有機無機複合化による光機能材料の創製

遠藤 忠*・島田 昌彦*

Creation of Optically Functional Materials with Organic and Inorganic Hybridization

Tadashi ENDO* and Masahiko SHIMADA*

Intercalation reaction can offer the ability to tailor the novel organic-inorganic hybrid materials in a nano-meter scale. One of clays, smectite has been proved to be a proper candidate for confining some functional organic materials with a well-relurated conformation into its interlamellar. Optical properties of organic materials are sensitively affected by the surroundings of adsorption sites. Accordingly, the absorption and emission spectra are observed with some changes of peak position and intensity.

Here, optical functions of hybrid materials, e.g. photochromic and photochemical reaction, metachromasy etc. are focused; and these issues are reviewed. Such information is much available for understanding the interfacial problems between organic and inorganic materials. The design of optical function should be performed by controlling the discentralization and conformation of organic molecules in the gallery of smectite. Future prospects for new opto-hybrid materials are also discussed.

Key words : Intercalation compound ; Hybridization ; Organic-inorganic composite ; Optical property ; Colloid chemistry ; Clay ; Metachromasy ; Fluorescence ; Photochromic property ; Excimer ; Caion exchange.

1. はじめに

これまでの材料研究が、巨視的なものの大きさであったのに比べれば、最近は微視的な物差しによる材料設計、制御の必要性が高まっている。例えば、有機物が単一の分子としてあるいは二つ以上の分子が分子間力で会合した結果による高次の組織、あるいは集合体としての機能に関心をもたれているなどがその好例である。事実、機能を担う分子の位置や配向に関して、液晶状態にある分子配列や、ラングミュア-ブロッジェット膜、分子超薄膜、遺伝子工学などに基づく配向組織の制御に関する研究が盛んであり、微視的な分子レベルでの新しい集合状態を構築することによって、分子間の相互作用に基づく新しい物性を発現させた素材や高機能化などを目指した研究が行われている。

概して有機分子は構造が複雑であったり、化学反応性に富んでいたりするため、金属やセラミックスなどの表

面において、規則性をもって並んだり、表面の特定の部位と反応したりする傾向を有する。こうした性質は、既に分子認識や選択性などとして、触媒などの分野で利用されてきた。ゼオライトのような酸素酸塩が、一次元や二次元的な「あきま(空孔)」を作って示す分子形状選択性などにも関心をもたれてきた。層状無機化合物では、層と層との間には一定の配列をもって有機分子やイオンが吸着(収着とことわって用いる場合もある)できるなどの点で注目されている。従って上述のような空間は、分子単位の配列を人工的に制御できる場としての可能性を示唆するものと期待できる¹⁾。

本稿では有機と無機との複合化を取り扱うにあたり、これまでの研究経緯からみて、最も多くの研究がなされている粘土鉱物を対象に、有機物の吸着における分子性やその機能、特に光学的な性質がどのように反映されるのかを検討した最近の論文について紹介してみよう。

2. 粘土の層間反応

一般に、膠質は結晶質か非晶質であるかを問わない非常に細かい粒子の意味であるが、膠質学的な性質と、原子や分子の凝集状態との関係が次第に明らかになるにつ

* 東北大学工学部分子化学工学科 ()

* Faculty of Engineering, Tohoku University ()

れ、粘土にみられる二、三の性質が後述する結晶構造、つまり二次元性と深く係わっていることがわかってきた。多くが板状である粘土粒子は、蒸留水で膨潤、分散するとさらに鱗片状に剥離劈開の進行した膠質液「ゾル」を形成する。ここでいう劈開は、層状構造のもつ最も弱い結合の部分で起こる。

例えば、スメクタイトと呼ばれる一群は、図1のよう

Fig. 1 Diagrammatic sketch of the structure of smectite.

な四面体層の上に上下が逆になった四面体層が重なり、その間に八面体層をもつケイ酸塩層からなる構造を有する。典型的なこの種の粘土には、 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ や $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, Mg^{2+} などの置換があるため、ケイ酸塩層が負電荷を帯びる。その結果層の電荷を補償する、 K^+ , Na^+ などの陽イオンが層間域に収容され、層と層とを結合している。また、弱いファンデルワールス力で結合していることも手伝って、層間域の陽イオンは比較的容易に他の陽イオンと交換でき、粘土 100 g 当たり 100 m 当量程度の陽イオン交換容量(CEC)をもつものであることが知られている。加えて、水分子や嵩高い有機分子なども侵入可能で、層間域を押し拡げる現象-「膨潤」性を示すことが特徴となっている。

粘土を分散質とする「ゾル」では、多くの場合分散媒として水が使われるが、最近では有機溶媒が用いられる例があり、風乾すると興味深い形態を呈することがある。例えば水に分散させると、酸性領域では図2のような正に帯電した粒子の端面と端面とが凝膠した構造(edge to edge 型)や、端面と負に帯電した層外表面とが凝膠した構造(カードハウス構造)があらわれる。また粘土の外表面が負に帯電することから、電気二重層を形成した粒子

Fig. 2 Modes of particle association in clay suspensions.

