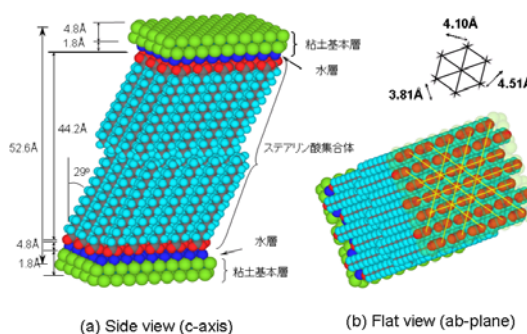


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-8. 光反応場
小項目	1-8-4. 有機／無機複合体中の光反応

概要（200字以内）

現状と最前線：炭化水素有機成分と金属酸化物無機成分の超分子複合体の設計とそのシナジー効果による光機能は、黎明期であり大展開が期待される。将来予測：結晶類似の空間異方性をもつ有機無機ナノ複合体を化学的手法で電極やシリカ基板に薄膜化し、ダイナミックな光機能化を発現させる。



現状と最前線

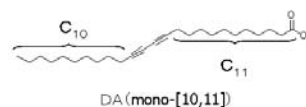
有機種は極めて多様な構造と機能性を持つが、一般に高温・酸素雰囲気安定性に欠ける。逆に、無機物質は熱的には安定だが多様な構造設計は困難である。従来、これらの相反する物性を持つ有機種と無機化合物を複合化して両者の優れた物性の他に新たなシナジー効果を発現させることが試みられているが、相反する化学反応性のため両者の複合化は困難であった。

近年、プラズモン共鳴を利用した電場増強現象や光誘発磁場変調を発現するナノテクノロジー材料として基板表面の光機能化が注目されている。このような研究動向の中、シリカを代表とする金属酸化物表面を機能性有機種による化学修飾技術が強く求められている。この種の複合化を実現するには、(1) 静電吸着や表面シラノール基を利用したインターカレーション法と(2) 層状化合物をナノシートに剥離し、再度、積層するLBL法がある。この種の複合化には、粘土鉱物、遷移金属酸化物、ペロブスカイト層状ニオブ酸などの層状無機物質が用いられる。これらはナノサイズの厚さの2次元平面層が幾重にも重なり合った構造をしており、(1)では層間対イオンを機能性有機種とイオン交換したり、表面シラノール基との化学結合により層間に複合化し、(2)では、基板上にナノシートと有機種を交互に積層して複合化する技術である。それらの手法で得られる複合体には特徴があり、例えば、(1)では、複合体中に取り込まれた有機種は空間異方性を持ち、結晶としての特徴である偏光特性を示す場合が多い(図1. ステアリン酸・LDH粘土複合体の化学構造、参照)。一方、(2)では、積層する無機ナノシートの種類を変えたり、層毎に取り込む有機機能種を制御出来るため、積層方向

に各種物性の傾斜性を賦与することが出来る。

この他、ホストとしての無機化合物としては、ここに示した層状化合物の他に、3次元メソ細孔を持つメソポーラスシリカについても、(1)法により、細孔内への有機機能材料を取り込ませ、ナノ複合体の設計が出来る。

ここで、著者らの研究室での(1)法により複合化したサーモクロミック機能を発現するLDH粘土・ポリジアセチレン複合体の設計を例として本複合法の特徴を示す。アニオン交換性のLDH粘土は図1に示したアニオン界面活性剤のステアリン酸を高規則性で配向集合化する。また、ステアリン酸と類似の化学構造の長鎖ジアセチレンカルボン酸(DA)も(1)法により、高密度で高い配向規則性でLDH層間にインターカレーションされる。この複合体に開始剤を加えてDAを重合させると、



いわゆるテンプレート重合が起こり、青色を呈するポリジアセチレンカルボン酸(PDA)が得られる。層間で規則正しく配列したPDAは70°C以上に加熱するとオレンジ色に色変化する。しかし、室温に戻せば再び青色に変わる。このサーモクロミズム現象は、PDAが粘土層間に複合化されたときのみ発現し、PDA単独では非可逆な色変化となる。これは熱分析の結果、複合化によりPDAポリマー主鎖のコンフォメーションが加熱しても復元可能な変化に保たれるが単独では非可逆な変化となってしまうためである。(図2)

粘土とポリマーとの複合化は、構造材料としてポリマー自身の軟化温度やガスバリアー性など従来の物性を大きく変えることも見出されており、今後の展開が期待されている。

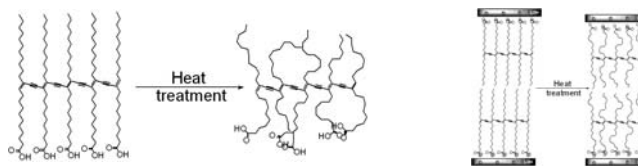


図2. PDAの熱的構造変化：(左) 粘土なし (右) 粘土層間

文献

1) K. Takagi and T. Shichi, Solid State and Surface Photochemistry, Chapter 2, pp 31-110, "Photophysics and Photochemistry in Clay Minerals," ed. By V. Ramammurthy and K.S. Schanze in Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vo.,5, Marcel Dekker, Inc. New York,2000.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題：
 - (a) 層状化合物半導体のナノシート化 (b) 層間での電子移動・エネルギー移動の傾斜性制御
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - (a) 層状化合物半導体の色素太陽電池 (b) 高集積化センサーデバイスへの応用

キーワード

- (a) 層状粘土化合物 (b) 高規則配向 (c) 分子集合体 (d) LBL法 (e) インターカレーション

(執筆者：高木克彦)