

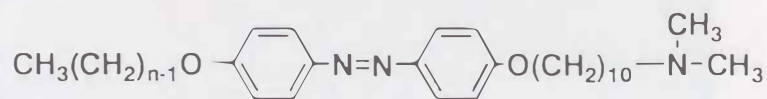
多層二分子膜を利用する無機化合物の組織化と次元・構造制御に関する研究

一ノ瀬, 泉

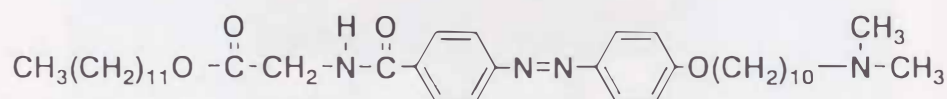
<https://doi.org/10.11501/3106977>

出版情報：九州大学, 1995, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：





㉔、㉕ ($\text{C}_n\text{AzoC}_{18}\text{NC}_2$) ($n = 8, 12$)



㉖ ($\text{C}_{12}\text{GlyAzoC}_{18}\text{NC}_2$)

4-2 金属ハライド錯体の層状固定化

(1) キャストフィルムの作成と銅ハライド錯体の導入

二分子膜水溶液は、両親媒性化合物の粉末にイオン交換水もしくは等モルの塩酸水溶液を加え、Branson Sonifier 185を用いて30 mWで数分間超音波照射することにより作成した。本章で用いた両親媒性化合物は、いずれも50 mM以上の濃度で安定な水分散二分子膜を与えた。これらの二分子膜水溶液の約2 mlを疎水性基板(Fluoro Pore Membrane Filter, Sumitomo Electric)上に展開し、常圧で水をゆっくりと蒸発させた。疎水性基板上に2×2 cmの親水性枠を置くことで、膜厚0.3~0.4 mmの柔軟なフィルムが得られた。これらの操作を模式的に図4-1に示した。

イオン交換法による金属ハライド錯体の配向固定化の例として、グルタミン酸骨格を有する二本鎖型化合物1に銅(II)ブロミド錯体を導入した結果を以下に示す。1のキャストフィルムを CuBr_2 水溶液(1 M)に浸漬すると、無色から次第に濃い紫色へと変色する。一般に CuBr_2 塩は、水溶液中で Cu^{2+} と Br^- イオンとに解離しているが、その濃厚水溶液中では、 CuBr_3^- や CuBr_4^{2-} などのアニオン性金属ハライド種がかなり存在すると考えられる。キャストフィルムの濃い紫色への変化は、おそらくこのようなアニオン性金属ハライド種が

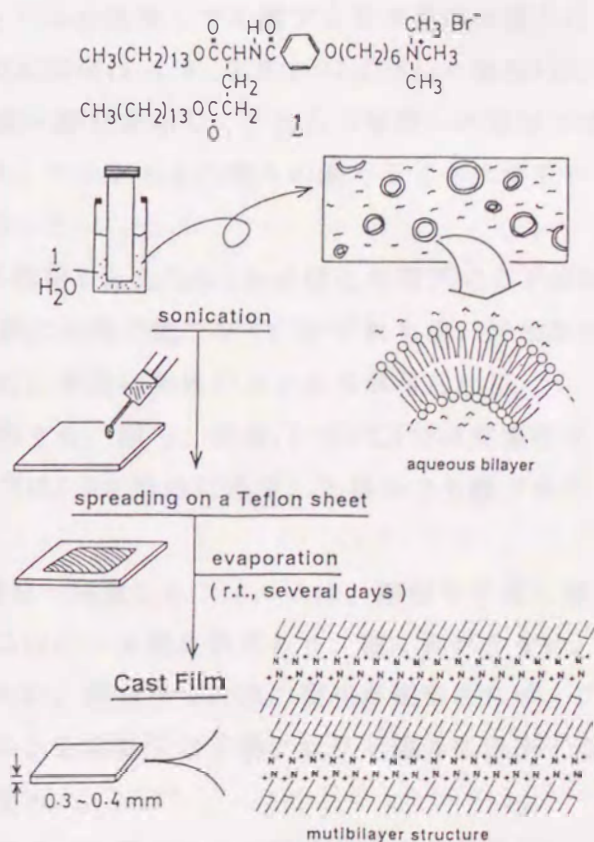


図4-1 キャストフィルムの作成操作

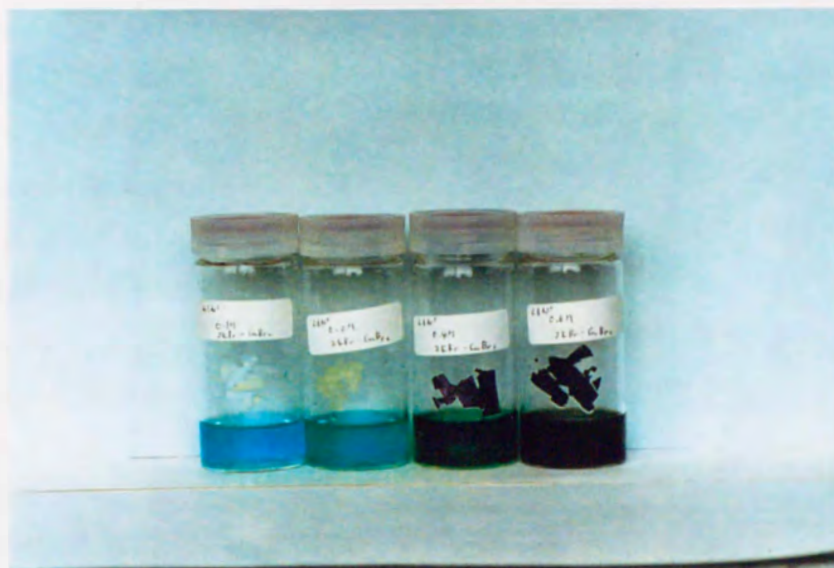


図4-2 イオン交換法による銅ブロミド錯体の取り込み
左から 0.1 M、0.2 M、0.4 M、0.6 Mの K_2CuBr_4 水溶液

二分子膜の対イオンである Br^- と交換して膜層間に取り込まれることに由来している。図4-2には、2倍量の KBr を含む CuBr_2 水溶液へ1のキャストフィルムを一週間浸漬した様子を示した。0.1 Mや0.2 Mの K_2CuBr_4 水溶液は、 Cu^{2+} のアコ錯体に基づく水色を呈し、このような水溶液へキャストフィルムを浸漬しても銅ブロミド錯体の導入は認められない。一方、高濃度の銅錯体の水溶液(0.4 M、0.6 Mの K_2CuBr_4 水溶液)は、 CuBr_3^- や CuBr_4^{2-} などの錯体種に基づく濃い緑色を示し、これらの溶液への浸漬では濃い紫色のフィルムが得られる。キャストフィルム1の種々の銅ハライド水溶液への浸漬実験から以下のことが明らかとなった。

- ① CuBr_2 水溶液とこれに2倍量の KBr を添加した K_2CuBr_4 水溶液とで銅ブロミド錯体の導入挙動を比較すると、両者の間には殆ど差がなく、いずれも濃い緑色を示す高濃度の水溶液へ浸漬した場合にのみ濃い紫色のフィルムが得られる。
- ② 銅ブロミド錯体の導入は温度に依存する。即ち、低温(4~15℃)では定量的な導入が起こるが、高温(30℃以上)では1 M水溶液に浸漬した場合でも銅ブロミド錯体の導入量がかなり少ない。
- ③ CuBr_2 (あるいは K_2CuBr_4)の1 M水溶液へ浸漬したフィルムは、溶液中で既に濃い紫色を示している。このフィルムはパール様光沢があり、硬く割れやすい。一方、1 Mの CuCl_2 水溶液への浸漬では、溶液中での色の変化が観察されず、フィルムはやや膨潤する。このフィルムを乾燥すると銅クロリド錯体に由来すると考えられる黄色のフィルムを与える。
- ④ 1 Mの CuCl_2 水溶液では、浸漬温度によって銅クロリド錯体の導入量が変化し、低温(4℃)では室温と比較して約2倍の銅クロリド錯体が導入される。

これらの結果から、**1**のキャストフィルム中への銅ブロミド錯体の導入では、イオン交換された CuBr_3^- あるいは CuBr_4^{2-} 種が層間で規則的に充填し、一定組成の二分子膜-銅ブロミド複合フィルムを形成すると考えられる。このフィルム中の銅原子の導入量をICP測定から見積った結果、3.26 wt%、即ち、2分子の**1**に対して1個の銅原子を有することが明らかとなった。即ち、電気的中性条件を考慮すると $(1^+)_2\text{-CuBr}_4^{2-}$ 組成の複合体を形成していると考えられる。

一方、銅クロリド錯体の導入では水

溶液の温度によって組成が変化し、4°Cで浸漬すると $(1^+)\text{-CuCl}_3^-$ 組成の複合フィルムが、また室温で浸漬すると $(1^+)_2\text{-CuCl}_4^{2-}$ 組成の複合フィルムがそれぞれ得られた。さらに、浸漬後のフィルムがやや膨潤しており、乾燥によって無色から黄色へ変色することから、層間に溶媒を含んだ状態で銅クロリド錯体が導入されると考えられる。金属ハライド錯体の濃厚水溶液中には多様な錯体種が存在し、それぞれの錯体種間には濃度や温度に依存した平衡が成り立っている¹⁾。このような錯体にイオン交換法を適用する場合、特定錯体種を選択的な取り込み、あるいは複合フィルム自身が構造的に安定であることが非常に重要となる。 1_2-CuBr_4 複合フィルムの場合、濃度勾配を駆動力として導入された銅ブロミド錯体がイオン交換と同時に層間で規則的に充填するため、金属錯体を均一に導入することが可能である。一方、浸漬時にフィルムの膨潤を伴う**1**と CuCl_2 との組み合わせでは、複合組成を一定にすることが困難であった。後者のような場合、ゲル化や沈澱などの問題が生じなければ、co-cast法によって複合化を行う方が妥当であろう。幸い、**1**と CuCl_2 との混合水溶液からキャストフィルムを作成すると(co-cast法)、銅ハライド錯体を規則的に配向固定化できることが明らかとなっている(次節参照)。

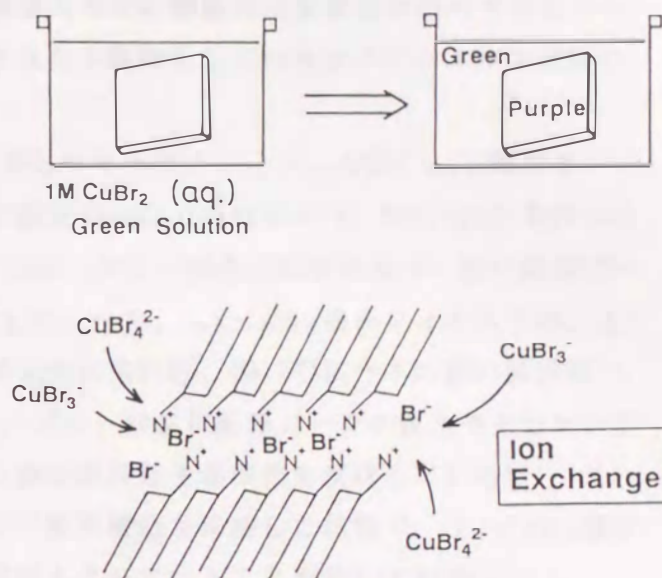


図4-3 イオン交換の模式図

(2) 反射X線回折、DSC測定による多層二分子膜構造の評価

二分子膜キャストフィルムの多重層構造は、X線構造解析により確認することができる²⁻⁵⁾。また、フィルム断面の層構造を透過型もしくは走査型電子顕微鏡を用いて直接観察することも可能である⁶⁻¹⁰⁾。一方、キャストフィルムを構成している二分子膜自身の分子配列の秩序性は、示差走査熱量計(DSC)により確認することがで