(a) card house structure; (b) card pack structure; (c) edge to edge structure.

間でファンデルワールス力による構造(カードバック構造)などが観察される²⁾。

ここで「膨潤」に伴う有機物の層間吸着機構に関して、最近の話題を二つ拾ってみよう。図3は、種々の pH におけるモルフォリン($pK_a=8.3$)の Ca^{2+} -モンモリロナイト(層間イオン; Ca^{2+})への吸着量と、その際に層間から水溶液中へ脱離する Ca^{2+} イオン量との関係を示した結果³⁾である。図より、 $\text{pH} (< 6.0)$ が低い場合には、ほぼ吸着されたモルフォリン量と Ca^{2+} イオンの脱着量との等しいことがわかる。従って層間では、モルフォリンがイオンの形で吸着されている。 pH が pK_a に近づくにつ

Fig. 3 Sorption of morpholine by Ca-montmorillonite in relation to pH. (After Brindley and Tsunashima 1972) Curve I = total sorption; Curve II = Inorganic cation desorbed = organic cation sorbed; Curve III = Curve I - Curve II = neutral organic molecules sorbed; Curve IV = hydrogen ion sorption. Arrow marks pK_a of morpholine.

れ、層間より脱着する Ca^{2+} が減じ、中性のモルフォリン分子の吸着量が増加する。また $\text{pH} > 10$ では、ほとんどのモルフォリンが中性分子として吸着していることを示している。 pK_a 付近では、陽イオン交換容量の約二倍のモルフォリンが吸着している。このことから、モルフォリンは二量体 $(\text{R}-\text{H}-\text{R})^+$ もしくは、 Ca^{2+} イオン当たり中性分子を二分子配位した錯体を形成していると考えられた。つまり層間反応(インターカレーション)では、温度や圧力の他に、 pH が非常に重要な役目を果たしており、層間での吸着種そのものの種類をも左右していることがわかる。

モルフォリンの例を始め、ピリジン⁴⁾、ポルフィリン⁵⁾ など形状が平板な分子やイオンは、X線一次元フーリエ解析、赤外線吸収スペクトルなどから、概して層間では高い配向性を示すことが明らかにされている。また、剛直な棒状 n -アルキルアンモニウムイオンのようなものでは、LB膜のように緻密に配列し、数十Åの大きさの層間隙を与えることなどが報告されている⁶⁾。

粘土層間での分子やイオンの配列状態に関する研究は数多いが、混合層構造に関する、Breen⁷⁾ らの報告を紹介しておこう。スライドガラスをモンモリロナイト懸濁液に浸し、風乾すると膜状となる。次いでピリジンと水との割合を変化させながら膨潤した複合体について、粉

Fig. 4 Four different forms of the Na-montmorillonite/pyridine/water system viewed in the bc plane. (After Breen et al. 1985)
(a) 29.3 Å; (b) 23.3 Å; (c) 19.4 Å; (d) 14.7 Å.

末X線回折、擬中性子散乱を用いた実験が行われた。図4に示すように、層間では4つの異なった配列状態の実現することがわかった。さらには温度と水蒸気分圧によって、23.3 Å型から14.7 Å型への転移の過程に、図5に示される4つの相の存在が見いだされた。つまり層間から水やピリジンが脱着する過程では、水分子の拡散障壁が大きいこと、嵩高いピリジンの層間拡散が律速であることなどにより、図のような混合層構造の形成されることを示している。有機イオンや分子の大きさ、形、極性、柔軟性などが配列状態を決める重要な因子であり⁸⁾、結果的に黒鉛層間化合物のステージング⁹⁾のような問題がスメクタイトなどの2:1型粘土系についても起こり得ることを指摘している。

Fig. 5 Schematic summary of the temperature and partial pressure of water dependence of the conversion of the 23.3 Å intercalate of the Na-montmorillonite/pyridine/water system to the lower spacing 14.7 Å form. (After Breen et al. 1985)

