小特集II. 化学的な表面制御

界面制御による有機—無機機能性複合材料の創製

多賀谷英幸*, 堀 卓也*, 桑原恒男**, 門川淳一*, 千葉耕司*

Preparation of New Photochromic Compound by Incorporation of Spiropyran into Inorganic Matrix with Organic Compound

Hideyuki TAGAYA*, Takuya HORI*, Tsuneo KUWAHARA**,
Jun-ichi KADOKAWA and Koji CHIBA***Key Words** : Inorganic Layered Compounds, Spiropyran, Organic-Inorganic Nanohybrid,
Intercalation, Layered Double Hydroxide

分子レベルで極性領域と非極性領域を制御した無機—有機複合体の内部に、フォトリズムを示すスピロピラン化合物を取り込ませ、その光異性化反応を安定的かつ可逆的に行うことに成功した。

1. はじめに

無機化合物表面を有機化合物で修飾することで、その表面の化学的および物理的性質を制御でき、様々な機能性の発現が期待できる^{1), 2)}。一方、無機層状化合物の中には、その内部に有機化合物を取り込めるものがある。得られた化合物は分子レベルの有機—無機複合体であり、層内環境は有機化合物によって制御することができる^{3), 4)}。近年、フォトリズムを示す代表的な化合物としてスピロピラン化合物に関する研究が数多く報告されている^{5), 6)}。スピロピラン化合物を光メモリーなどとして利用するためには、光照射によって生成する着色体などを安定にかつ可逆的に保持する必要がある。スピロピラン化合物の光異性化反応においては大きな構造変化が起きることから、マトリックス中において分子の動きが制限できれば、スピロピラン化合物の異性化反応を制御でき

る可能性がある。そこでスピロピラン化合物の光機能性を制御する目的で、高分子や液晶、二分子膜など様々なマトリックス中への取り込み反応が試みられている^{7)~9)}。一方、スピロピラン化合物の光異性化反応では、生じる2つの構造は、極性が大きく異なる。ここでは極性場を有する無機層状化合物やシリカマトリックス中に有機化合物を取り込ませて空孔内環境に非極性領域を形成させ、スピロピラン化合物を取り込ませることでその光特性を制御した試みを紹介する。

2. スピロピラン化合物

スピロピラン化合物は、トルエンのような非極性溶剤中では、SP型(図1)が安定であり可視光領域にはほとんど吸収を有さないが、UV光の照射によって開環し、MC型となって着色する^{10), 11)}。このようにして生成したMC型は極性が大きく、非極性溶剤中では不安定で即座にSP型に戻る。逆に極性溶剤中ではMC型が安定であり、メタノール溶媒の場合、図2に示すように526nmに吸収極大が存在する。このように極性溶剤中ではMC形が安定であり可視光照射によってSP型が生成し、熱的にMC型へ戻るため逆フォ

* 山形大学 工学部 (〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16)
Dept. of Materials Science and Eng., Yamagata Univ.
(4-3-16, Jonan, Yonezawa-shi, Yamagata 992-8510)

** TDK(株) 開発研究所 (〒272-8558 千葉県市川市東大和田)
R&D Center, TDK Corp. (Higashi-Ohwada, Ichikawa-shi, Chiba 272-8558)

図1 スピロピラン化合物の光異性化反応

図2 スピロピラン化合物の吸収スペクトル

- (a) トルエン中のスピロピラン化合物
- (b) (a) に UV 光照射直後
- (c) メタノール中のスピロピラン化合物
- (d) Mg/Al LDH・PTS・SP-SO₃ 複合体

トクロミズムと呼ばれる。

3. 無機層状化合物への有機化合物の取り込み反応

われわれは、無機層状化合物中への有機化合物の取り込み反応を利用し様々な有機-無機複合体の創製を行ってきた^{12)~18)}。特に層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide; LDH) (図3) は層が正に帯電し、有機陰イオンを取り込む能力を有する興味深い層状化合物である¹⁹⁾。炭酸ナト

図3 層状複水酸化物 (LDH) の構造

リウム溶液中で合成されるマグネシウム-アルミニウム LDH (Mg/Al LDH) は、内部に炭酸イオンを有し、層間距離はおよそ 7.8 Å である (図4(a))。LDH への有機化合物の取り込み反応は、①炭酸イオンと有機イオンとのイオン交換、または②加熱処理によって内部の炭酸イオンを放出させ、有機イオンを含む水溶液中で層の再構築を行う、の2つの方法がある。かさ高い有機化合物の場合には②の方法が効果的である。加熱・炭酸イオンの放出によりアモルファス状の酸化物が得られる (図4(b)) が、*p*-トルエンスルホン酸 (PTS) との反応により 17.7 Å まで層間距離が広がった²⁰⁾。PTS の大きさから考え、層間内で PTS は層に垂直になって存在していることが示唆された。

