

# 多孔質シリカ基材表面への 希土類錯体の固定化と蛍光特性

SATテクノロジー・ショーケース2026

## ■ はじめに

吸着剤や触媒媒体として広く用いられるシリカゲルをはじめとする多孔質シリカ基材表面には、活性の高いシラノール基( $-\text{SiOH}$ 基)が多数存在している。これに様々な高機能性材料を固定化し、汎用性の高い基材とすべく多くの開発研究が行われている。本研究では、反応可能な官能基を有するシランカップリング剤で表面改質したシリカゲル表面に希土類錯体を固定化し、その蛍光について検討した。

## ■ 実験

1. シリカゲル (FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD 製 CARIACT, Q-3) を  $140^{\circ}\text{C}$ 、3 時間真空乾燥した。トルエン(富士フィルム和光純薬株式会社製)15mL 中、3-シアノプロピルトリエトキシシラン(ALDRICH 製)でシリカゲル表面を改質した。
2. 過酸化水素水(富士フィルム和光純薬株式会社製)を原液のまま添加してシアノ基を酸化しカルボキシ基とした。希土類錯体(側鎖にアミノ基を有するビピリジン錯体を  $[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  錯体と表記する。)の固定化は、ジメチルスルホキシド(富士フィルム和光純薬株式会社製以後 DMSO と表記する。)に脱水剤の  $\text{N,N}'$ -ジシクロヘキシルカルボジイミド(和光純薬工業株式会社製)を添加した。
3.  $[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  錯体のシリカゲル上への固定化は  $[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  錯体および表面改質したシリカゲルを入れ 24 時間反応させた。その後 DMSO およびアセトンで洗浄し風乾した。創製した希土類錯体固定化シリカゲルは、各種元素分析および蛍光特性の測定を行った。

## ■ 結果・考察

$[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  錯体を固定化した基材に上方から 254nm の励起光を照射すると緑色に発光した(図 1 に示す)。複数回の洗浄プロセスを経ても  $[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  錯体は、容易に脱離しなかった。よって基材表面と錯体配位子の官能基同士が化学的相互作用で強力に固定化されていることが推察された。しかしながら、シリカゲル基材に固定化すると単独の蛍光強度に比較して弱くなった。理由として単純に濃度が低下したことに加えてビピリジンで吸収した励起エネルギーがアミノ基やカルボキシ基、アルキル基を介して緩和するためと推察された。

CHN 元素分析の結果から 1mg 単位重量当たりのシランカップリング剤のモル数は  $1.44\mu\text{mol}$  でこれに結合した  $[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  錯体のモル数は  $0.710\mu\text{mol}$  であった。このことから  $100\text{nm}^2$  当たりのシランカップリング剤は 4.50

個でこの上に  $[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  錯体が 1.00 個結合していることが判明した。

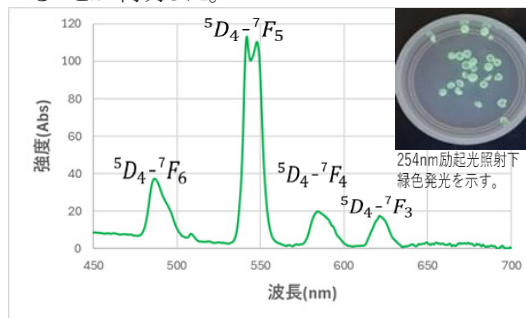


図 1 固定化シリカゲルの蛍光スペクトル

$[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$ , A: 254nm 励起光照射下

$[\text{Tb}(\text{bpy}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$  固定化シリカゲルの発光写真

## ■ まとめ

本研究より無機シリカ基材の表面に強い化学的相互作用を介して希土類錯体を固定化することができた。その濃度は多いものではないが、肉眼ではっきり認識できる発光強度があり、医療等への応用が期待できる。

## ■ 参考文献

- 1: 平林一徳・森敦紀 シロキサン・シラノールの有機化学有機合成化学協会誌 Vol.58 No.10 926 (2000).
- 2: 神哲郎 シリカ基ガラスマトリックスに導入した希土類錯体の蛍光に関する研究 大阪大学後期博士課程論文 7 (1997).
- 3: 足立吟也・佐々木正元・吉田紀史 希土類の技術ハンドブック 株式会社 NTS P40 (2008).

代表発表者 藤浦 弘揮(ふじうら ひろき)

所 属 1. 大阪電気通信大学大学院

2. 産業技術総合研究所

問合せ先 〒563-8577

大阪府池田市緑丘 1-8-31

(産業技術総合研究所 関西センター)

TEL: 072-751-9601

■キーワード: (1) 物質・材料  
(2) 希土類金属  
(3) シリカゲル