3. 粘土と呈色反応

粘土鉱物の層状構造とイオン交換性によって、その外表面ないしは層間に有機物が吸着し、呈色するものが古くから知られている¹⁰⁾。例えば、モンモリロナイトをベ

ンジンの水溶液(無色)に加えると青色になる。このベンジジン青は、ベンジジンの酸化による色とされている。従って、モンモリロナイトは一種の酸化作用を有するものと考えられた。Weil-Malherbe と Weiss¹¹⁾ は、これを電子が窒素の対電子から粘土層に移動し、一価のラジカルカチオン(青色)を生成するためと説明した。一方、酸性側では黄色に呈色し、ベンジジンの窒素にプロトンがついて2価のラジカルカチオンが形成されるためと考えられている。このような芳香族アミンによる呈色反応は広く研究され¹²⁾、モンモリロナイト、またはそれを主成分とする粘土(酸性白土、ペントナイトなど)の鋭敏な鑑別法などとしてもしばしば用いられる。

最近、McBride¹³⁾ は、ヘクトライト層間でのテトラメチルベンジジン(TMB)の呈色反応をさらに詳しく調べた。図6のような反応経路をもつTMBは、イオン交換

Fig. 6 Diagram illustrating the influence of pH on the transition of tetramethylbenzidine(TMB).

によってヘクトライト層間へ完全に収着することがわかった。13.2 Åの層間距離をもつ黄色の複合体は、450 nm 付近に鋭い吸収を示した。さらに、陽イオン交換容量以上に吸着した複合体は緑色となり、21 Åの層間距離と、640-650 nm に吸収をもつことがわかった。ESRの測定結果から、 $g \approx 2.0$ の二種類のシグナルが認められ、低吸着量では巾広いピークが、高吸着量では鋭いピークが観測された。鋭いピークは電荷移動錯体のもの、巾広いピークはラジカルモノマーによるものと帰属された。以上をまとめて、図7に示すように低吸着量のものでは、ラジカルモノマーが粘土層に平行に、また高吸着量のものでは、ジアミンとジイミンとが π 軌道を重ねた電荷移動型錯体が垂直にならぶ配列であろうと考えられた。また緑色の高吸着量複合体を乾燥すると、層間距

Fig. 7 Proposed interlamellar alignment of tetramethylbenzidine for (A) 13.2 Å hectrite complex and (B) 21 Å hectorite complex. (After McBride, 1985)

離は21 Å から13.2 Åへと変化し黄色になる。乾燥により見掛け上pHが低くなり、ラジカルを生じた結果である。一方、低吸着量複合体では乾燥により層間距離に変化はなく、元来層間分子も少ないので色変化がみられなかったとの結果は納得できる。

カチオン性色素水溶液は濃度が増加すると、色素イオンが会合を起こし吸収バンドを低波長側へとシフトする。この現象を「メタクロマジー」と呼ぶが、高分子電解質を加えても同様の効果が現われる。粘土の表面に吸着される色素の会合状態や、化学的環境の変化を吸収スペクトルの測定より理解するために、アクリジンオレンジなどの色素を吸着した例¹⁴⁾が報告されている。

モンモリロナイトの層間カチオンを完全に Na^+ 、 H^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} あるいは Al^{3+} のカチオンで交換した後、一定濃度($2.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)のアクリジンオレンジ(AO)水溶液に種々の割合でモンモリロナイトを加える。その懸濁液の吸収スペクトルを測定した結果が図8である。モンモリロナイト濃度の増加に伴って、吸収スペクトルは α ピークから β ピークへと、その強度を変化する。図中(b)が等量点の結果であり、(c)の条件では大きなブルーシフトと低い吸収係数を示している。表1に、調製条件の違いによるAOの吸着量と層間距離との関係を示す。これより、モンモリロナイト層間には水分子の存在が示唆されている。真空乾燥後、層間距離は約1.3 nmと約1.5 nmとに変化し、AOが層間で二種類の配位状態を示すことを指摘した。まとめると、(1)モンモリロナイト層内表面の酸素と芳香環 π 電子との相互作用、

Table 1 Basal spacings (in nm) of cation-exchange montmorillonites treated with acridine orange.