図4 LDHおよび複合体のXRDパターン
(a) Mg/Al LDH
(b) 焼成処理後のMg/Al LDH
(c) LDH・PTS複合体
(d) Mg/Al LDH・PTS・SP-SO₃複合体

LDH中へアニオン性のスピロピラン化合物(スルホン化スピロピラン: SP-SO₃)のみを取り込ませた場合、層内は極性場であるためMC型が安定であった。可視光照射で逆フォトリソミズム特性が得られたが、生成したSP型の寿命は短かった。一方、無機層状化合物中に有機化合物が取り込まれた場合、有機化合物で形成される空間は疎水性になることが知られている。そこで陰イオンを有する有機化合物とスピロピラン化合物とを同時に層内に取り込ませることを試みた。

PTSとSP-SO₃とを共存させて反応させたところ、層間隔は25.5 Åまで拡大(図4 (d))し、LDH・PTS・SP-SO₃複合体が得られることがわかった^{21), 22)}。

4. Mg/Al LDH・PTS・SP-SO₃複合体のフォトリソミズム

LDHをコーティング法によってガラス基板上

に薄膜化し、脱炭酸した後、PTSとSP-SO₃の共存溶液と反応させることで、可視光領域にはほとんど吸収の無い透明の薄膜が得られた。これは、層内部にPTSとともに取り込まれたスピロピラン化合物がSP型で存在していることを示している。SP-SO₃を単独で層内部に取り込ませた場合にはMC型が安定であったことから、PTSが層内部で疎水性場を形成し、その環境場にスピロピラン化合物が取り込まれていることを示している。

このMg/Al LDH・PTS・SP-SO₃複合体薄膜にUV光を照射することにより、535nm付近に吸収極大が現れ、MC型に異性化することが確認された。なおスピロピラン化合物には熱的に安定な2種類の会合体の存在が報告されており、H会合体は480nm付近に、J会合体は615nm付近に吸収ピークがあることが知られている²³⁾。本法で得られたMC型のピークは535nm付近に存在することから、会合体は生成していないと考えられる。このMC型に、可視光を照射するとSP型に戻るが、熱的にはかなり安定であり、表に示すようにMC型からSP型への脱色の半減期は200時間以上と長いことが確認された。これらの半減期から計算されたMC形の脱色の速度は、 $9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 以下であった。UV光照射によって生成するJ会合体やH会合体のMC型は、高い熱安定性があることが報告されている²³⁾。本法で得られた複合体は、非会合体で存在していることが示唆されたが、脱色速度は非会合体としてはかなり小さいことが分かった。なおスピロピラン化合物をポリオレフィン中へ取り込ませて得られた複合体においてもMC型の生成が確認されたが、その脱色の半減期は3分程度と短かった。

様々な条件で複合体を生成し、特性評価を行ったところ、表1から明らかなように内部に取り込まれた量がほぼ同じであっても、脱色の半減期は、反応時間とともに大きくなることが分かった。これは内部に存在するスピロピラン化合物が、時間とともに安定なコンフォメーションに移行しているためと考えられる。

以上のような結果から、層内においてスピロピラン化合物は、図5に示すような異性化反応を起こしていることが示唆された。すなわちSP型は

PTSの形成する疎水領域場で安定に存在しているが、光照射によって得られたMC型は極性が高いため、LDHの層表面の極性領域に移行し安定に存在していると考えられる。

この機構を確かめる目的で、トルエン中にスピロピラン化合物を溶解させ、粉末状のLDHと共存させた。スピロピラン化合物はトルエンに溶解して無色であったが、光照射により、LDH近傍で着色することが分かった。この着色は、全体を振り混ぜることにより消えた。これらの結果は、SP型への光照射によってMC型が生成し、このMC型は極性の高いLDH表面で安定に存在していることを示している。

5. Li/ Al LDH・SP-SO₃ 複合体のフォトクロミズム

中心金属がLiとAlのLi/Al LDHの場合、SP-

表1 Mg/Al LDH・PTS・SP-SO₃ 複合体のフォトクロミズム特性

反応物濃度 (mmol/50mL)		反応 時間 (h)	光学密度 時間 (h)			脱色 半減期 <i>t</i> _{1/2} (h)	複合体 中の SP量 (%)
SP-SO ₃	PTS		0	22	86		
0.005	0.3	1.0	—	—	—	—	—
0.01	0.6	0.25	0.36	0.08	0.07	10	2.3
0.01	0.6	0.5	0.51	0.33	0.25	80	3.4
0.01	0.6	1.0	0.45	0.35	0.30	>200	3.5
0.01	0.6	2.0	0.33	0.30	0.27	>200	3.2
0.01	0.6	2.0	0.29	0.26	0.23	>200	3.5
0.02	0.6	2.0	0.63	0.54	0.50	>200	5.5
0.04	0.6	2.0	0.77	0.64	0.61	>200	7.0
0.01	1.2	2.0	0.14	0.12	0.10	>200	1.3
0.02	1.2	1.0	0.43	0.37	0.31	>200	3.8

