

立花 宏^{1,2}、田島正弘³、江口美陽¹、武井秀晃¹、高木慎介^{1,2}、井上晴夫^{1,2}

1. 東京都立大学工学研究科(〒192-0397東京都八王子市南大沢1-1)

2. CREST(JST), 3. 東洋大学工学部(〒350-8585川越市鯨井中野台2100)

はじめに

人工光合成系の構築を視野に入れ、アニオン性粘土鉱物の表面にカチオン性色素を吸着させることにより色素の配列制御を行い、新たな物性を持つ複合材料の作成を検討している。粘土表面に吸着することにより、吸収スペクトルの長波長シフトを起こすような下記カチオン性色素については、実験的に、その要因は会合やプロトン化などではなく、色素の構造変化によるものであると確認している¹⁾。これらの構造変化について半経験的分子軌道計算等によって検討を行い、電荷分布の変化についても可視化によって考察を行った²⁾。

方法及び結果

粘土鉱物として、アニオン性のSumecton SA (SSAと略記：合成サポナイト、クニミネ工業) ($\text{Na}_{0.49}\text{Mg}_{0.14}$)^{+0.77} [($\text{Si}_{7.20}\text{Al}_{0.80}$)($\text{Mg}_{5.97}\text{Al}_{0.03}$) $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$]^{-0.77}を用い、354原子のモデル構造を作成した。また、計算上の制約から表面層のみの構造252～417原子のモデル構造を作成し、それらの表面Si原子をAlに置換することによって、アニオンサイトとした。MOPAC2002を用い、粘土については末端部分の水酸基のみを構造最適化した。得られたSSA表面にカチオン分子を置き、粘土を除き、構造最適化を行った。

メチルピオロゲン(MV)(図1)は、SSA表面に吸着することにより、吸収スペクトルが9 nmレッドシフトする。PM5法で得られた構造を使い、Gaussian03のTD-B3LYP/6-31G*法により吸収スペクトルを計算すると、同様のスペクトル変化が得られた。PM3法及びAM1法では、SSA上での構造変化は殆ど見られず、実測値を再現できなかった。

4価のカチオン性ポルフィリンTMPyP(図2)においてもMVと同様に吸着による長波長シフトが観測された。その原因は、フェニル基の回転とポルフィリン環の歪みであると考えられる¹⁾。環の歪み方については、rufflingタイプと

saddlingタイプの2種類が報告されている³⁾が、本計算では、そのどちらでもない吸着構造も得られた。TMPyPについても実

測値の再現性においてPM5法

が適当であった。MV及び、TMPyPの粘土上での構造変化に伴うSSA上の電荷分布の変化をクーロンポテンシャルによる方法によって可視化²⁾(図3)して解説する。

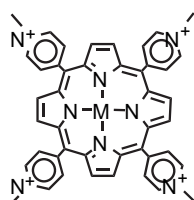


図2. 粘土SSAの簡略化モデル上のTMPyP(左)の2種類の構造. 上: Saddle型、下: 新構造

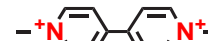
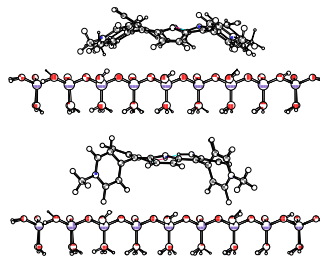


図1. メチルピオロゲンの構造変化
真空中及び水中の構造 SSA上の構造

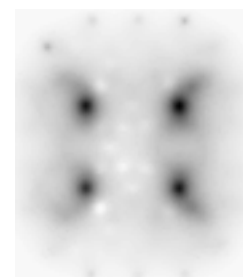


図3. TMPyPの構造変化に伴う粘土表面の電荷分布の変化

1) 高木、江口、嶋田、立花、井上、日本化学会第84年会予稿集2E2-47

2) 立花、田島、馬場、天野、高木、井上、日本コンピュータ化学会2003春季年会講演予稿集2P26

3) H. Ryeng et al., J. Am. Chem. Soc., 124, 8094 (2002).