mmol dm ⁻² acridine orange added per 100 g clay	major exchangeable cation in montmorillonite									
	H ⁺		Ha ⁺		Mg ²⁺		Cu ²⁺		Al ³⁺	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	1.28	1.21	1.32	1.24	1.47	1.30	1.58	1.58	1.47	1.36
15	1.30	1.24	1.39	1.32	1.47	1.33	1.26	1.23	1.42	1.34
30	1.30	1.30	1.35	1.30	1.42	1.32	1.26	1.26	1.45	1.36
60	1.60	1.37	1.52	1.34	1.52	1.32	1.56	1.32	1.47	1.38
90	1.60	1.52	1.58	1.39	1.58	1.50	1.60	1.30	1.67	1.47
120	1.63	1.61	1.66	1.57	1.58	1.53	1.58	1.30 ^c	1.67	1.57
150	1.685	1.63	1.77	1.31 ^c	1.59	1.52	1.58	1.32 ^c	1.70	1.60

^a Equilibrated for one week at room temperature under an atmosphere of 40% humidity. ^b Heated 3 h in *vacuo* at 150°C. ^c A very broad and asymmetric peak.

Fig. 8 Effect of Na-montmorillonite on the absorption spectrum of 2.4×10^{-5} mol dm⁻³ acridine orange: (a) 0.0008% clay, (b) 0.0016% clay, (c) 0.0024% clay and (d) 0.0080% clay. (After Cohen and Yariv, 1984)

(2) アクリジンオレンジの会合によって「メタクロマジー」が観測されたものと理解されている。

4. 粘土の光化学反応

光エネルギーにより酸化還元反応を起こすものもホトクロミックと言える。ホトクロミズムを可視・紫外光領

域で透明な粘土フィルムを用いて機能できるなら、熱的安定性の点でポリマーやLB膜に比べ有利である。

カチオン基で修飾したスチバゾール(SP)はほぼ定量的に粘土層間に吸着される。吸着SPは熱的に不安定であるため、室温では有色のメロシアン(MC)に変化する。MC→SPの脱色は500 Åより短波長の光で速やかに起こる。吸着分子量が40%を超えると粘土は沈殿するが、少ない(<10%)水中でコロイド状態となり、風乾により容易にフィルム状の複合体が作成可能である。吸収スペクトルより、SPの吸着点には2種類あり、それらの極性が異なることを高木ら¹⁵⁾は報告した。

一方神野¹⁶⁾は、ロジウム(III)錯体(以下Rh(phen)₃³⁺と記す)やビピリジル錯体(Ph(bpy)₃³⁺)をスメクタイト層間に吸着すると、追記型の光記録が可能であることを示した。ガラス基板上に形成した粘土薄膜をRh(phen)₃³⁺水溶液に浸すと、層間のNa⁺イオンと交換して層間距離が17 Åの複合体となる。これに1 wt%のKClを含むトリエタノールアミン水溶液を塗布し、その上をガラス板で覆いエポキシ系樹脂で固めた。紫外線で励起されたロジウム(III)錯体は、トリエタノールアミンから電子が供給されるに十分な寿命の正孔を作り、ロジウムは1価にまで還元される。そうして、図9に示するような大きな光吸収のあらわれることが実証された。また、呈色種である1価の錯イオンが3価に戻れば退色するが、これを電解酸化で行う種々な方法が検討され、可逆性のある良好な結果を示した。

ところで、ビオローゲンは光1電子還元されることにより濃い青色を示す。この化合物はむしろ電場の効果により色変化の引き起こされるエレクトロクロミックな性質をもつものとして馴染み深い。電極表面やその周辺で一電子還元を起こし青色の画像を与え、酸化することに

Fig. 9 Absorption spectra of $\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}$ -smectite complex; (a) before irradiation. (b) after irradiation ($\lambda \leq 300 \text{ nm}$) After Zinno, 1986)

よって無色に戻るの、表示材料としても有望である。

様々な種類の粘土を用いたメチルピオローゲン[MV^{2+} ; 通称パラコート]の層間吸着に関しては, Raupach ら¹⁷⁾の研究がある。パーミキュライト(VM), モンモリロナイト(MT), ヘクトライト(HT), ノントロナイト(NT)と陽イオン交換容量の異なる2:1型粘土を用いて MV^{2+} との懸濁液を調製し, X線などによる構造解析, ATR-IR 法による分子分布の測定を行っている。

ATR-IR スペクトルにおいて MV^{2+} の A_1 吸収帯(MV^{2+} の長軸方向), B_1 吸収帯(MV^{2+} の短軸方向)がシフトすることから, MT の層間では電荷移動があるものとみなされた。従って図10に示すように, MV^{2+} はケイ酸塩層に対し平行に配向しているものと考えられた。

Fig. 10 View of a paraquat cation in the layer of paraquat-montmorillonite. (Raupach et al. 1979)

