

# ウェットプロセスによる無機層形成に対する 色素自己集積膜の構造安定性

(東理大工<sup>1</sup>・東理大院総化<sup>2</sup>) ○橋詰 峰雄<sup>1,2</sup>・上田 大地<sup>2</sup>・  
平出 拓也<sup>1</sup>・齋藤 良太<sup>2</sup>・飯島 一智<sup>1,2</sup>

【緒言】ゾル-ゲル法やバイオミネラリゼーションに倣った手法による無機層形成は、温和な溶液条件で簡便に実施できるため層状の有機-無機ハイブリッドの作製に有用な手法である。その際有機層の表面に適切な官能基を提示させ、無機層との強固な接合界面の形成を目指す場合が多い。もし無機層あるいはその前駆体との相互作用が強ければ、重縮合反応や結晶成長など、無機層形成の動的過程において有機層表面は機械的ストレスを受ける可能性がある。本研究では“やわらかい”有機層として色素（ポルフィリン誘導体）の自己集積膜を用い、その表層への無機層形成過程が集積膜の微視的構造に与える影響を評価した。

【実験】メソ位にカルボキシ基あるいはスルホ基を有するポルフィリン誘導体（TCPP および TPPS, Fig. 1）の自己集積単分子膜を基板上に直接、あるいは高分子電解質の交互積層膜を形成後、静電的相互作用を駆動力として作製した。それらの基板に対し、ゾル-ゲル法による金属酸化物層の成膜、または体液類似環境を用いたアパタイト層形成によってそれぞれ無機層を形成させた（Fig. 1）。一連の過程について、基板の分光測定によりポルフィリン誘導体の集積構造を評価した。

【結果および考察】Soret 帯に由来する吸収のピーク位置から、基板上で TCPP は J 会合構造をとっていることがわかり、Fig. 1 のような集積膜構造が示唆された。このとき基板表面にはカルボキシ基が提示されることになり、金属アルコキシドやカルシウムイオンとの相互作用が期待された。チタニアなど金属酸化物層の形成<sup>1)</sup>、アパタイト層の形成<sup>2)</sup>いずれの場合も TCPP の集積構造は変化しないことが分光学的に確認され、分子集合体集積膜であってもウェットプロセスによる無機層形成において剛直な足場として機能することがわかった。TPPS についても同様の結果となった。固体基板とポルフィリン誘導体集積膜との直接の相互作用が構造の剛直性をもたらしている可能性を検証するため、中間層として高分子電解質の交互積層膜を導入したのち、集積膜の作製を行った系についても検討を行った。

- 1) M. Hashizume, D. Ueda, T. Hiraide, in “*Integrating approach to photo functional hybrid materials for energy and environment*”, T. Akitsu, ed., Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY, in press.
- 2) M. Hashizume, R. Saito, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2011**, 119, 456–459.

## Structural Stability of Self-Assembled Monolayers of Dyes against Inorganic Layer Formation Using Wet Processes

M. HASHIZUME, D. UEDA, T. HIRAIDE, R. SAITO, K. IJIMA (Tokyo Univ. of Sci., mhashizu@ci.kagu.tus.ac.jp)

Inorganic layer formations using wet processes on organic layers are useful to create organic-inorganic hybrids because of their mild conditions. However, structural changes of the organic layers at the organic-inorganic interfaces might be induced because such processes involve inorganic crystal depositions or polycondensation reactions. In this study, firstly self-assembled monolayers of porphyrin derivatives having acidic functional groups were formed on solid substrates or polymer films. Biomimetic apatite deposition and metal oxide layer formation using sol-gel spin coating were conducted on the organic layer surfaces and change of the porphyrin derivative assembling structures during the processes were evaluated spectroscopically.

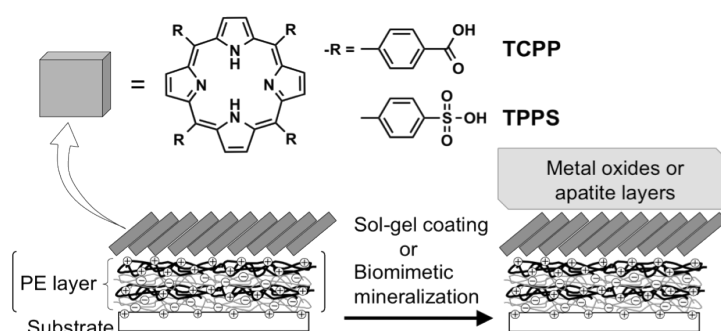


Fig. 1 Chemical structures of TCPP and TPPS and schematic illustration of this study. PE: polyelectrolyte.