きる¹¹⁻¹²⁾。これらの測定、即ち、積層方向での規則的な層構造や面内での分子の秩序配列構造を確認することで、二次元分子鋳型としてのキャストフィルム層間の有効性が明らかとなる。

1_2 -CuBr₄ 複合フィルムもしくは 1 単独のキャストフィルムの約 1 mg を銀製サンプルパンに入れ、昇温速度 1°C/min で DSC 測定 (Seiko Instruments, SSC/5200) を行った結果を図 4-4 に示す。 1 単独のフィルムは、ゲル-液晶相転移に基づく鋭い吸熱ピークを 68.2°C ($\Delta H = 55.7$ kJ/mol) に示した。一方、 1_2 -CuBr₄ 複合フィルムでは、 1 単独の場合の 68°C 付近の吸熱ピークが完全に失われ、90.7°C に一本の鋭い吸熱ピーク ($\Delta H = 44.8$ kJ/mol) が観察された。ゲル-液晶相転移ピークの鋭さやそのエンタルピー変化量は、ゲル状態での二分子膜の秩序性や協同性を反映している¹³⁾。これらの結果は、秩序正しい二分子膜の分子配列構造を保持した状態で、 1_2 -CuBr₄ 複合フィルム中に均一に銅ハライド錯体が導入されていることを示している。

これらのフィルムをガラス基板上に張り付け、反射 X 線回折測定 (Rigaku Denki Rotaflex RAD R32, Cu-K α , 50 kV, 200 mA) を行った結果を図 4-5 に示す。いずれのフィルムも一定の長周期構造に基づく鋭い反射ピークが高次まで観察されており、キャストフィルムの規則的な多重層構造が銅ハライド錯体の導入によって全く損なわれないことが解る。 1 単独のフィルムの長周期 (66.2 Å) は、CPK モデルから見積られた 1 の分子長

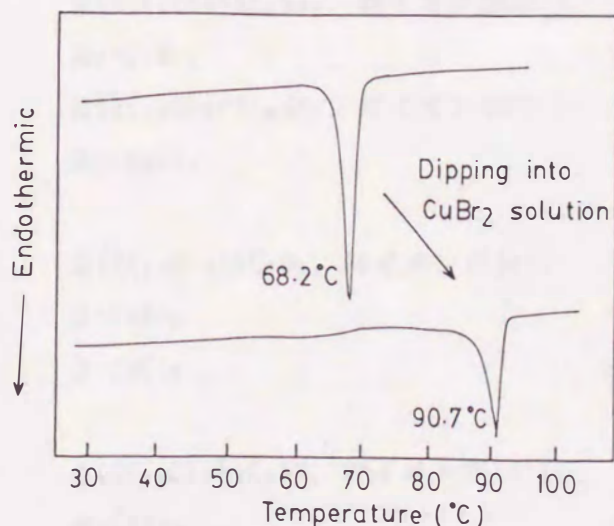


図 4-4 1_2 -CuBr₄ 複合フィルムの DSC 測定結果

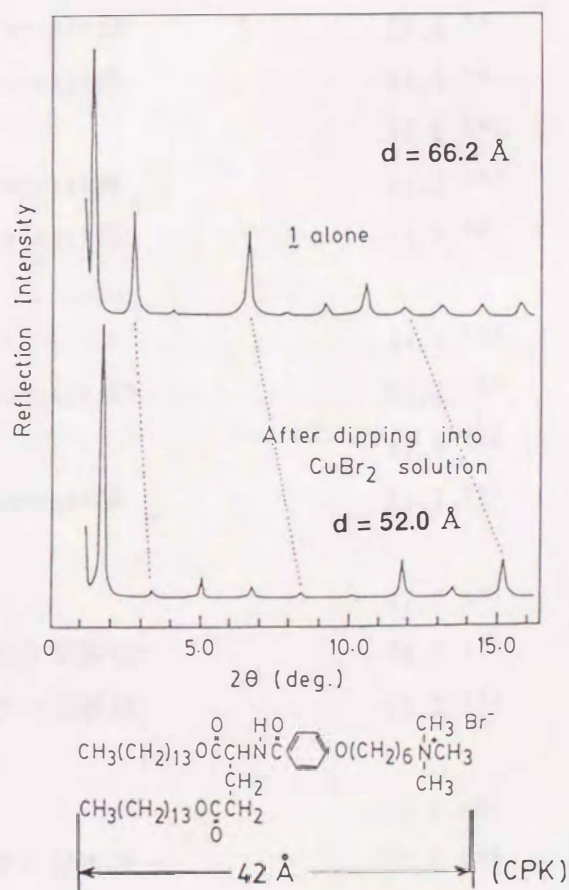


図 4-5 1_2 -CuBr₄ 複合フィルムの 反射 X 線回折

(42 Å)の2倍よりも小さい。このことは、構成分子がフィルム面に対して傾いて配向していることを示している⁸⁾。1₂-CuBr₄複合フィルムの長周期は、1単独のフィルムと比較して約14 Å減少した。従って、銅ハライド錯体の導入に伴い1の二分子膜層内での分子配向は、さらに傾いた配向へと変化していると考えられる。このような金属錯体の導入に伴う分子配向変化、即ち分子充填構造の再配列は、他の二分子膜と金属錯体の組み合わせでも同様に観察されており、一般的な現象であると考えられる^{9,14)}。

表4-1には、様々な二分子膜のキャストフィルム層間に金属ハライド錯体を導入し

表4-1 反射X線回折測定から見積られたキャストフィルムの長周期

キャストフィルム	作成条件	長周期(Å)
1 (2C ₁₄ GluPhC ₆ N ⁺ , 対イオンがBr ⁻)		66.2
1 ₂ -CuBr ₄	イオン交換法	52.0
1 ₂ -CuBr ₄	co-cast法	50.8 ¹⁵⁾
1 ₂ -CdBr ₄	co-cast法	44.9 ¹⁶⁾
1 (2C ₁₄ GluPhC ₆ N ⁺ , 対イオンがCl ⁻)		55.6 ¹⁵⁾
1 ₂ -CuCl ₄	co-cast法	51.0 ¹⁵⁾
1 ₂ -CdCl ₄	co-cast法	53.9 ¹⁶⁾
2 (2C ₁₄ GluPhC ₆ NH ₂ , 対イオンがBr ⁻)		49.1 ¹⁵⁾
2 ₂ -CuBr ₄	co-cast法*	63.8 ¹⁵⁾
2 (2C ₁₄ GluPhC ₆ NH ₂ , 対イオンがCl ⁻)		48.9 ¹⁵⁾
2 ₂ -CuCl ₄	co-cast法	51.7 ¹⁵⁾
3 (2C ₁₄ GluPhC ₆ Da, 対イオンがBr ⁻)		47.7 ¹⁷⁾
3-CdBr ₃	イオン交換法*	64.7 ¹⁷⁾
3-CdCl ₃	イオン交換法	65.0 ¹⁷⁾
4 (2C ₁₄ GluPhC ₆ NN, 対イオンがCl ⁻)		56.1 ¹²⁾
4-CdBr ₃	イオン交換法	57.5 ¹²⁾
4 ₂ -CdCl ₄	イオン交換法	55.8 ¹²⁾

* 回折パターンに不明な点がある。

た試料の反射X線回折測定の結果をまとめた。これらのキャストフィルムの詳細な作成条件ならびに示差走査熱量計(DSC)によるゲル-液晶相転移挙動の観察結果は参考文献12ならびに参考文献15~17に記載してある。

(3) 二分子膜-金属ハライド錯体のXPSスペクトル

キャストフィルム層間にイオン交換法で金属錯体を導入する場合、ICP測定、XPS測定、元素分析(C, H, N)等で複合組成を明らかにする必要がある。中でもXPS測定は、多くの元素の同時分析や酸化状態などの化学的情報を得ることができ、金属ハライド錯体の構造推定のための有力な手段となる。もちろんXPS測定の検出限界は、光電子の平均自由行程($\lambda \approx 4 \text{ nm}$)の約3倍の範囲に限られている¹⁸⁾。また粉砕試料であっても表面の多くはアルキル長鎖によって覆われていると考えられ、炭素の検

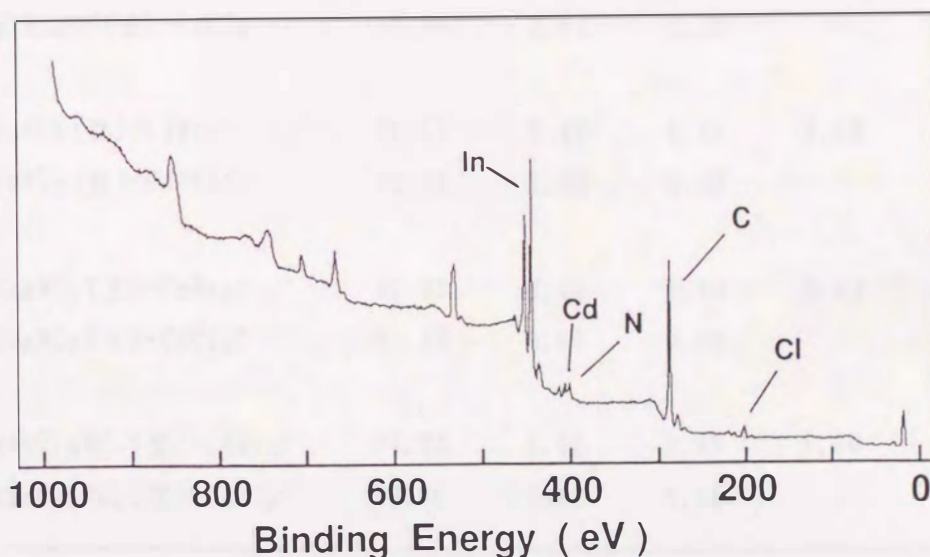


図4-6 $\text{C}_{12}\text{GlyAzoC}_{10}\text{NC}_2(\ominus)\text{-CdCl}_2$ 複合フィルムのXPSスペクトル(Survey)