一方, 電荷密度の高いVMの層間では, B_1 吸収帯はシフトするが, A_1 吸収帯位置には変化がなかった。よって, 図11のように B_1 方向が約 37° 傾いた配列であろうと考えられた。また, 加熱によって層間距離は小さくなり, 図12に示すように MV^{2+} の A_1 方向での中央のC-C結合は, 左右にあるピリジニウム環によってねじれ, B_1 方向には傾いてケイ酸塩層の凹部に挟まった形で配位するものと説明されている。

Miyata ら¹⁸⁾は, ピオローゲン2価カチオンが, 電子供与性のポリビニルピリドン(PVP)と共にMT層間へ吸着した場合, 水銀灯の照射によって鮮やかに青色に着色することを明らかにした。図13に光のon-offによるホトクロミック特性を示す。さらに, 一度着色した複合体は, 図14に示すように大気に曝してもなかなか消光せず, 層間で安定なラジカルイオンとして存在する。

5. 粘土の蛍光特性

Villemure ら¹⁹⁾は, 先の MV^{2+} のモンモリロナイト懸濁液における蛍光特性を調べ, 同濃度の MV^{2+} に比べて蛍光強度は著しく増加することを見いだした。これは, MV^{2+} が層間で拘束され, また Cl^- イオンなどの外部消光による影響が少なくなったためと理解されている。しかし, 鉄イオンを構造に含むノントロナイトなどでは, むしろ蛍光はみられなかった。これは, 鉄の含有量($\text{NT} > \text{MT} > \text{HT}$ の順)と関係がある。粘土に対する MV^{2+} の割合が増加すると, 表2に示すように蛍光強度は減少した。粘土層間では MV^{2+} が立体的に歪むために, 自己消光を引き起こしたものではないかと考えられている。蛍光寿命の測定から, 粘土外表面と層内との二種類の箇所で吸着される MV^{2+} は, その環境に応じて励起蛍光寿命も変化すること²⁰⁾が指摘されている。

筆者ら²¹⁾は, 波長可変レーザーとして広く用いられているキサンテン系や, クマリン系色素の粘土層間反応について検討し, 色素の配列や空間的な拡がりや蛍光に与

Fig. 11 View of a methylpyridinium portion of paraquat in the interlayer of the unheated paraquat-Llano vermiculite complex.

Fig.12 Model deduced for heated paraquat-vermiculite as viewed along a and b direction.

Fig.13 Photochromic behaviour of *n*-heptyl viologen-montmorillonite-PVP intercalation compound : ●, lamp on ; ○, lamp off. (After Miyata et al. 1987)

Fig. 14 The colour-development process of *n*-heptyl viologen-montmorillonite-PVP intercalation compound; ▲, lamp off.

Table 2 Intensity of fluorescence of methylviologen dication with different concentration of clays.
(After Villemure et al. 1986)

concn, g/L	% cec ^a	fluorescence ^b intensity
Montmorillonite		
0.20	5.6	40
0.15	7.5	42
0.10	11	41
0.05	22	36
0.02	56	25
0.01	112	14
Hectorite		
0.50	2.8	82
0.25	5.6	64
0.05	28	40

^a % cec is the fraction of the clay-cxchangeable cations which have been replaced by MV^{2+} . % cec was calculated by using the previously determined cation-exchange of the clay (0.89 mequiv/g for montmorillonite and 0.72 mequiv/g for hectorite). $[MV^{2+}] = 5.0 \times 10^{-6}$ M. ^b Given in arbitrary units. The intensity scales for the two clays were not identical. The quantum yields were 0.070 for hectorite and 0.014 for montmorillonite.

える影響を系統的に調べた。粘土鉱物としては、鉄イオン含有量の少ない合成スメクタイトやマイカが用いられた。図 15 にクマリンの吸着量に応じて変化する層間距離、蛍光最大波長、蛍光強度の関係、および図 16 に層間でのクマリンの配列を模式的に示す。層間距離の変化

Fig. 15 Intensity and maximum wavelength ($\lambda_{\max}$) in emission, and *d*-spacing vs. the coumarine content intercalated into saponite. (After Endo et al. 1989)

Fig. 16 Schematic illustration of the conformation of coumarine molecules intercalated into saponite; the *dl*-type (a) and the *dh*-type of Model 1 (b) and Model 2 (c).