SO₃のみが低い濃度で吸着された複合体（2.5wt %以下）では、可視光領域の吸収はほとんど無く、SP型で存在し得ることが分かった²⁴⁾。一方、高い濃度で吸着された複合体（4 wt %以上）は赤色になり、MC型で存在することが確認された。何れの場合も可視光照射により530nmの吸収が増大した。これらの結果から、Li/Al LDHでは、層内部に親水領域とともに疎水領域が混在していることが示唆された。以上のようにLi/Al LDHの場合、PTSの非存在下、SP-SO₃のみを単独で取り込ませた場合でも可逆的なフォトクロミズムが発現することが明らかとなった。

6. 二色フォトクロミズム

スピロピラン化合物は、臭素化によってその吸収領域が長波長側にシフトすることが知られている。そこで臭素化スピロピラン（BSP-SO₃）を合成し、PTSとともにMg/Al LDH中への取り込み反応を行ったところ層間距離は7.9 Åにまで拡大した²⁵⁾。得られた薄膜へUV光を照射したところ、570nmにピークが現れた。これはBSP-SO₃のMC型である。一方、PTSとSP-SO₃とをMg/Al LDHと反応させて得られた複合体では535 nmに吸収極大が現れた。このことから、両ピークの位置にはおよそ35nm程度の違いがあることが分かった。そこでPTSにSP-SO₃とBSP-SO₃を共存させMg/Al LDHと反応させることで複合体を得、UV光照射を試みた。その結果、500から600nmにかけてブロードな吸収を有する化

図5 LDH・PTS・SP-SO₃ 複合体の光異性化反応

図6 シリカマトリックス・PTS・SP-SO₃複合体の光異性化反応

化合物が得られた。この着色体に605nmの光を照射したところ535nmにピークがあるSP-SO₃のMC型の吸収よりも570nmにピークがあるBSP-SO₃のMC型の吸収の低下の方が大きいことがわかった。また、520nmの光照射を行ったところ、BSP-SO₃のMC型の吸収の低下よりもSP-SO₃のMC型の吸収の低下の方が大きいことがわかった。これらのことより、吸収波長が異なる二種のMC型のスピロピラン化合物をPTSと共存させてLDH中へ取り込ませることで、二色フォトクロミズムを示す材料としての可能性が示唆された。

7. ゾルゲル法によるシリカマトリックス中へのスピロピラン化合物の取り込み反応

LDHなどの層状化合物の場合、内部に取り込める量や取り込むことのできる有機化合物の種類に限界がある。そこで、光反応性の向上を期待し、シリカマトリックス中にPTSとSP-SO₃を取り込ませることを試みた²⁶⁾。様々なアルコキシシランを試みたところ、エチルトリエトキシシランの製膜性が良かった。

SP-SO₃のみをシリカマトリックス中へ取り込ませた場合にも、フォトクロミズムは確認された。また得られた着色体の半減期は24時間程度と、

ポリマー中へ取り込ませて得られたMC型の半減期よりかなり長い。そこでPTSとSP-SO₃を取り込ませUV光を照射したところ、540nmにMC型のピークが現れ、脱色の半減期がかなり長いことが分かった。そこで有機酸として、PTSのほか、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)などの添加を試みた。加えた酸とSP-SO₃の比が0.2~1.0と小さいとき、UV光と可視光の繰り返し照射により吸収ピークの強度は徐々に、減少した。吸収ピークが初期の半分になった回数を繰り返し回数とすると、33回程度であった。この際、脱色の速度は $2.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 以下とかなり小さく安定であることが分かった。以上のような比較的安定で可逆的なフォトクロミズムは、シリカマトリックス中において、マトリックス表面の極性場と有機化合物が形成する非極性場が混在することを示しており、図6のようにSP型やMC型が、それぞれ場で安定化していることがわかった。有機酸とSP-SO₃の比が50~100と非極性場が大きくなると極性場の割合が小さくなるが、予想どおり、光照射によって生成したMC型の吸光度は小さくなった。しかし繰り返し性は50まで増大した。

MC型の吸収が徐々に低下するのは、繰り返し光照射により、スピロピラン化合物が劣化してい

図7 スピロピラン化合物の光異性化反応における繰り返し性への添加物の影響

- (a) ベンゾフェノン
- (b) ナフタレン
- (c) アントラセン

ることが考えられる。スピロピラン化合物の光劣化は、三重項状態より進行していることが報告されている⁶⁾。そこで、三重項消光剤である、ベンゾフェノン、ナフタレンおよびアントラセンの添加を試み光特性を測定したところ、三重項エネルギーの高いベンゾフェノンの場合には無添加の結果に近かったが、図7に示すようにSP型とMC型間の繰り返し特性が向上することが分かった²⁷⁾。