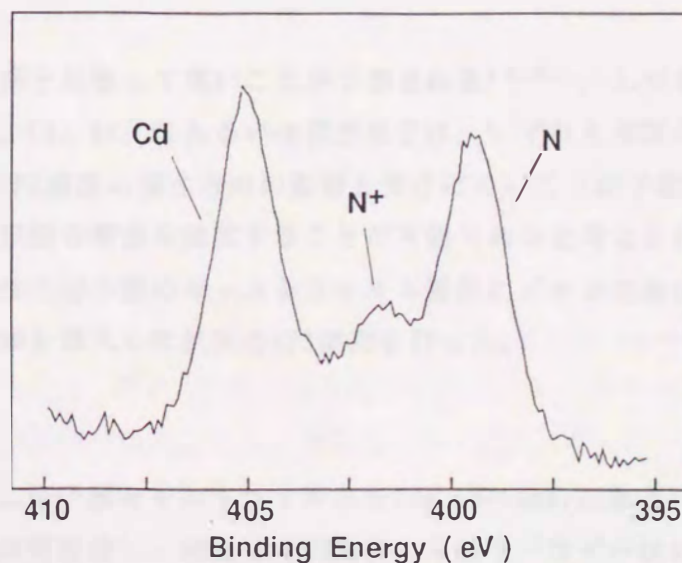


図4-7 $\ominus\text{-CdCl}_2$ 複合フィルムのXPSスペクトル(Cd, Nの領域)

表4-2 XPS スペクトルから見積った元素組成

複合フィルム	C%	N%	Cd%	Br%	Cl%
$2C_{14}GluPhC_6N^+(1)-CdBr_2$	93.76	2.23	0.94	3.07	
$2C_{14}GluPhC_6N^+(1)-CdCl_2$	95.34	2.09	0.52		2.05
$2C_{14}GluPhC_6Da(3)-CdBr_2$	95.15	2.10	0.61	2.14	
$2C_{14}GluPhC_6Da(3)-CdCl_2$	94.51	2.42	0.76		2.31
$2C_{14}GluPhC_6NN(4)-CdBr_2$	93.79	2.69	0.77	2.78	
$2C_{14}GluPhC_6NN(4)-CdCl_2$	95.00	2.62	0.41		1.98
$C_8AzoC_{10}NC_2(5)-CdBr_2^*$	91.15	3.42	1.33	4.08	
$C_8AzoC_{10}NC_2(5)-CdCl_2^*$	92.96	3.90	0.60		2.32
$C_{12}AzoC_{10}NC_2(7)-CdBr_2^*$	91.91	3.44	1.13	3.42	
$C_{12}AzoC_{10}NC_2(7)-CdCl_2^*$	92.82	3.87	0.63		2.61
$C_{12}GlyAzoC_{10}NC_2(9)-CdBr_2^*$	94.23	4.42	0.45	1.50	
$C_{12}GlyAzoC_{10}NC_2(9)-CdCl_2^*$	92.31	4.82	0.58		2.26

* H_2S ガス吹き込み後のデータ (5章参照)

出感度が他の元素と比較して高いことが予想される¹⁹⁻²¹⁾。しかしながら、複合フィルム中でのCu、Cd、Br、Clあるいは窒素原子は、いずれも層間の限られた領域に存在するため、XPS感度の深さ方向の影響を受けにくいことが予想され、これらの組成比を用いて直接複合構造を推定することが可能であると考えられる。このため、様々なカチオン性二分子膜のキャストフィルム層間にイオン交換法を用いてカドミウムハライド錯体を導入した試料のXPS測定を行った。

[測定条件]

それぞれの二分子膜キャストフィルムを100 mMの $CdBr_2$ (あるいは $CdCl_2$)水溶液に室温で一週間浸漬し、減圧下で乾燥後、乳鉢でパウダー状に粉碎したものを試料とした。試料基板の汚れの影響を除くため、高純度の金属インジウムで

覆った試料台にパウダー試料をのせ、表面から45°の方向での光電子を観測した。測定には、Perkin Elmer PHI 5300 ESCA system(15 kV, 300 mA)を用い、各元素の検出感度に応じて5~100回積算した。チャージアップの補正は、メチレン炭素の結合エネルギー(284.6 eV)を用いて行った。各元素の結合エネルギーは、Cd; 405.5, N⁺; 402.1, N; 400.0, Cl; 197.7, Br; 68.4 eVである。個々のピーク面積に感度因子による補正を行い、複合フィルムの元素組成とした。

一例として、C₁₂GlyAzoC₁₀NC₂(㊟)のキャストフィルムを100 mMのCdCl₂水溶液に浸漬した試料のXPSスペクトルを図4-6に、そのカドミウムならびに窒素の領域のXPSスペクトルを図4-7に示した。また、種々の二分子膜のキャストフィルムにイオン交換法でカドミウムハライド錯体を導入し、これらのXPSスペクトルから元素組成を計算した結果を表4-2にまとめた。表4-2から明らかなように、炭素の元素組成は分子構

表4-3 XPSスペクトルから見積った複合組成*

複合フィルム	N/分子	二分子膜 : Cd : X
2C ₁₄ GluPhC ₆ N ⁺ (㊟)-CdBr ₂	2	1 : 1 : 3
2C ₁₄ GluPhC ₆ N ⁺ (㊟)-CdCl ₂	2	2 : 1 : 4
2C ₁₄ GluPhC ₆ Da(㊟)-CdBr ₂ **	3	1 : 1 : 3
2C ₁₄ GluPhC ₆ Da(㊟)-CdCl ₂ **	3	1 : 1 : 3
2C ₁₄ GluPhC ₆ NN(㊟)-CdBr ₂ **	3	1 : 1 : 3
2C ₁₄ GluPhC ₆ NN(㊟)-CdCl ₂ **	3	2 : 1 : 4
C ₈ AzoC ₁₀ NC ₂ (㊟)-CdBr ₂	3	1 : 1 : 3
C ₈ AzoC ₁₀ NC ₂ (㊟)-CdCl ₂	3	2 : 1 : 4
C ₁₂ AzoC ₁₀ NC ₂ (㊟)-CdBr ₂	3	1 : 1 : 3
C ₁₂ AzoC ₁₀ NC ₂ (㊟)-CdCl ₂	3	2 : 1 : 4
C ₁₂ GlyAzoC ₁₀ NC ₂ (㊟)-CdBr ₂	4	2 : 1 : 3
C ₁₂ GlyAzoC ₁₀ NC ₂ (㊟)-CdCl ₂	4	2 : 1 : 4

* 複合組成は、表4-2の値から単純な整数比として求めた。この場合の誤差は、㊟-CdBr₂複合フィルムを除くと20 %以内である。

** これらのフィルムの複合組成の妥当性は、独立にカドミウム元素のICP測定から確認した。㊟-CdBr₃; 9.28 wt%(Cd), ㊟-CdCl₃; 8.40 wt%(Cd), ㊟-CdBr₃; 7.02 wt%(Cd), ㊟₂-CdCl₄; 5.60 wt%(Cd).(5章参照)

造から予想される値よりも約2倍大きい。このことは、粉碎試料の表面の多くがアルキル長鎖によって覆われていることを示している。一方、Cd、N、Br、Clの元素は、いずれも二分子膜の層構造中の限られた領域に上下対称に存在し、検出感度に対する深さ方向の影響が少ないと考えられる。このため、窒素の元素組成を用いて両親媒性化合物の存在量を見積り、この値から二分子膜と Cd^{2+} イオン、ハライドイオンとの複合組成を見積った。表4-3には、複合組成ならびにそれぞれの両親媒性化合物が分子構造中に持つ窒素原子の個数も示した。これらの結果から明らかなように、カチオン性二分子膜のキャストフィルム層間へのカドミウム錯体の導入は、2つのパターンに分類できる。即ち、 $1-\text{CdBr}_2$ 、 $3-\text{CdBr}_2$ 、 $3-\text{CdCl}_2$ 、 $4-\text{CdBr}_2$ 、 $5-\text{CdBr}_2$ 、 $7-\text{CdBr}_2$ では二分子膜: $\text{Cd}:\text{X} = 1:1:3$ の組成であり、 CdX_3^- や $\text{Cd}_2\text{X}_6^{2-}$ 種がおそらくカチオン性二分子膜の対イオンとして導入されていると考えられる。一方、 $1-\text{CdCl}_2$ 、 $4-\text{CdCl}_2$ 、 $5-\text{CdCl}_2$ 、 $7-\text{CdCl}_2$ 、 $9-\text{CdCl}_2$ では、二分子膜: $\text{Cd}:\text{X} = 2:1:4$ の組成で導入されていると考えられる。この場合、複合フィルム全体の電気的中性条件を考慮すると、 $[\text{二分子膜}]_2^{2+} \cdot \text{CdX}_4^{2-}$ の組成のフィルムが形成されていると考えられる。 $5-\text{CdBr}_2$ での2:1:3の組成は、単純な錯体種の導入では複合構造を説明することができない。

4-3 金属ハライド錯体の構造解析

d^9 電子配置を持つ銅(II)ハライド錯体の構造は、ESRスペクトル²²⁻²⁶⁾、UV-VISスペクトル、NIRスペクトル²⁷⁻³⁰⁾から検討することが可能である。一方、 d^{10} 電子配置を持つカドミウム(II)ハライド錯体では、 ^{113}Cd NMRスペクトル^{1,31-35)}、ラマンスペクトル³⁶⁻⁴¹⁾から配位原子の種類や錯体の対称性に関する情報を得ることができる。本節では、種々の二分子膜-金属ハライド複合フィルムに対してこれらの分光学的測定を行い、前節で見積られた複合組成の結果と合わせて、層間での金属ハライド錯体の構造を推定した。特に ^{113}Cd MAS-NMR測定は、構造が明確な多くのカドミウム錯体についての系統的な測定を行い、配位構造と化学シフトの関係を明らかにした。

(1) ESRスペクトルによる配向評価と構造解析

[測定条件]

二分子膜-銅ハライド複合フィルムは、イオン交換法ならびにco-cast法で作成した。これらのフィルムを平面セルの両面に真空グリースを用いて圧着させ、フィルム平面と磁場との角度を順次変化させて測定した⁴²⁾。(測定機器: JEOL JES-FE1XG X-Band spectrometer, 磁場変調: 100 kHz (6.3 G), マイクロ波出力: 5 mW, 測定温度: 20°C)

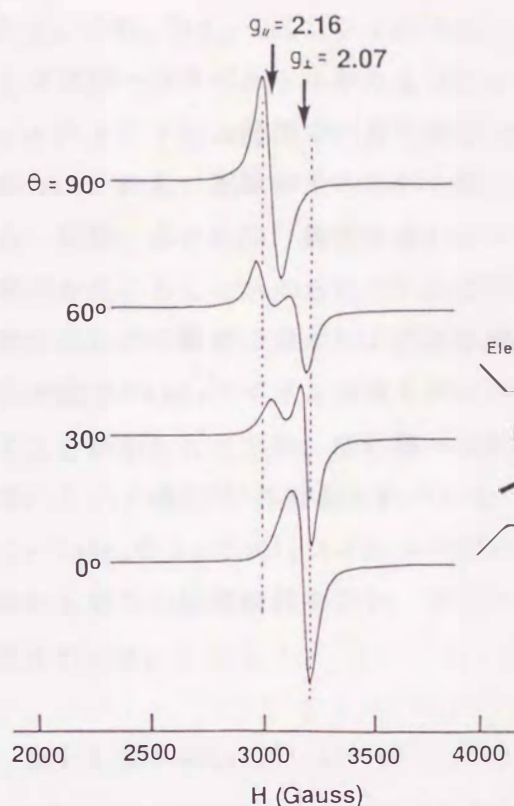


図4-8 1_2-CuBr_4 複合フィルムの
ESRスペクトル (イオン交換法)