からみると、陽イオン交換容量の範囲内では平板状のクマリン分子は粘土層に平行(*dl*-type)に配位しているものと考えられた。またそれ以上の吸着量では、クマリンはほぼ垂直(*dh*-type)に配位しているものとみなされた。蛍光強度の変化は濃度消光に係わっているものと解釈された。またクマリンの配列状態が変わると色素分子間の距離も変化するために、低くなっていた蛍光強度が一度回復することが示された。色素の π - π^* 励起一重項状態からの蛍光は、緩やかではあるが層内表面酸素との静電的相互作用によりレッドシフトすることもわかった。

粘土表面における蛍光性有機イオンの分散性と言う点からは、最近 Nakamura と Thomas²²⁾ も同様な結果を示している。ピレン基に四級アンモニウムイオンが炭化水素を介して結合する 4-(1-ピレニル)ブチルトリメチルアンモニウム (PN^+) を用いて、ラポナイト(合成ヘクトライト)への吸着特性を検討した。 PN^+ は、四級アンモニウムイオンの部位に正電荷をもつため強く粘土に吸着する。その蛍光寿命を測定したところ、単純な指数関数型でないことがわかった。また、 4×10^{-6} M の低い濃度で、 PN^+ 二量体からなるエキシマーの発光を観測している。従ってラポナイトでは、 PN^+ が局部的に集まって吸着する部位のあることを示唆している。次いで、 PN^+ -ラポナイトに消光剤となるアルキルメチルピリジニウムイオン (RPy^+) が加えられ、蛍光特性について調べられた。 PN^+ の濃度を一定 (5×10^{-7} mM) にして、消光剤の濃度を増やしながら蛍光を測定すると、図 17 に示されるように、消光剤濃度が 0.02 mM の点で蛍光強度は最小となることがわかった。また、濃度を増すと蛍光強度は回復し、0.1 mM 付近で最も大きくなった。 RPy^+ の炭化水素鎖の長さの長いものほどこうした変化は顕著であることがわかる。励起した PN^+ が RPy^+ によって消光するのは、ピレン環とピリジン環とが相互作用するためである。図に示すように、まず RPy^+ 濃度の低い領域では、 PN^+ と RPy^+ は粘土表面に沿うように配向し、ピレン環とピリジン環とは相互作用している。一方 RPy^+ 濃度が高くなると、吸着種の密度は高くなり、同時に疎水性部分もまた粘土表面から遠ざかるようになる。つまり PN^+ ではピレン環が粘土表面から遠ざかり、 RPy^+ では、ピリジン環が粘土表面に接するように配向する。その結果、お互いの相互作用が弱まっていて、蛍光が回復したのであろうと解釈された。加えて、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン (CTAB^+) と PN^+ とをラポナイトに同時吸着させ、さらに消光剤として、ジメチルアニリン、ニトロベンゼン、ニトロメタンとを共存した系についても検討がなされた。結果的には CTAB^+ が粘土表面にクラスターを形成し、加えた消光剤がその表面に統計分布するとした定量的な取り扱いが可能なことを示している。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は、適当な電子受容体との間で光化学的な電子移動を行い、以下のように酸化種 (S^+) と還元種 (A^-) とを生じ、これが水を酸化的および還元的に分解して O_2 および H_2 を発生する触媒となる。

Fig. 17 (A) Influence of the alkyl chain length of various alkylpyridinium ions on the PN^+ fluorescence quenching behaviors in laponite colloids (5 g/L): (O) ethyl-, (Δ) pentyl-, ($\square$) octyl-, (*) dodecyl-, (+) hexadecyl-; $[\text{PN}^+] = 5 \times 10^{-7}$ M. (B) Schematic model for PN^+ fluorescence quenching by alkylpyridinium ions: Py^+ wavy line, alkylpyridinium ions; + wavy line P, PN^+ . (After Nakamura and Thomas, 1985)

しかし、一般に均一系では生成した電荷分離対 S^+ と A^- とは容易に逆電子移動をおこして失活する。従って、これらをいかに分離するかが、水の分解での今日的な課題となっている。電荷分離が負に帯電する粘土、層間に水分子を含む粘土を利用して行なえるか否かについて、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Cr}(\text{bpy})_3^{3+}$ イオンの吸着による検討がなされている²³⁾。

DellaGuardia と Thomas²⁴⁾ は、 2×10^{-5} M $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を含むモンモリロナイト懸濁液の蛍光寿命を測定して、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ イオンの蛍光の減衰が二つの指数関数で表わされることから、層間と粒表面との吸着であることを指摘した。Nahamura と Thomas²⁵⁾ は、ラポナイト、ヘクトライト、モンモリロナイトを水溶液中で分散、積層化すると、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ イオンが層間吸着できることを明らかにした。さらに電子受容体(消光剤)となる Cu^{2+} 、ニトロベンゼン、ジメチルアニリンなどの粘土への吸着

