

セルロースナノファイバーに吸着したアキラルな陽イオン性色素の誘起円二色性・直線二色性

(阪大 R³センター) ○渡會 仁

Induced circular and linear dichroism of achiral cationic dye molecule adsorbed on cellulose nanofiber (R³ Institute for Newly-Emerging Science Design, Osaka University) ○Hitoshi Watarai

Polarization spectroscopic measurements are thought to be useful for investigating the surface chiral reactivity of cellulose nanofibers (CNF). When achiral and positively charged dye molecules such as thioflavin T (ThT) and toluidine blue O (TBO) were adsorbed on the surface of TEMO oxidized CNF, the generation of the circular dichroism (CD) of the dyes were observed as well as the blue shift of the absorption spectra. The CD intensity was proportional to the concentration of the bound dye molecules. Therefore, it could be used to titrate the surface carboxylate groups. The adsorption reaction was analyzed by using Langmuir isotherm. The shape of CD spectra showed the positive exciton coupling, suggesting the effect of the right-handed twisted structure of the single fiber. Furthermore, it was discovered that a sweeping of the aqueous suspension of the dye-adsorbed CNF by a Cu wire in a 1 mm optical cell induced the positive and negative linear dichroism (LD) spectra of the dye molecules, depending on the vertical and horizontal sweeping directions, respectively. This sweeping treatment did not affect the CD spectra. From these results, it was concluded that the induced CD spectra were generated by the individual interaction between the dye and cellulose fiber, and the angle, θ , between the transition moment of the dye and the long axis of the fiber is $45^\circ < \theta < 90^\circ$.

Keywords : Cellulose Nanofiber; Circular Dichroism; Linear Dichroism; Thioflavin T; Toluidine Blue O

セルロースナノファイバー(CNF)表面のコロイド反応性の研究において、偏光分光測定は有用な方法と考えられる。TEMPO 酸化 CNF の表面カルボキシ基に陽イオン性色素であるチオフラビン T (ThT) やトルイジンブルーO (TBO) が静電的に吸着すると、吸収スペクトルのブルーシフトとともに誘起円二色性(CD)の発現が見られた。この CD 強度は吸着した色素濃度に比例することが確認され、表面カルボキシ基の滴定実験の指標として利用できた。またこの吸着反応は Langmuir の吸着式により解析できた。CD スペクトルの形状は正の励起子分裂型を示し、CNF の右巻きねじれ構造の影響を示唆した。また、石英セル(光路長 1mm)中の陽イオン性色素と CNF の水分散液を L 字型銅線で上下にスイープすると色素の正の直線二色性 (LD) スペクトルが観測され、また直線型銅線で横方向にスイープすると負の LD スペクトルが観測された。ランダムな混合状態では色素の LD は観測されない。またこのスイープ操作は CD スペクトルには全く影響しない。これらの結果から、誘起 CD はアキラルな色素と吸着した繊維間のキラルな配置により発現していること、繊維の長軸方向と吸着色素の遷移モーメントの角度 θ は、 $45^\circ < \theta < 90^\circ$ であることが示された。