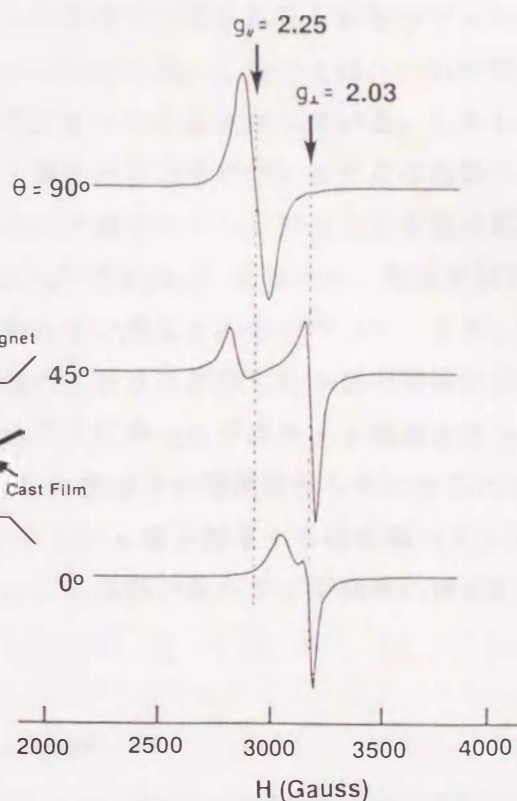


図4-9 1_2-CuCl_4 複合フィルムの
ESRスペクトル (co-cast法)

イオン交換法で作成した 1_2-CuBr_4 複合フィルムのESRスペクトル、co-cast法で作成した 1_2-CuCl_4 フィルムのESRスペクトルをそれぞれ図4-8、図4-9に示した。いずれの複合フィルムも、著しい磁気異方性を示すESRスペクトルを与えた。 1_2-CuBr_4 複合フィルムの場合、キャストフィルム面と磁場とを垂直に置くと、銅錯体の平行成分 ($g_{\parallel} = 2.16$) のみのシグナルが認められる。一方、フィルム面と磁場とを平行に置くと、先の平行成分のシグナルが消失し、垂直成分 ($g_{\perp} = 2.07$) のみのシグナルを与えた。同様に、 1_2-CuCl_4 複合フィルムでは、磁場と垂直に置いた場合に平行成分 ($g_{\parallel} = 2.25$) のみのシグナルが、平行に置いた場合は強い垂直成分 ($g_{\perp} = 2.03$) のシグナルを与えた。これらの結果は、キャストフィルム層間での銅ハライド錯体の g_z 軸がフィルムの法線方向と平行に規則正しく配向していることを示している。即ち、二分子膜のキャストフィルム層間は、単に金属錯体を二次元配列させるだけでなく、錯体1個1個の配向を厳密に制御することが可能である。

既に述べたように、カチオン性二分子膜のキャストフィルム層間での銅ハライド錯体は、 CuX_3^- や CuX_4^{2-} などのアニオン性種として存在すると考えられる。また、複合フィルムの色や二分子膜表面との電気的中性条件を考慮すると、 CuX_4^{2-} イオンとして導入されている可能性が最も高い。さらにESR測定から、co-cast法で作成され

た 1_2 -CuBr $_4$ や 1_2 -CuCl $_4$ フィルムは、イオン交換法で作成されたこれらのフィルムとほぼ同一のスペクトルを与えることが明らかになった。このことは、CuX $_4^{2-}$ 種がキャストフィルム層間での最も安定な化学種であることを支持している。しかしながら、これらの実験結果のみから銅ハライド錯体の構造を決定することは危険である。実際、多くのCu $^{2+}$ 錯体は強いヤーン・テラ効果のために平面正方形型の配位構造を生じることが知られているが⁴³⁾、CuCl $_4^{2-}$ やCuBr $_4^{2-}$ 錯体では、配位子間の立体反発などの影響で歪んだ正四面体構造を有していることが多い^{23, 44)}。また、固体状態でのCuX $_4^{2-}$ イオンは対カチオンの構造や大きさに依存した多様な構造を生じることが知られており、既に様々な架橋錯体^{24, 29)}やペロブスカイト構造を有する銅ハライド錯体²²⁾が確認されている。これらの構造上の問題を明らかにするために、 1_2 -CuBr $_4$ や 1_2 -CuCl $_4$ フィルムのESRスペクトルの g 値と関連する他の銅ハライド錯体の g 値との比較検討を行い、キャストフィルム層間の銅ハライド錯体の構造の推定を行った。

表4-4 種々のCuX $_4^{2-}$ (X = Br $^-$, Cl $^-$)錯体のESRデータ

化合物	配位原子	配位構造	g_{\parallel}	g_{\perp}
Cs $_2$ CuCl $_4$	4-Cl	distorted tetrahedral ²⁴⁾	2.384	2.083
(PCP) $_2$ CuCl $_4$	4-Cl	distorted tetrahedral ²⁴⁾	2.363	2.068
(N-MPA) $_2$ CuCl $_4$	4-Cl	square planar ²⁶⁾	2.221	2.040
(2-ABT) $_2$ CuCl $_4$	4-Cl	square planar ²⁵⁾	2.21	2.05
(MeNH $_3$) $_2$ CuCl $_4$	6-Cl	distorted octahedral ²²⁾	2.169	2.054
(C $_4$ H $_9$ NH $_3$) $_2$ CuCl $_4$	6-Cl	distorted octahedral ²²⁾	2.16	2.05
1_2 -CuCl $_4$ フィルム	(4-Cl)	(distorted tetrahedral)	2.25	2.03
(Pi) $_2$ CuBr $_4$	4-Br	distorted tetrahedral ²³⁾	2.290	2.045
(Ph $_3$ AsOH) $_2$ CuBr $_4$	4-Br	distorted tetrahedral ²³⁾	2.275	2.045
(β -alanium) $_2$ CuBr $_4$	6-Br	distorted octahedral ²²⁾	2.097	2.048
(2-DA)CuBr $_4$	6-Br	distorted octahedral ²²⁾	2.097	2.049
1_2 -CuBr $_4$ フィルム	(4-Br)	(distorted tetrahedral)	2.16	2.07

PCP; 1-(1-phenylcyclohexyl)piperidinium, N-MPA; N-methylphenethylammonium, 2-ABT; 2-aminobenzo-thia²onium, Pi; Piperidinium, 2-DA, ethylenediammonium

表4-4には、種々の CuX_4^{2-} 錯体の配位構造とESRスペクトルの g 値をまとめた。一般に、銅(II)ハライド錯体では、配位原子の個数やTrans位のハライドイオン間の二面角によって g_{\parallel} 値の値が大きく変化する。 $(\text{MeNH}_3)_2\text{CuCl}_4$ などの錯体では、オクタヘドラル構造の CuCl_6^{4-} 単位の4つのCl原子が他のオクタヘドラル構造と共有されており、二次元に架橋した層状構造(ペロブスカイト構造)を形成している。このような錯体では、 Cu^{2+} -Cl⁻間の距離が比較的離れており(2.283, 2.297, 2.907 Å)、また銅イオンの回りの対称性も高いために g 値の異方性は小さい($g_{\parallel} = 2.169$, $g_{\perp} = 2.054$)²²⁾。また、水素結合性の対イオンを有する $(2\text{-ABT})_2\text{CuCl}_4$ などの錯体では平面正方形型の構造が確認されているが、このような構造でも(おそらく配位子間のVan der Waals反発のために) Cu^{2+} -Cl⁻間の距離が比較的離れており(2.269, 2.271 Å)、 g 値の異方性は大きくない($g_{\parallel} = 2.21$, $g_{\perp} = 2.05$)²⁵⁾。一方、 Cs_2CuCl_4 や $(\text{PCP})_2\text{CuCl}_4$ 錯体は、trans位の二面角(Cl-Cu-Cl)がそれぞれ129.2°、132.6°であり、本来の正四面体構造での二面角(109.5°)からやや平面正方形型(180°)へとずれた構造を有する。これらの歪んだ四面体構造は、 CuCl_4^{2-} 錯体の最も安定な構造と考えられており、大きな g 値の異方性を示す⁴⁴⁾。実際、 Cs_2CuCl_4 錯体では、 Cu^{2+} -Cl⁻間の結合距離がかなり短くなり(2.230 Å)、その g_{\parallel} 値は2.384であることが報告されている^{24, 26)}。 1_2-CuCl_4 フィルムの g_{\parallel} 値(= 2.25)は、ペロブスカイト型の6配位構造や平面正方形型構造の g_{\parallel} 値よりかなり大きく、キャストフィルム層間で歪んだ四面体構造が形成されていることを示している。 CuCl_4^{2-} 錯体の g_{\parallel} 値とCl-Cu-Cl二面角との相関関係は、Willettらにより詳細に検討されている。彼らの結果から推定する

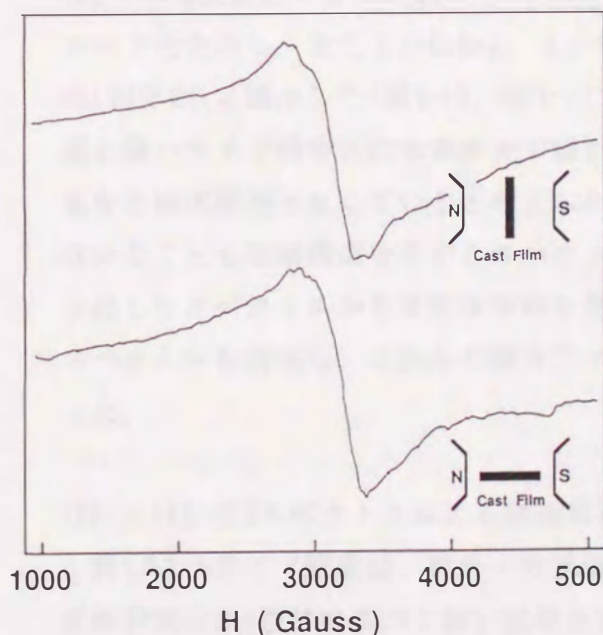


図4-10 2_2-CuBr_4 複合フィルムのESRスペクトル (co-cast法)

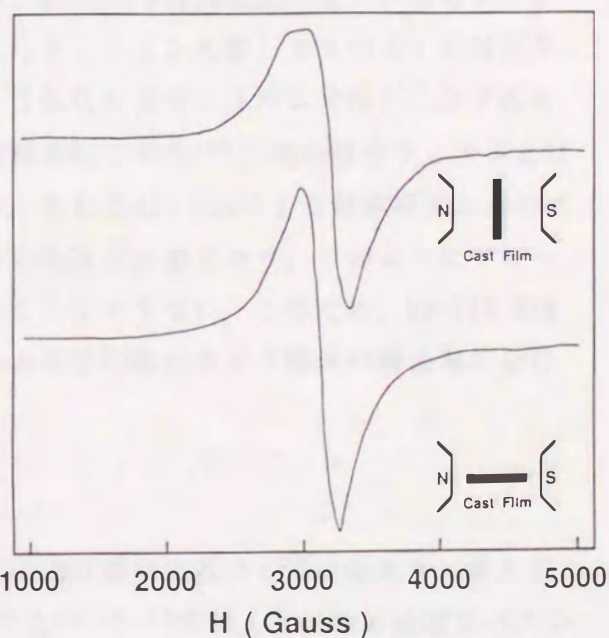


図4-11 2_2-CuCl_4 複合フィルムのESRスペクトル (co-cast法)

