系はその中でも、非常に低い濃度において液晶を形成する特異な系である。またメソゲンである酸化ニオブシートが半導体性とイオン交換性を有するという特徴を有するため、色素の固定化媒体として有用であると考えられた。

ここで、本液晶の特異な安定性には、シートの大きな横サイズが寄与しているものと考えられた。そこで、広い範囲で粒径を制御したナノシートを調製することにより、液晶形成に影響を与える要因について検討した。まず $K_4Nb_6O_{17}$ 単結晶を出発物質として用いることで非常に大きな横サイズ（最大 $100\ \mu\text{m}$ ）を有するナノシートを調整し、これを超音波処理することで粒径制御に成功した。これまで、大きな層状結晶を剥離させることは困難であると考えられていたが、プロピルア水溶液中で $K_4Nb_6O_{17}$ 単結晶(数 mm 角)を水熱加熱することで剥離に成功した。得られた様々な粒径・濃度のナノシートゾルの液晶性を比較検討したところ、ナノシートの粒径が大きいほど、また濃度が高いほど、液晶相の形成が容易であることが示された。このことは排除体積効果に基づく理論的予測とおおまかに合致していることが分かった。

第7章では、層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ とモンモリロナイトが混合したナノシートコロイド液晶ゾルによるシアニン色素の組織化について述べた。ゾルにシアニン色素を加えた際の可視スペクトルおよび半透膜を通した物質移動の検討から、色素はモンモリロナイトのみに選択的に吸着されることが分かった。一方ゾルは、ニオブ酸シートの配向により液晶性を有した。また乾燥したゾルの XRD 結果から、2種のナノシートがミクロに相分離していることが推定された。これらより、混合ナノシートゾルは、液晶性と不均一な吸着場を有する新しい反応場・組織化媒体として応用可能であることが示された。

第8章では、本論文で得られた結果を総括した。様々な層状結晶に吸着したシアニン色素の会合・配向状態の検討から、ゲスト-ゲストおよびゲスト-ホスト相互作用を相補的に利用した色素の配向・会合状態の制御が可能となることを明らかにした。特に面内異方的な色素配列の制御が可能であることを示したのは特筆すべき成果である。さらには、層状結晶の剥離・分散を利用することで上記のようなナノスコピックな組織化だけでなく、色素の状態のマクロスコピックな異方性の発現およびコロイド化学的な物性の制御が可能であることを示した。これらの知見は、層状結晶の特徴を利用した機能性無機有機複合体材料を構築するための新しい指針を示し、新しい機能をもったナノ材料の創製に大きく貢献するものと考えられる。