等温曲線を求め、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ イオンの蛍光が受ける影響について調べている。

最近、Ghosh と Bard²⁶⁾ は、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ イオンがスメクタイト粘土層間に収着した場合、混合層構造をとることを明らかにした。濃度一定の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を含む懸濁液では、粘土の量の多い少ないにかかわらず蛍光強度が一定となった。従って、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の存在する層間と、存在しない層間とがあるものと考えられた。次いで、 $\text{Zn}(\text{bpy})_3^{2+}$ イオンを共存するヘクトライトでの蛍光寿命を測定し、 $\text{Zn}(\text{bpy})_3^{2+}$ 量の増大とともに、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の自己消光速度の小さくなることを明らかにした。よって、 $\text{Zn}(\text{bpy})_3^{2+}$ は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ とほぼ同じ大きさであり、同じ層間に位置していると考えられた。また消光剤として、 MV^{2+} イオンの共存する系では、シュテルンフォルマーの式から動的な消光速度定数が求められたが、 MV^{2+} 量の増加するに伴って消光効率が落ちるなどにより、 MV^{2+} イオンは、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ イオンとは異なった層に入る図 18 のような層構造が提案された。このような分離吸着ができるか否かについては議論のあるところである。

Fig. 18 Schematics of the different modes of intercalation of exchangeable cations in colloidal sodium hectrite suspensions: (●) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, (△) $\text{Zn}(\text{bpy})_3^{2+}$, (○) MV^{2+} . Na^+ ions are not shown. (After Ghosh and Bard, 1984)

あるが、層内の陰イオン密度や分布が層毎に異なっていることや、吸着イオン間での弱い相互作用が原因である可能性もあり、興味のもたれる結果である。

6. ハイドロタルサイトの蛍光特性

陰イオン交換性を有する層状化合物として、粘土に對峙するハイドロタルサイト (HT), $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($0.2 < x < 0.33$) に関する研究を付しておこう。最近著者ら²⁷⁾ は、希土類イオン賦活による高輝度

蛍光体を得るため、典型的な希土類陰イオン錯体を形成する EDTA (エチレンジアミン四酢酸), DTPA (ジエチレントリアミン五酢酸), TTHA (トリエチレンテトラミン六酢酸) などを用いて HT との複合化を図った。

図 19 に、 $\text{HT-Eu}(\text{edta})^-$ の蛍光・励起スペクトルを示す。591.0 nm と 614.2 nm の蛍光ピークはそれぞれ磁

Fig. 19 Fluorescence spectra of $\text{HT-Eu}(\text{edta})^-$ complex ($\lambda_{\text{exc}} = 395.6 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 591.0 \text{ nm}$). (After Hatano et al., 1990)

気双極子遷移 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 電気双極子遷移 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ に帰属される。自由イオンでは、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ は禁制遷移であるが、こうした複合体では明確なピークとして観測された。これは錯体が反転対称のない結晶場におかれたためである。最大蛍光および励起波長はともに $\text{Eu}(\text{edta})^-$ 吸着量に対してほとんど変化がなく、蛍光強度は陰イオン交換容量 (AEC) に相当する量まで、ほぼ直線的に増加した。また、水溶液系に比べて二桁以上大きな値となることがわかった。以上の結果は、希土類イオン同志が遮蔽されることと深い係わりがあり、高輝度蛍光体の設計に一つの可能性を示唆するものと考えられる。

7. おわりに

有機と無機との複合化によって生ずる光機能と言う点では、キニザリン (DAQ) / 非晶質シリカ系での Makisima と Tani²⁹⁾ による報告が注目される。DAQ 分子を取り囲むプロトンの配置が吸収スペクトルの広帯域化をもたらし、液体 He 温度ではクリプトンレーザーにより『光化学ホールバーニング』が確認できたという内容である。アントラキノン系、ナフトキノ系、キサントン系など

の縮合多環芳香族分子なども同様で、非晶質シリカのものと集合組織に閉じ込められハイブリッド化されることを示している。

無機結晶の空孔を利用した光学的な話題に、ゼオライトYの Na^+ イオンを Cd^{2+} イオンで交換し焼成した後、 H_2S で処理すると、その空孔に $(\text{CdS}, \text{O})_4$ クラスターが生成できると言う Herron ら³⁰⁾の報告がある。ナノメーターの大きさのクラスター(半導体)や電荷移動を伴う π 共役系分子³¹⁾では、光励起により生じる空軌道上の電子が格子と熱緩和することなく安定となり、電荷分離の状態を実現するために「非線形光学特性」が現われる。層間化合物も同様で、層間の二次的な大きさのゆえに「量子サイズ効果」の期待できる材料系である。今後は、「メゾスコピック」な大きさに至る様々な光機能を期待して、無機の表面や界面での分子分散や会合状態を制御する分子設計の検討を図りたいものである。