と²⁴⁾、 1-CuCl_4 フィルム中での錯体の二面角は 140° 近くまで開いており、平面正方形の構造にやや近づいた構造であると考えられる。

CuBr_4^{2-} 錯体では、これまで平面正方形型の錯体が観察されておらず、歪んだ四面体型構造とペロブスカイト型構造のみが確認されている^{22,23,29)}。これらのESRスペクトルと錯体構造との相関は、 CuCl_4^{2-} 錯体の場合と同様な傾向を示す。即ち、ペロブスカイト構造を有する $(\beta\text{-alanine})_2\text{CuBr}_4$ 錯体では、trans位のBr-Cu-Br結合の大きな二面角(180°)と伸びたCu-Br距離(2.429, 2.444, 3.172 Å)を示し、 g 値の異方性は小さい($g_{\parallel} = 2.097$ 、 $g_{\perp} = 2.049$)²²⁾。逆に、 $(\text{Pi})_2\text{CuBr}_4$ 錯体などの歪んだ四面体構造(平均した二面角; 130.9°)では、 g 値の異方性が非常に大きくなる($g_{\parallel} = 2.290$ 、 $g_{\perp} = 2.045$)²³⁾。 1_2-CuBr_4 フィルムの g_{\parallel} 値($= 2.16$)は、これらの中間的な値であり、この結果のみから錯体構造を帰属することはできない。しかしながら、 g_z 軸がフィルムの法線方向と平行に規則的に配向していることや以下に述べる 1_2-CdBr_4 フィルムの ^{113}Cd MAS-NMRの測定結果との比較から、 1_2-CuCl_4 フィルムと同様、平面正方形の構造にさらに近づいた歪んだ四面体構造である可能性が高い。

1_2-CuBr_4 や 1_2-CuCl_4 複合フィルムのようなESRスペクトルの著しい異方性は、全ての複合フィルムで観察される訳ではない。実際、 4_2-CuBr_4 や 1_2-CuCl_4 複合フィルム(co-cast法)の測定では、幅約1000 Gaussのブロードなスペクトルを与え、磁気異方性を全く示さなかった。従って、キャストフィルム層間での銅ハライド錯体の配向固定化に、一定の親水部構造やカチオン電荷の配列パターンが必要不可欠な因子であることは明らかである。一方、一級アンモニウム型親水部を持つ 2_2-CuBr_4 、 2_2-CuCl_4 複合フィルムのESRスペクトルは、約2000 Gaussに及ぶピーク著しいのブロード化を示し、また 1_2-CuBr_4 、 1_2-CuCl_4 フィルムと比較してスペクトル強度が約100分の1に減少した(図4-10、図4-11)。これらの複合フィルムでは、二分子膜表面と銅ハライド錯体との水素結合形成が確認されており¹⁵⁾、他の複合フィルムとは異なる錯体構造が生じていると考えられる。もちろん、ESRによる錯体構造の解析には少なくとも微細構造を有するスペクトルの観察が必要であり、このようにブロード化したスペクトルから有用な情報を得ることはできない。このため、UV-VIS-NIRスペクトルを測定し、これらの複合フィルム中での銅ハライド錯体の構造解析を行った。

(2) UV-VIS-NIRスペクトルによる構造解析

銅(II)ハライド錯体は、紫外・可視領域にLMCT遷移に基づく強い吸収を、また近赤外領域にd-d遷移に基づく弱い吸収を有する^{23-25,27-29)}。これらの吸収スペクトルは、既に多くの銅ハライド錯体について詳細に検討されており、錯体の結晶構造と吸収特性との関係が明らかとなっている。また、配位子場理論に基づく個々のス

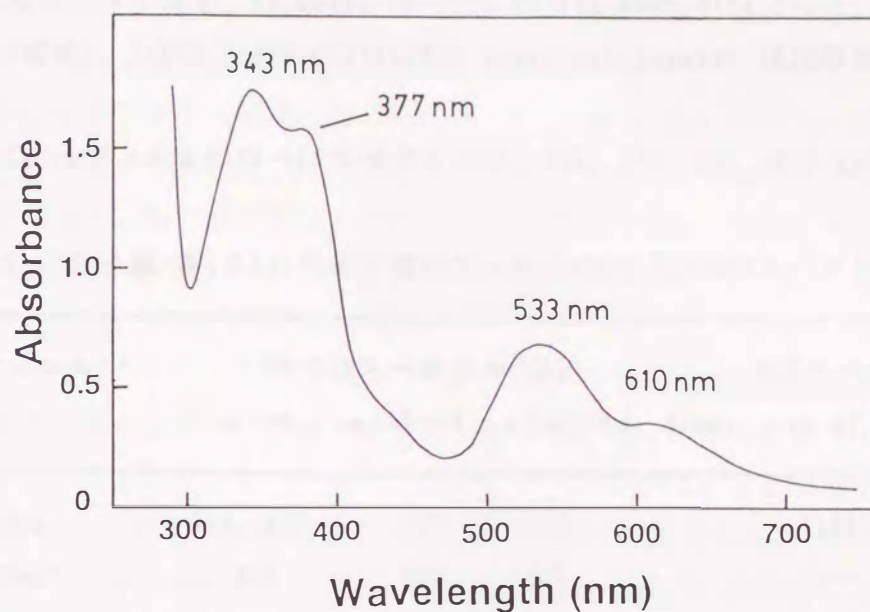


図4-12 $1,2\text{-CuBr}_4$ 複合フィルムのUV-VISスペクトル(co-cast法)

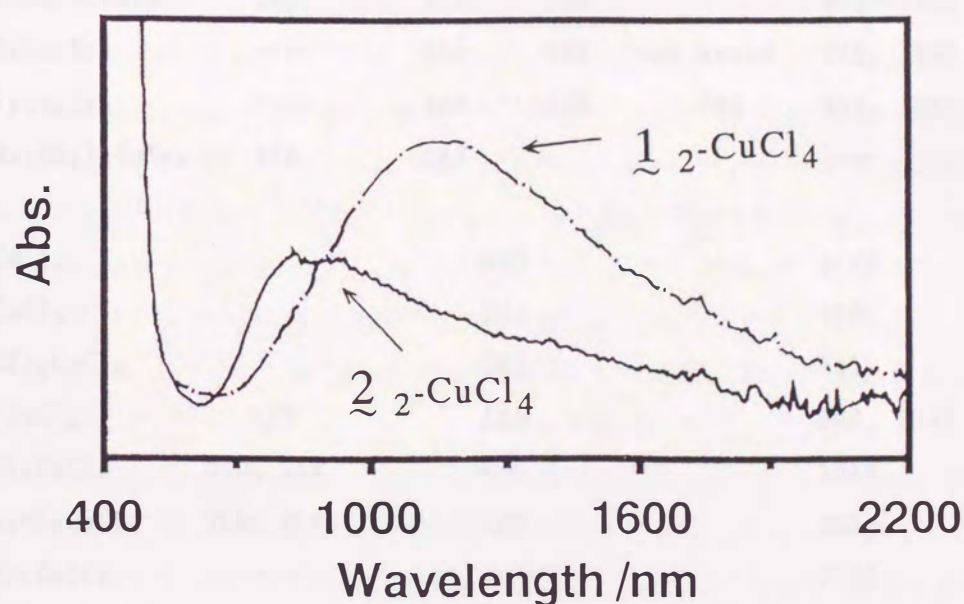


図4-13 $1,2\text{-CuCl}_4$ 、 $2,2\text{-CuCl}_4$ 複合フィルムのNIRスペクトル(co-cast法)

ペクトルの厳密な帰属も行われている^{27,28)}。従って、複合フィルムのUV-VIS-NIRスペクトルを測定し、これらを既知の錯体の吸収スペクトルと比較することにより、二分子膜層間での銅ハライド錯体の配位構造を推定することが可能である。

UV-VIS領域の吸収スペクトルの例として、 $1,2\text{-CuBr}_4$ 複合フィルムのスペクトルを図4-12に示した。また、図4-13には、 $1,2\text{-CuCl}_4$ と $2,2\text{-CuCl}_4$ 複合フィルムのNIR領域での吸収スペクトルを示した。これらのスペクトルは、石英基板上にco-cast法で作

成した複合フィルムを、Shimadzu UV-2200 UV-VIS Recording Spectrophotometer (UV-VIS領域)、JASCO V-570 UV/VIS/NIR Spectrophotometer (NIR領域)を用いて測定した。

1_2 -CuBr₄ フィルムのUV-VISスペクトルは、343、377、533、610 nmに吸収極大を

表4-5 二分子膜-銅(II)ハライド複合フィルムのUV-VIS-NIRスペクトル

複合フィルム	UV-VISスペクトル(nm)**				NIRスペクトル(nm)**
	$\sigma \rightarrow d$, $\pi(b) \rightarrow d$, $\pi(nb) \rightarrow d$, dimer				(d-d)
1_2 -CuBr ₄	343, 377	533	610		1100付近
1_2 -CuBr ₄ *	350	532	625		—
2_2 -CuBr ₄	337	520			1130
(TBA) ₂ CuBr ₄	—	526	602		1204 ²⁹⁾
(Ph ₃ AsOH) ₂ CuBr ₄	385	570	650		890~1220 ²³⁾
(TBA) ₂ Cu ₂ Br ₆	—	518	649	not measd	990, 1492 ²⁹⁾
(TPA) ₂ Cu ₂ Br ₆	—	489	630	765	909, 1081 ²⁹⁾
(C ₁₀ H ₂₁ NH ₃) ₂ CuBr ₄	332	543			—
1_2 -CuCl ₄		402			1140
2_2 -CuCl ₄		383			850
(2-ABT) ₂ CuCl ₄		383			741 ²⁵⁾
(cin)CuCl ₄	287	385			900, 1098 ²⁹⁾
(Me ₄ N) ₂ CuCl ₄	230, 278	400			1084 ²⁸⁾
(n-Bu ₄ N) ₂ CuCl ₄	260, 314	400			1060 ²⁸⁾
(Et ₄ N) ₂ CuCl ₄	—	—			1120 ²⁸⁾
(Me ₂ NH ₂) ₂ Cu ₂ Cl ₆	—	—		524	775, 926 ^{27,28)}
(Ph ₄ As) ₂ Cu ₂ Cl ₆	313	407		461	900, 1176 ²⁹⁾
(MeNH ₃) ₂ CuCl ₄	200, 300	420			752~934 ^{27,28)}
(EtNH ₃) ₂ CuCl ₄	200, 300	420			781~952 ^{27,28)}

* クロロホルムに溶解したフィルムのUV-VISスペクトル

** 参考文献に記載されているショルダーピークは省略した。

TBA; tetrabutylammonium, TPA; tetrapropylammonium, cin; cinchonium,

2-ABT; 2-aminobenzo-thiazonium (—; 未測定)

