

内3-9

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Preparation of Clay-Organic Intercalation
Compounds by Solid-Solid Reactions and Their
Application to Photo-functional Materials

固体間反応による粘土有機層間化合物の合成と
光機能発現

申請者

小川 誠

Makoto OGAWA

応用化学専攻

無機材料化学研究

平成 3 年 11 月

無機層状結晶の層間に種々の有機物質を導入することにより得られる層間化合物は、層間のゲストが特異な配向を有することなどから分子集合体として興味深い物質群である。近年機能性有機分子を固体マトリクスの中に閉じこめることによりその反応や機能を制御する試みが盛んであり、層間化合物の材料としての応用には興味を持たれる。スメクタイトは、膨潤性に富み、かなり大きな分子やイオンをその層間に取り込むことができること、また可視域に吸収を持たないことなどから、ホストとして非常に興味深く既に多くの研究の対象となっている。これらの層間化合物は一般に液体のゲストまたはゲストの溶液とホストを反応させるいわゆる固相-液相反応により合成されてきたが、固体のゲスト種を層間に導入する際に出発物質を単に混合するだけで反応を行なう固体間反応が利用できることを見いだした。このような反応は固体状態での有機分子やイオンの挙動を検討する上でその反応機構が興味深いとともに、操作の容易さ、溶媒を用いた反応では得られない化合物合成の可能性などから新しい層間化合物の合成法としてその応用も期待される。

本研究ではこのような固体間反応による層間化合物の合成について検討すると共に、従来にない新しい層間化合物の光機能性材料への応用を試みた。本論文は8章で構成されている。第1章では層間化合物特に粘土鉱物をホストに用いた層間化合物の従来の研究を紹介し、本研究の意義を示した。

第2章から第5章では固体間反応による層間化合物の合成について検討した。第2章では極性分子をゲストとした固体間反応による層間化合物の合成について検討した。最初に固相インターカレーションを見いだしたアクリルアミド-スメクタイト系について、反応に及ぼす因子を検討し、固体間反応が室温という温和な条件の下で非常に容易に進行し得ることを初めて示した。層間化合物の化学においてよく用いられるゲスト種であるn-アルキルアミンや尿素も固体間反応によりモンモリロナイトにインターカレートすることを示した。またこの反応を応用して、従来インターカレーションの報告のないp-アミノアゾベンゼンやカルボン酸のモンモリロナイトへのインターカレーションに初めて成功した。カルボン酸のインターカレーションでは幾何異性体の間で選択性がありマレイン酸はインターカレートするのに対しそのトランス体であるフマル酸は反応しない事を見いだした。ゲストの結晶構造や分子構造がこの選択的な反応に重要な役割を果たしていると考えられた。

第3章では反応により層間の金属イオンと錯体を形成し層間化合物となる反応について、2,2'-ビピリジン(bpy)、ジメチルグリオキシムをゲストとして検討した。遷移金属bpy錯体の光機能を固体表面に固定化する試みは光触媒への展開を含め広く行なわれており、スメクタイトへの錯体イオンのイオン交換によるインターカレーションも既に報告されている。bpyは容易にモンモリロナイトにインターカレートし層間の交換性陽イオンとトリス(bpy)錯体を形成した。生成物は

錯体イオンとのイオン交換により得られたものと同様であった。またジメチルグリオキシムをゲストとした場合は層間で電荷を持たないビスジメチルグリオキシマト錯体を形成しこの錯体が可逆的に固相で吸脱着することがわかった。このように層間が錯体形成の場として利用できることを明らかにした。

第4章では固相陽イオン交換によるモンモリロナイトへの有機イオンのインターカレーションについて報告した。無機陽イオンの高温での固相イオン交換反応については最近ゼオライトなどを用いた例が報告されているが、有機イオンの関与する室温での固相イオン交換反応は報告がない。得られた生成物は水溶液を用いた液相でのイオン交換により得られた層間化合物と同様な基本面間隔を与えた。またこの際出発物質の対アニオンやモンモリロナイトの層間カチオンにより挙動に違いがみられ、この固相イオン交換反応が反応系の格子エネルギーにより影響されることを示した。長鎖アルキルアンモニウムイオン型のモンモリロナイトは有機溶媒中でよく膨潤し、“Organophilic-clay”として工業的にも用いられているがこれらの合成にも固体間反応が有効であることを示し、この反応の工業的な応用の可能性を示した。