(平成3年2月12日受理)

文 献

- 1) J.A. Rausell-Colom, J.M. Serratosa "Chemistry of Clays and Clay Minerals" ed. by A.C.D. Newman, John Wiley & Sons N.Y (1987) p.371
- 2) H. van Olphen, "Clay Colloid Chemistry" John Wiley & Sons N.Y (1977) p.95
- 3) G.W. Brindley, A. Tsunashima, *Clays Clay Minerals*, 20, 233 (1972)
- 4) J.M. Serratosa, *Clays Clay Minerals*, 14, 385 (1966)
- 5) S.S. Cady, T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, 17, 1501 (1978)
- 6) G. Lagaly, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 15, 575 (1976)
- 7) C. Breen, J.M. Adams, C. Riekel, *Clays Clay Minerals*, 33, 275 (1985)
- 8) T.J. Pinnavaia, *Science, Wash.*, 220, 365 (1983)
- 9) N. Bartlett, B.W. Mcquillan, "Intercalation Chemistry" eds by M.S. Whittingham, A.J. Jacobson, Academic Press N.Y (1982) p.19
- 10) B.K.G. Theng, *Clays Clay Minerals*, 19, 383 (1971)
- 11) H. Weil-Malherbe, J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2164
- 12) H. Hasegawa, *J. Phys. Chem.*, 65, 292 (1961); *idem.*, *ibid.*, 66, 834 (1962); *idem.*, *ibid.*, 67, 1268 (1963)
- 13) M.B. McBride, *Clays Clay Minerals*, 33, 510 (1985)
- 14) R. Cohen, S. Yariv, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 80, 1705 (1984); D. Avnir, Z. Grauer, S. Yariv, D. Huppert, D. Rojanski, *New J. Chem.*, 10, 153 (1986); Z. Grauer, G.L. Grauer, D. Avnir, S. Yariv, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 83, 1685 (1987)
- 15) K. Takagi, H. Usami, H. Fukaya, Y. Sawaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 1174
- 16) 神野正文, 表面科学, 7[3], 69 (1986)
- 17) M. Raupach, W.W. Emerson, P.G. Slade, *J. Colloid Interface Sci.*, 69, 398 (1979)
- 18) H. Miyata, Y. Sugahara, K. Kuroda, C. Kato, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 83, 1851 (1987)
- 19) G. Villemure, C. Detellier, A.G. Szabo, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4659 (1986)
- 20) M. Zuker, A.G. Szabo, L. Bramall, D. Krajcarski, B. Selinger, *Rev. Sci. Instrum.*, 56, 14 (1985)
- 21) T. Endo, T. Sato, M. Shimada, *J. Phys. Chem. Solids.*, 47, 799 (1986); T. Endo, N. Nakada, T. Sato, M. Shimada, *ibid.*, 47, 1423 (1988); *idem.*, *ibid.*, 50, 133 (1989)
- 22) T. Nakamura, J.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 90, 641 (1986)
- 23) S. Abdo, P. Canesson, M. Cruz, J.J. Fripiat, H. Van Damme, *J. Phys. Chem.*, 85, 797 (1981); M.I. Cruz, H. Nijs, J.J. Fripiat, H. Van Damme, *J. Chim. Phys.*, 79, 753 (1982)
- 24) R.A. DellaGuardia, J.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 87, 990 (1983)
- 25) T. Nakamura, J.K. Thomas, *Langmuir*, 1, 568 (1985)
- 26) P.K. Ghosh, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 88, 5519 (1984)
- 27) 畠野 肇ら, 日化秋季年会(広島) I (1990) p.133
- 28) I.Y. Park, K. Kuroda, C. Kato, *Chem. Lett.*, 1989, 2057
- 29) A. Makisima, T. Tani, *J. Am. Ceramic Soc.*, 69, c 72 (1986)
- 30) N. Herron, M.M. Eddy, D.E. Cox, K. Moller, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 530 (1989)
- 31) T. Gotoh, T. Kondoh, K. Egawa, K. Kubodera, *J. Opt. Soc. Am. B*, 6, 703 (1989)