与えた。関連する銅ハライド錯体のスペクトルとの対比により、これらの吸収極大は、いずれも Br^- から Cu^{2+} へのLMCT遷移に帰属される^{23, 29)}。このフィルムをクロホルムに溶解すると、短波長側で2つに分裂した吸収(343, 377 nm)が1つの吸収極大(350 nm)に変化した。従って、キャストフィルム層間での CuBr_4^{2-} 錯体は、二分子膜の表面電荷の影響を受けて歪んでいることが推定される。また、 $\text{Zn}_2\text{-CuCl}_4$ 複合フィルムのNIRスペクトルでは850 nm付近に吸収極大が観察され、 $\text{Zn}_2\text{-CuCl}_4$ フィルムのスペクトル(1140 nm)とは明らかに異なっていた(図4-13)。従って、一級アンモニウム型二分子膜のキャストフィルム層間での銅クロリド錯体は、四級アンモニウム型二分子膜の場合と異なる構造を有すると考えられる。後者の結果は、先のESR測定でスペクトルが著しくブロード化した現象と同一の原因によるものと考えられる。

表4-5には、測定された複合フィルムの吸収極大に関連する銅ハライド錯体の文献値と合わせてまとめた。ここで、 $(\text{TBA})_2\text{CuBr}_4$ 、 $(\text{Ph}_3\text{AsOH})_2\text{CuBr}_4$ は歪んだ四面体構造を、 $(\text{TBA})_2\text{Cu}_2\text{Br}_6$ 、 $(\text{TPA})_2\text{Cu}_2\text{Br}_6$ は2つの四面体構造が2つの Br^- イオンを共有した2核錯体構造を、また $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ は6配位構造の二次元架橋ペロブスカイト構造を有する^{23, 23, 45)}。 $\text{Zn}_2\text{-CuBr}_4$ フィルムと $\text{Zn}_2\text{-CuBr}_4$ フィルムを比較した場合、後者のフィルムの $\text{Br}^-(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(d)$ 遷移に基づく吸収極大が約20 nm短波長シフトした。また、 $\text{Zn}_2\text{-CuBr}_4$ フィルムの533 nmでの吸収極大($\pi(b) \rightarrow d$)は、 $\text{Zn}_2\text{-CuBr}_4$ フィルムでは520 nmに短波長シフトした。しかしながら、表4-5での銅ブロミド錯体の吸収極大は、LMCT、d-d遷移のいずれもばらつきが見られ、同一の構造でも異なる吸収極大を有するものが多い。従って、 $\text{Zn}_2\text{-CuBr}_4$ フィルム中での銅(II)ブロミド錯体の構造をUV-VIS-NIRスペクトルから議論することは危険であると考えられる。

一方、銅(II)クロリド錯体のUV-VIS-NIRスペクトルは、配位構造と吸収極大の傾向とが一致しており、複合フィルム中での錯体構造の議論に有効であった。2核錯体構造を持つ $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ 、 $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ では500 nm付近にダイマー種特有の吸収を有する。また、平面正方形型の構造を有する $(2\text{-ABT})_2\text{CuCl}_4$ や6配位ペロブスカイト構造を有する $(\text{MeNH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 、 $(\text{EtNH}_3)_2\text{CuCl}_4$ では、d-d遷移に基づく吸収が他の構造と比較してより短波長領域(741~952 nm)に存在する。 $\text{Zn}_2\text{-CuCl}_4$ 複合フィルムでは、402 nmにLMCT遷移に由来する唯一の吸収が観察され、またd-d遷移の吸収極大(1140 nm)は $(\text{cin})\text{CuCl}_4$ 、 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ 、 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ 、 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$ などの歪んだ四面体構造を持つ錯体と同様な値を示した。従って、 $\text{Zn}_2\text{-CuCl}_4$ 複合フィルム中での CuCl_4^{2-} 種が歪んだ四面体構造を持つことは明らかである。一方、 $\text{Zn}_2\text{-CuCl}_4$ 複合フィルムでは、LMCT遷移の吸収が $\text{Zn}_2\text{-CuCl}_4$ フィルムと比較して約20 nm短波長シフトし、またd-d遷移の吸収極大が850 nmに観察された。この結果、 $\text{Zn}_2\text{-CuCl}_4$ フィルム中での CuCl_4^{2-} 種は、平面正方形型構造か6配位ペロブスカイト構造のいずれかであると結論できる。さらに、 $\text{Zn}_2\text{-CuCl}_4$ フィルムのESRスペクトルが著しくブロード

化していること、即ち、 Cu^{2+} イオン間の強い磁氣的相互作用が存在することを考慮すると、後者の6配位ペロブスカイト構造が最も妥当な構造であると考えられる。水素結合性親水部による架橋型構造の誘起は、以下に述べる ^{113}Cd MAS-NMRの測定から $\text{Zn}_2\text{-CdCl}_4$ 複合フィルムでも確認された。

(3) ^{113}Cd MAS-NMRスペクトルによる構造解析

$I = 1/2$ の核スピンを持つカドミウム原子は、固体状態でもシャープなNMRスペクトルを与える⁴⁶⁾。また炭素に対して7.67倍の総合相対感度を有し、化学シフトが配位元素の数や種類によって約1500 ppm範囲で変化するため、多くの錯体の構造解析に近年頻繁に用いられている³¹⁻³⁴⁾。ここでは、キャストフィルム層間でのカドミウム(II)ハライド錯体の配位構造を検討するために、 ^{113}Cd MAS-NMR測定を行った。測定条件を以下に示す。

[測定条件]

イオン交換法で作成した二分子膜-カドミウムハライド複合フィルムの約0.4 gを乳鉢ですりつぶし、円筒セルに均等に詰めたものを試料とした。これらをブロードバンドプローブを付けたBruker AC-250 Spectrometerを用いて、共鳴周波数: 55.48 MHz、回転速度: 3.6 kHzで室温で測定した。積算は、NMRスペクトルの検出感度に応じて数回から数万回行った。一般に、固体状態でのNMR測定では緩和に長い時間を必要とするが、パルス間隔を長くすると長い測定時間が必要となる。このため、パルス長を90°パルスから短く設定することで積算回数を稼いだ(パルス長: 7 μS 、緩和時間: 5 S)。またFID曲線へのパルスの影響を除くために、パルス照射後の待ち時間を長く設定(80 μS)した。さらに検出感度が悪い試料では、ハイパワーアンプ(Bruker High Power Amplifier $^{113}\text{Cd}/250$, 300 W pulse)を用い、Hartmann-Hahnの条件下で ^1H から ^{113}Cd へのCross-Polarizationを行った(CP-MAS NMR測定)⁴⁷⁾。この場合の測定条件は、パルス長: 6 μS 、緩和時間: 15 S、contact time: 2000 μS 、待ち時間: 30 μS である。Cross-Polarizationを行うことにより、最大4.5倍の検出感度の向上が期待できる。また、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の化学シフトを0 ppmとした場合、 $\beta\text{-CdS}$ の化学シフトは705.8 ppmとなることが知られている^{48, 49)}。 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は潮解性があるため、全ての測定では $\beta\text{-CdS}$ (705.8 ppm)を基準として用いた。

^{113}Cd MAS-NMRスペクトルの典型的な例として、 $[\text{Cd}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ 錯体、 $\text{Zn}_2\text{-CdCl}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{-CdCl}_4$ 複合フィルムのスペクトルをそれぞれ図4-14、図4-15、図4-16に示した。 $[\text{Cd}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ では、中心ピーク(324.5 ppm)の両側に2つの弱いピーク(253.9, 395.9 ppm)が観察された(図4-14)。これらは、試料の回転速度に依存す

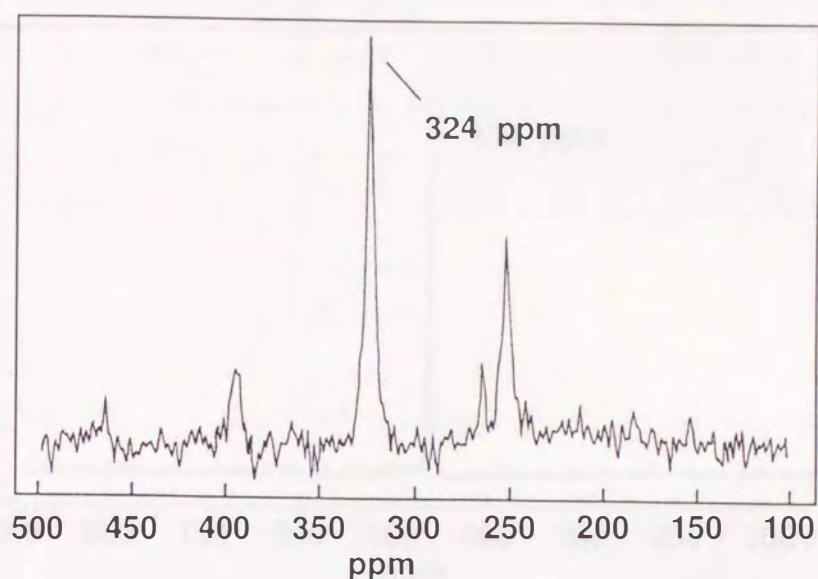


図4-14 $[\text{Cd}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ 錯体の ^{13}Cd MAS-NMRスペクトル (積算回数, 102)

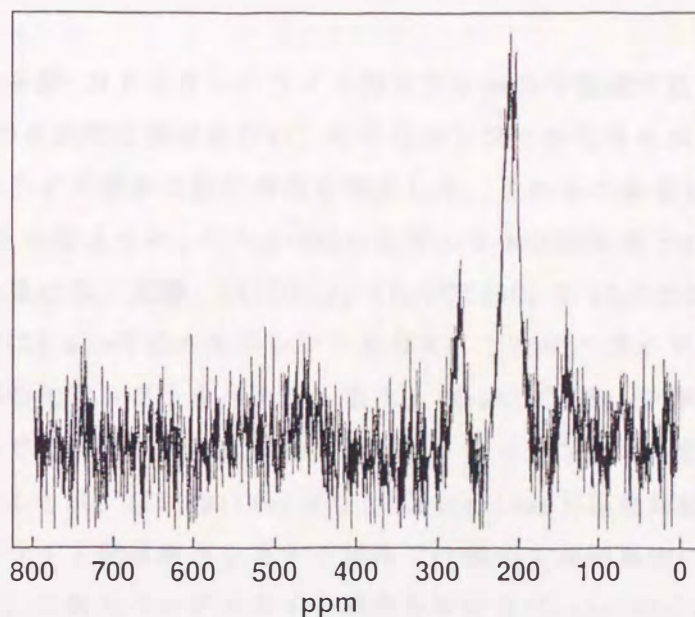


図4-15 $\Delta_2\text{-CdCl}_4$ 複合フィルムの ^{13}Cd CP-MAS NMRスペクトル (積算回数, 8059)

るサイドバンド(spinning side bands)であり、中心のピーク(55.48 MHz)から3.6 kHzずれた位置に現れる。もちろん、これらは回転速度を上げることで両側に広がり、最終的には324.5 ppmでの一本のピークを与える。 $[\text{Cd}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ のNMR測定で観察された回転サイドバンドは、回転を止めた状態での化学シフトの異方性を反映しており、この錯体の Cd^{2+} イオンの周りの対称性が低いことを示している⁴⁶⁾。同様な回転サイドバンドは、 $\Delta_2\text{-CdCl}_4$ 複合フィルムでも観察されている(図4-15)。一方、 Δ を除いた他の二分子膜の複合フィルムでは回転サイドバンドが観察されていない。従って、これらのフィルム中での Cd^{2+} 錯体は対称性の高い配位環境を有するものと考えられる。