第5章では、長鎖アルキルアンモニウム型モンモリロナイトの疎水性の層間へのナフタレン、アントラセンの固体間反応によるインターカレーションを試みた。この場合も室温で反応は速やかに進行し、ホストとゲストの組合せによってゲストがある一定の配向を持つ層間が得られた。反応性は層間の疎水性の程度に依存して変化することから、疎水相互作用が反応の駆動力になっていると考えられる。

第6、7、8章では層間ゲスト種の光機能について検討した。何れのゲストもその光機能の有用さが注目されており、またその特性が周囲の環境に敏感であることから固体マトリクスへ導入することにより、その機能や反応の制御が盛んに試みられている物質である。従来の研究は多くが非晶質のマトリクス中での検討であるが、モンモリロナイトの様な層状の構造を用いることにより、高濃度でのゲストのドーブが可能になり、また吸着サイトの特定が可能であることから、物性と機能の関連についてより深い考察が可能になった。

第6章ではまず長鎖アルキルアンモニウム型モンモリロナイトの疎水性の層間にインターカレートしたアントラセンの光二量化、光酸化反応について報告した。アントラセンの光二量化は可逆的であり、光記録材料への応用も考えられる。Ru(bpy)₃²⁺の様な陽イオン性のゲストの粘土層間での光化学、物理過程の検討はよく行なわれているが、アントラセンやピレンなどの光化学過程についての検討は層間へのインターカレーションが通常の方法では困難であることから行なわれていない。またモンモリロナイトを用いた光化学的検討はほとんどが懸濁液を用いて行なわれており、固体状態での評価は希である。また可逆的シーストランス光異性化による吸収スペクトル変化の記録材料への応用や構造変化を利用した物性の光制御への応用から期待されているアゾベンゼン誘導体のp-アミノアゾベンゼ

ンの層間での光異性化についても報告した。この反応では熱的な逆反応を抑制し完全に光のみによる可逆的な反応の達成が光記録材料としての実用化への1つの課題となっている。モンモリロナイト中でも可逆的な光異性化反応が確認され、またその熱的逆反応は溶媒中と比べ非常に遅いものであった。これはインターカレーションによって色素の環境が変わったためであると考えられた。

第7章ではフォトケミカルホールバーニング(PHB)について検討した。PHBは不均一な拡がりを持つ吸収スペクトルに極低温でレーザー光を照射することによりへこみ(ホール)を生じる現象の事で、ホール形成のためには分子レベルで分散した色素などの光活性部と固体マトリクスが不可欠である。ホールの有無を記録に用いれば現在の光記録の 10^3 倍の超高密度光記録が可能になるほか、高分解能固体分光法としても注目を集めている。ホールの形成特性がホスト-ゲスト相互作用に大きく依存することから新しい材料系の探索は重要な課題の1つである。本研究ではPHB研究に最もよく用いられている色素のキニザリンをゲストに、ホストにサボナイトを用いた層間化合物を合成しPHB反応を試みた。色素同志のエネルギー移動や凝集によりPHBの効率は著しく低下することが知られているため、サボナイトの層間陽イオンを予めテトラメチルアンモニウムイオンでイオン交換し、このアンモニウムイオンが柱となって得られた細孔を利用してキニザリンをインターカレートした。結晶性の無機マトリクス中でのキニザリンのPHB反応はこれが初めてである。従来の非晶質マトリクス中では凝集がみられるような高濃度で色素をドーブしているのにも関わらず、高い量子収率で先鋭なホールが形成した。ホストの細孔構造がこの物性に有効に寄与していると考えられた。

第8章では $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の蛍光挙動に着目し新規な発光材料としての可能性を検討した。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ とスメクタイトとの層間化合物は既に報告されているが、多くが懸濁液を用いて行なわれていること、又錯体の凝集による自己消光や粘土中に不純物として含まれる鉄による消光など発光素子としては問題がある。ここでは鉄を含まない合成スメクタイトや合成雲母をホストに用い、錯体の凝集を防ぐと同時に周囲の極性を制御するために有機高分子を共にインターカレートさせた。この高分子のインターカレーションにより自己消光が抑えられ強い蛍光を示す層間化合物が得られた。また組成や高分子の種類により、蛍光及び吸収波長を制御できることが可能であることを示した。第6章から第8章で示した結果は二種類のゲスト(一方は光活性部であり、もう一方はホストの層間を機能制御に適するように修飾するために存在する)を同時に含んでいることが特徴的であり、ホストの性質を目的に適合する様に修飾することが可能であることを示した。

最後に第9章では以上の結果を総括した。

既に多くの研究が行なわれている粘土有機層間化合物に固体間反応という新しい合成法を取り入れ、又2種類のゲストを同時にインターカレートすることにより、その特性を修飾し、従来にない魅力的な材料系が構築できることを示した。