8. おわりに

無機化合物と有機化合物の有する特性の違いを利用し、両者が混在する複合体の中でスピロピラ

ン化合物の光特性を制御し得ることを見出した。有機化合物は非極性場を提供するとともに三次元的に多様な空間を形成し得る。無機化合物と有機化合物との組み合わせで得られる多様な特性は、光機能性材料への適用だけでなく反応場や分離への応用など様々な用途への展開が期待される。

(1998-7-27 受理)

文 献

- 1) E. F. Vansant, P. V. D. Voort and K. C. Vrancken; Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface (Elsevier, 1995)
- 2) 日本化学会編; 表面の改質, 化学総説, p. 44 (1984)
- 3) D. W. Bruce and D. O'Hare; Inorganic Materials, 2nd Ed. (John Wiley & Sons, 1996)
- 4) W. M. Warmuth and R. Schllhorn; Progress in Intercalation Research, Kluwer, Dordrecht (1994)
- 5) 日本化学会編; 有機フォトリソミズムの化学, 季刊化学総説, p. 28 (1996)
- 6) 入江正浩, 関 隆弘, 玉置 敬, 日比野純一; スピロピラン (ぶんしん出版, 1998)
- 7) E. J. Kellar, G. Williams, V. Kromganz and S. Yitzchaik; *J. Mater. Chem.*, **1**, 331 (1991)
- 8) S. Z. Gardlund; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **6**, 57 (1968)
- 9) K. Horie, N. Kenmochi and I. Mita; *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 267 (1988)
- 10) Y. Onai, K. Kasatani, M. Kobayashi, H. Shinohara and H. Sato; *Chem. Lett.*, 1809 (1990)
- 11) V. A. Kronganz, S. N. Fishman and E. S. Goldburt; *J. Phys. Chem.*, **82**, 2649 (1978)
- 12) H. Tagaya, K. Ara, J. Kadokawa, M. Karasu and K. Chiba; *J. Mater. Chem.*, **4**, 551 (1994)
- 13) H. Tagaya, K. Ara, T. Ogata, K. Matsu-shita, J. Kadokawa, M. Karasu and K. Chiba; *Chem. Lett.*, 2439 (1994)
- 14) H. Tagaya, K. Takeshi, K. Ara, J. Kadokawa, M. Karasu and K. Chiba; *Mater. Res. Bull.*, **30**, 1161 (1995)
- 15) H. Tagaya, S. Sato, H. Morioka, J. Kado-

- kawa, M. Karasu and K. Chiba ; *Chem. Mater.*, **5**, 1431 (1993)
- 16) H. Tagaya, A. Ogata, T. Kuwahara, S. Ogata, M. Karasu, J. Kadokawa and K. Chiba ; *Microporous Materials*, **7**, 151 (1996)
- 18) H. Tagaya, S. Ogata, H. Morioka, J. Kadokawa, M. Karasu and K. Chiba ; *J. Mater. Chem.*, **6**, 1235 (1996)
- 19) F. Cavani, F. Triflo and A. Vaccari ; *Catalysis Today* , **11**, 1732 (1991)
- 20) T. Kuwahara, O. Onitsuka, H. Tagaya, J. Kadokawa and K. Chiba ; *J. Inclusion Phenomena*, **18**, 59 (1994)
- 21) H. Tagaya, T. Kuwahara, S. Sato, M. Karasu, J. Kadokawa, and K. Chiba ; *J. Mater. Chem.*, **3**, 317 (1993)
- 22) H. Tagaya, S. Sato, T. Kuwahara, J. Kadokawa, M. Karasu and K. Chiba ; *J. Mater. Chem.*, **4**, 1907 (1994)
- 23) T. Seki, K. Ichimura and E. Ando ; *Langmuir*, **4**, 1068 (1988)
- 24) T. Kuwahara, H. Tagaya and K. Chiba ; *Microporous Materials*, **4**, 247 (1995)
- 25) T. Kuwahara, H. Tagaya, J. Kadokawa and K. Chiba ; *J. Mater. Syn. Process.*, **4**, 69 (1996)
- 26) T. Hori, H. Tagaya, T. Nagaoka, J. Kadokawa and K. Chiba ; *Applied Surface Science*, **121/122**, 530 (1997)
- 27) H. Tagaya, T. Nagaoka, T. Kuwahara, M. Karasu, J. Kadokawa and K. Chiba ; *Microporous and Mesoporous Materials*, 印刷中 (1998)
- ~~~~~