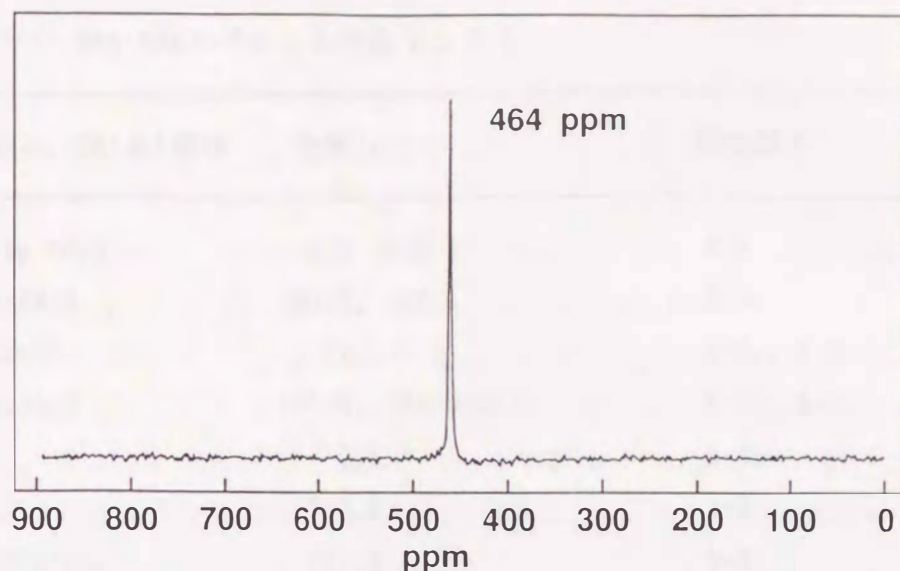


図4-16 Θ_2 - CdCl_4 複合フィルムの ^{113}Cd MAS-NMRスペクトル (積算回数, 5255)

様々な二分子膜-カドミウムハライド複合フィルムや関連するカドミウム錯体に対して固体NMRの系統的な測定を行い、その化学シフトからキャストフィルム層間でのカドミウムハライド錯体の配位構造を推定した。これらの結果を表4-6にまとめた。表4-6から明らかなように、 ^{113}Cd -NMRの化学シフトは配位原子の種類や錯体構造に大きく影響を受ける。実際、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ のような酸素原子が配位した錯体では0 ppm付近の化学シフトを与え、これにハライドイオンが配位すると、より低磁場側の化学シフトを与える。また、 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Br}_6$ や $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Cl}_6$ など同じ構造の錯体ではクロリドイオンの方がブロミドイオンよりも低磁場側にピークを与える。このことは、 $[\text{Cd}(\text{cyclam})]\text{Br}_2$ と $[\text{Cd}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2$ を比較しても明らかである。一方、ハライド架橋構造を有する錯体では極めて高磁場側に化学シフトが観察される。実際、二次元ペロブスカイト構造を有する $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ や二核錯体構造を有する $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Cl}_6$ は、それぞれ202.9 ppm、196.2 ppmの化学シフトを示し、これらは単核錯体である $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdCl}_4$ と比較して約250 ppm高磁場シフトしている。 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Br}_6$ や $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CdBr}_4$ 、 CdBr_2 の化学シフト(それぞれ-76.9, -15.7, -3.8 ppm)と $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$ の化学シフト(382 ppm)とを比較しても明らかなように、ハライド架橋による高磁場シフトの程度は、クロリドイオンよりブロミドイオンの方が大きい。

1_2 - CdCl_4 、 4_2 - CdCl_4 、 Θ_2 - CdCl_4 、 Γ_2 - CdCl_4 、 Ξ_2 - CdCl_4 複合フィルムは、いずれも446.0 ppmから467.2 ppmの範囲の化学シフトを示した。これらの複合組成ならびに $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdCl}_4$ の化学シフトが474 ppmであることを考慮すると、単核の四面体型錯体(CdCl_4^{2-})として導入されていることは明らかである。また、1と等量のクロリド錯体からco-cast法で作成した 1 - CdCl_3 複合フィルムでは、467.1、203.1 ppmに2

表4-6 ^{113}Cd MAS-NMRスペクトルの化学シフト

複合フィルム、Cd(II)錯体	化学シフト	配位原子*
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.6, -66.8	6-O
$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	-45.3, -57.4	6-O
$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	71.3	5-Br, 1-O
$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	167.0, 204.0(s)	5-Cl, 1-O
CdBr_2	-3.8	6-Br
CdS	705.8	4-S
$[\text{Cd}(\text{TMEN})_2]\text{Br}_2$	151.8	4-N
$[\text{Cd}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$	324.5	4-N, 2-O
$[\text{Cd}(\text{cyclam})]\text{Br}_2$	355.8	4-N, 2-Br
$[\text{Cd}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2$	476.2, 455.0(s)	4-N, 2-Cl
$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CdBr}_4$	-15.7	6-Br
$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$	202.9	6-Cl
$(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Br}_6$	-76.9	4-Br
$(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Cl}_6$	196.2	4-Cl
$(\text{Me}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$	382	4-Br ¹⁾
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdCl}_4$	474	4-Cl ¹⁾
$\underline{1}\text{-CdBr}_3$	367.6	3-Br
$\underline{1}_2\text{-CdCl}_4$	462.9	4-Cl
$\underline{1}_2\text{-CdBr}_2\text{Cl}_2^{**}$	429.7	2-Br, 2-Cl
$\underline{1}\text{-CdCl}_3^{**}$	467.1, 203.1	4-Cl and 6-Cl
$\underline{2}_2\text{-CdCl}_4^{**}$	209.7	6-Cl
$\underline{2}\text{-CdCl}_3^{**}$	206.9	6-Cl
$\underline{2}\text{-Cd}_2\text{Cl}_5^{**}$	216.4, 203.8	6-Cl and 6-Cl
$\underline{2}_2\text{-CdBr}_4^{**}$	378.5	4-Br
$\underline{3}\text{-CdBr}_3$	385.3	3-Br, 1-N
$\underline{3}\text{-CdCl}_3$	467.8	3-Cl, 1-N
$\underline{4}\text{-CdBr}_3$	374.3	3-Br, 1-N
$\underline{4}_2\text{-CdCl}_4$	446.0	4-Cl
$\underline{5}\text{-CdCl}_2^{**}$	321.4	4-N, 2-O
$\underline{5}\text{-CdBr}_3$	377.2	3-Br
$\underline{5}_2\text{-CdCl}_4$	463.6	4-Cl

$\text{I}-\text{CdBr}_3$	384.6	3-Br
I_2-CdCl_4	459.5	4-Cl
$\text{II}_2-\text{CdBr}_3^{***}$	399.4	3-Br
$\text{II}_2-\text{CdCl}_4$	467.2	4-Cl

1; $2\text{C}_{14}\text{GluPhC}_6\text{N}^+$, 2; $2\text{C}_{14}\text{GluPhC}_6\text{NH}_2$, 3; $2\text{C}_{14}\text{GluPhC}_6\text{Da}$,
 4; $2\text{C}_{14}\text{GluPhC}_6\text{NN}$, 5; $2\text{C}_{14}\text{GluPhC}_6\text{I}_4\text{N}_4$, 6; $\text{C}_8\text{AzoC}_{10}\text{NC}_2$, 7; $\text{C}_{12}\text{AzoC}_{10}\text{NC}_2$,
 8; $\text{C}_{12}\text{GlyAzoC}_{10}\text{NC}_2$. *...複合フィルムの配位原子は ^{113}Cd NMRの化学シフトか
 ら推定した。また、無機錯体の配位原子は参考文献(32), (34), (50)に記載してある。
 ...これらの複合フィルムはco-cast法で作成した。*...電気的中性条件
 を満たしていない。(S)...small peak

本のシグナルが観察された(表4-6)。従って、 I_2-CdCl_4 フィルムの $1:\text{Cd}:\text{Cl} = 2:1$
 $:4$ の複合組成は、その最も安定な複合組成であると考えられる。

ブロミド錯体を導入した $\text{I}-\text{CdBr}_3$ 、 $\text{II}-\text{CdBr}_3$ 、 $\text{III}-\text{CdBr}_3$ 、 $\text{IV}-\text{CdBr}_3$ 、 $\text{I}-\text{CdBr}_3$ 複
 合フィルムは、いずれも367.6 ppmから384.6 ppmに化学シフトを示した。これらの
 複合組成から推定される構造は、単核の CdBr_3^- 錯体か二核の $\text{Cd}_2\text{Br}_6^{2-}$ 錯体のいづれ
 かであるが、後者の構造は、 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Br}_6$ 錯体の化学シフトが-76.9 ppmであるこ
 とから明らかに否定できる。単核の CdBr_3^- 錯体に関する固体NMRの研究は、残念ながら
 らこれまで報告されていない。しかしながら、水溶液中でのカドミウムブロミド種
 の化学シフトはAckermanらにより詳細に研究されている¹⁾。彼らの結果では、ピラ
 ミット型構造の CdBr_3^- 錯体は、四面体型構造の CdBr_4^{2-} 錯体とほぼ同一の化学シフト
 (365 ppm)を有する。キャストフィルム層間に CdBr_3^- 錯体が選択的に導入され、これ
 が架橋することなく保持されていると仮定すると、 $\text{I}-\text{CdBr}_3$ フィルムの複合組成と
 NMRの化学シフトを矛盾なく説明することが可能である。次章で述べるように、Cd-
 Sクラスターの作成に関する研究から、 $\text{II}-\text{CdBr}_3$ 、 $\text{III}-\text{CdBr}_3$ フィルムでは親水部の窒
 素原子が配位した四面体型構造を有することが明らかとなっている。 $\text{II}-\text{CdCl}_3$ 複合
 フィルム(467.8 ppm)の場合にも同様な錯体構造が推定される。

一方、一級アンモニウム型親水部を有する $\text{II}_2-\text{CdCl}_4$ 、 $\text{II}_2-\text{CdBr}_4$ 複合フィルムは、
 それぞれ209.7 ppm、378.5 ppmに化学シフトを与えた。後者は明らかに四面体構造
 の単核錯体種に帰属できるが、前者は架橋錯体種の形成を強く示唆している。これ
 らのフィルムはco-cast法で作成されており、もちろん、均一なキャストフィルムを
 形成している保証はない。このため、 $\text{II}-\text{HCl}$ 二分子膜と CdCl_2 との混合比を変えた様
 々な複合フィルムを作成し、これらの固体NMR測定を行った。その結果、 $\text{II}_2-\text{CdCl}_4$
 と $\text{II}_2-\text{CdCl}_3$ ではほぼ同一のNMRスペクトルを与え、これ以上 CdCl_2 を増加させるとピ

