

高密度かつ無会合状態でのポルフィリン/無機ナノシート複合体膜の作成とその機能性評価

(首都大院 都市環境¹、JSPS DC1²) ○藤村 卓也^{1,2}・立花 宏¹・井上 晴夫¹・嶋田 哲也¹・高木 慎介¹

【緒言】現在、機能性の発現を目指し、様々な無機ナノシート化合物と色素からなる複合体の研究が行なわれている。しかし層間における色素の吸着状態を制御し、高密度かつ無会合状態で色素を吸着させる事は困難である。本研究では負電荷を有する無機ナノシート化合物として粘土鉱物を選択し、カチオン性ポルフィリンを高密度かつ無会合状態で層間に導入する方法の開発、及びその複合体の機能性評価を行った。

【実験・結果および考察】下記の方法により、無機粘土ナノシートの薄膜を作成した。粘土鉱物の一種であるスメクトン SA(以下 SSA)の分散液(水:ジオキサン=4:1)の分散液をメンブランフィルターにて濾過し、濾物をガラス基板上に転写して薄膜を作成した。得られた薄膜を H₂TMPyP 溶液(水:EtOH = 1:2)に浸し、インターカレーション反応により、H₂TMPyP/SSA 複合体膜を作成した。H₂TMPyP の添加量を変化させて作成した複合体膜の UV-Vis 吸収スペクトルおよび Lambert-Beer plot を Fig.1 に示す。H₂TMPyP は SSA のカチオン交換容量(以下 CEC)に対し、約 35%までスペクトル形状が変化する事なく増加した。またこの複合体膜中におけるポルフィリン分子の蛍光量子収率は、色素の吸着量によらず一定であった($\phi_f = 0.02$)。これらの結果は H₂TMPyP が無会合状態で、約 35%vs.CEC まで層間にインターカレートされた事を示唆し、また層間の H₂TMPyP は光学活性を維持していると考えられる。35%vs.CEC における H₂TMPyP の分子間距離は 1.44 nm と計算され、無会合状態を保ちつつ非常に高密度に H₂TMPyP をインターカレートさせる事に成功した。[1]

機能性の発現を目指し、MgTMPyP/SSA 複合体膜を同様の方法で作成した。この MgTMPyP/SSA 複合体膜は相対湿度の変化に伴い、UV-Vis 吸収スペクトルに変化が見られた。各相対湿度における吸収スペクトルを Fig.2 に示す。真空下における Mg-TMPyP/SSA 複合体膜の Soret 帯の吸収 ($\lambda_{max} = 514$ nm)は、相対湿度の上昇に伴い徐々に短波長シフトし、相対湿度 40%以上では一定となった($\lambda_{max} = 501.5$ nm)。これに伴い、複合体膜の色は薄い赤色から橙色へと変化した。また、これらの色調変化は可逆であり、再び真空条件にすると極大吸収波長は 514 nm へと戻った。これは SSA 層間水が脱離し、層間が狭くなった結果、MgTMPyP の meso 位に位置する pyridinium 基とポルフィリン環の共平面化が促され、長波長シフトしたと考えられる。現在はこの色調変化およびその制御因子について、より詳細な検討を行なっている。

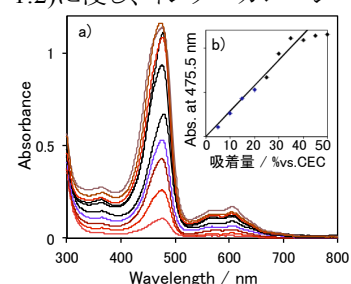


Fig. 1 a) UV-Vis. absorption spectra of H₂TMPyP/SSA hybrid film, b) Lambert-Beer plot of the hybrid film.

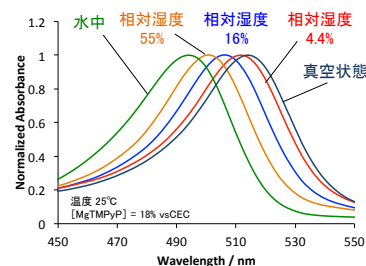


Fig. 2 Normalized absorption spectra of MgTMPyP/SSA hybrid films under different relative humidity conditions.

Transparent membrane composed of clay as inorganic layered material was prepared by the filtration transfer method. The membrane was immersed to porphyrin solution (water : ethanol = 1:2), and porphyrin molecule was intercalated into the interlayer space of clay nano sheets. The porphyrin molecule was intercalated up to *c.a.* 35 % vs cation exchange capacity of the clay with high density, and without aggregation. In addition, intercalated TMPyP kept their photoactivity even under the high density conditions judging from the fluorescence quantum yields of the hybrid films. [1] MgTMPyP/SSA hybrid film was prepared in the same way, then the reversible chromism of that was observed. The color of hybrid film was orange under high relative humidity. On the other hand, the color of that was changed to pink under low relative humidity.