ークが2つに分裂することが明らかになった。従って、 Σ -HCl二分子膜と CdCl_2 との最適な複合組成は Σ - CdCl_3 であり、キャストフィルム層間で $\text{Cd}_2\text{Cl}_6^{2-}$ の二核錯体構造を形成していると考えられる。この結果は、先の Σ - CuCl_4 複合フィルムでペロブスカイト型構造が形成された事実と異なっているが、水素結合性親水部が層間での金属ハライド錯体の架橋化を誘起していることは明らかである。

co-cast法で作成した 1_2 - CdBr_2Cl_2 フィルムは、 1 - CdBr_3 と 1_2 - CdCl_4 フィルムの中間に一本のピークを与えた。従って、ヘテロハライド錯体が選択的に形成されていると考えられる。また、 Σ - CdCl_2 フィルムは、 $[\text{Cd}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ 錯体とほぼ同一の化学シフトを与え、 Cd^{2+} -サイクラム錯体へのクロリドイオンの配位が否定された。なお、複合組成が不明な Σ - CdBr_3 フィルムでも他の多くの複合フィルムと同様な化学シフト(399.4 ppm)を与えたことから、このフィルムでは十分なイオン交換が達成されていないと考えられる。

(4) 多核NMR測定

^{113}Cd MAS-NMR測定は、キャストフィルム層間でのカドミウムハライド錯体の構造解析に非常に有効な手段であった。著者らは、固体NMR測定を無機錯体の構造解析手法としてさらに拡張するために、カドミウム以外の核種についての検討も行った。得られた結果を以下に示す。

^{81}Br は、総合相対感度が炭素に対して 2.28×10^2 倍であり、また化学シフトの範囲も約4000 ppmに渡って変化するため、溶液状態でのNMR測定では非常に有用な核種である^{46,51)}。しかしながら、 $I = 2/3$ の核スピンと大きな四極子モーメントを持つため、固体NMRの研究例は少ない。このため、 KBr 、 $(\text{NH}_4)\text{Br}$ 、 $(\text{Me}_4\text{N})\text{Br}$ に対して ^{81}Br MAS-NMR測定を行った。共鳴周波数を67.61 MHzに設定し、 ^{113}Cd MAS-NMRの測定と同様な条件で KBr を測定すると、12回の積算で半値幅3 ppmのシャープなピークが得られた。一方、 $(\text{NH}_4)\text{Br}$ では、約100回の積算で181 ppm(KBr の ^{81}Br を基準)に明瞭なピークが得られた。しかしながら、その半値幅は約100 ppmへと急激に広がった。さらに $(\text{Me}_4\text{N})\text{Br}$ では、-700 ppmから500 ppmに多くの回転サイドバンドが確認され、正確な化学シフトを決定することができなかった。

^{35}Cl は、 2.02×10 の総合相対感度と $I = 2/3$ の核スピンを有し、約1100 ppmの化学シフト範囲を有する。また、溶液状態でのNMRの応用例は非常に多い⁵²⁻⁵⁶⁾。共鳴周波数を24.51 MHzに設定して NaCl を測定すると、半値幅約3 ppmのシャープなピークが12回の積算で得られた。 $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ や NaClO_4 などでも測定が容易であり、 NaCl を基準としてそれぞれ121 ppm(半値幅, 20 ppm)、1045 ppm(半値幅, 5 ppm)にシャープなピークを与えた。しかしながら、 ZnCl_2 や $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ などの錯体ではピーク幅が約3000 ppmに広がり、化学シフトを決定することができなかった。このようにハライ

ドイオンの固体NMR測定では、結晶中の対称性が崩れると急激にピーク幅が広がる傾向があった。(Me₄N)Br塩やZnCl₂錯体の化学シフトさえも決定できなかったことから、これらの核種を二分子膜-金属ハライド複合フィルムへ応用することは非常に困難であると考えられる。

一方、 3.8×10^2 の総合相対感度と $I = 1/2$ の核スピンを有する ^{31}P は、MAS-NMR測定(共鳴周波数101.27 MHz)が非常に容易であった。実際、KH₂PO₄、NaH₂PO₄、Na₂HPO₄、Ca₅(OH)(PO₄)₃などは、10~100回程度の積算で半値幅5~100 ppmのシャープなピークを与えた。逆に、 ^{207}Pb (共鳴周波数52.54 MHz)は、 1.1×10 の総合相対感度と $I = 1/2$ の核スピンを有するものの、測定は非常に困難であった。実際、PbSの測定では、約40000回の積算で半値幅500 ppmのブロードかつ非常に弱いピークが観察されるのみで、PbOではピークそのものが観測できなかった。

多核種NMR法は、金属錯体の構造解析のための非常に有用な手法であるが、固体測定では、多くの問題が挙げられる。第一に、核スピンの $I = 1/2$ 以外の金属では、ピーク幅が広がりすぎて測定が非常に困難である。また、 $I = 1/2$ でも炭素に対する総合相対感度が小さい金属では測定できない場合が多い。この意味でも、 ^{113}Cd MAS-NMRによるカドミウムハライド錯体の構造解析は、非常に成功した例と言える。今後、多核種NMR法を用いてキャストフィルム層間で作成された様々な無機材料を解析する場合、溶液状態での測定手法の確立が非常に重要となるであろう。

(5) ラマンスペクトルによる構造解析

ラマンスペクトルは、金属錯体

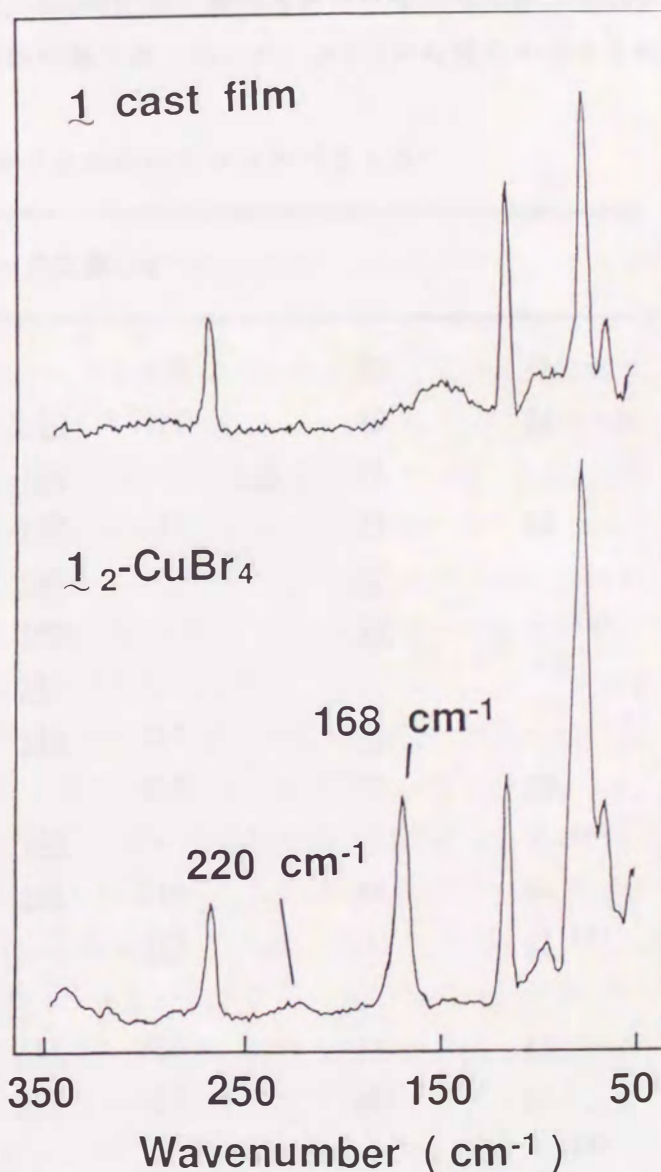


図4-17 1-キャストフィルムと1₂-CuBr₄複合フィルムのラマンスペクトル

の有力な構造解析手法の一つである。ここでは、キャストフィルム層間での金属ハライド錯体の構造解析手法としてラマンスペクトルの適用を検討するために、いくつかの複合フィルムの測定を行った。測定機器としてJASCO NR-1100 Laser Raman Spectrophotometerを用い、514.5 nmのArレーザーを200~400 mWの強度で試料に照射した。無色の試料では通常の固体サンプルホルダーを用いた。一方、有色サンプルでは、レーザー光による試料のダメージを防ぐため、回転セルを自作して測定した¹⁵⁾。

図4-17には、1単独のキャストフィルムと1₂-CuBr₄複合フィルムのラマンスペクトルを示した。銅ハライド錯体の導入により168 cm⁻¹に新たなピークが、また220 cm⁻¹付近にブロードな吸収が現れた。表4-7には、測定されたラマンスペクトルのピーク波数を関連する金属ハライド錯体の値と伴に示した。表4-7から明らかなように、

表4-7 二分子膜-金属ハライド複合フィルムのラマンスペクトル*

複合フィルム	ピーク位置(cm ⁻¹)				
1-cast film	267		116	80	65
1 ₂ -CdBr ₄	267	<u>160</u>	116	80	65
(Me ₄ N) ₂ Cd ₂ Br ₆		<u>154</u>	<u>105</u>	77	
(C ₁₀ H ₂₁ NH ₃) ₂ CdBr ₄	267	<u>130</u>	117	77	68
CdBr ₂		<u>147</u>		<u>73</u>	
CdBr ₂		<u>146</u>		<u>75</u>	36)
1M K ₂ CdBr ₄ (aq.)		<u>165</u>			
(Me ₄ N) ₂ Cd ₂ Cl ₆	245	<u>164</u>	117	<u>75</u>	
(C ₁₀ H ₂₁ NH ₃) ₂ CdCl ₄	267	<u>233</u>	117	77	68
CdCl ₂		<u>234</u>	<u>133</u>		36)
CdCl ₂ ·2.5H ₂ O	222	<u>163</u>	116	80	64
CdI ₂			<u>112</u>		<u>43</u> 36)
1 ₂ -CuBr ₄	268	<u>220</u>	<u>168</u>	115	77 65
1 ₂ -CuCl ₄	267		<u>170</u>	116	80 65
(Me ₄ N) ₂ CuCl ₄	276	<u>232</u>			28)
(MeNH ₃) ₂ CuCl ₄	247	<u>181</u>			28)

*……金属ハライド錯体に由来すると考えられるピークに下線を引いた。

金属ハライド錯体のラマンスペクトルは、そのピーク波数がハライドイオンの種類に大きく依存していた。実際、ブロミド錯体では 160 cm^{-1} 付近に強い吸収ピークを有し、またクロリド錯体や CdI_2 では、それぞれ 230 cm^{-1} 付近や 112 cm^{-1} に吸収ピークを有する。 1_2-CdBr_4 フィルムの 160 cm^{-1} での吸収は、 1M の K_2CdBr_4 水溶液の吸収(165 cm^{-1})とほぼ一致しており、このフィルム中での CdBr_4^{2-} 錯体が四面体構造を有することを示している。一方、二次元ペロブスカイト型構造の $(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CdBr}_4$ 錯体では、先の 160 cm^{-1} の吸収が 130 cm^{-1} へ大きく短波数シフトし、二核架橋錯体である $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Br}_6$ では 105 cm^{-1} に新たなピークを生じた。現時点では、金属ハライド錯体に関する系統的な測定が行われておらず、またスペクトルの厳密な帰属もなされていない。しかしながら、これらを詳細に検討することで、二分子膜層間での金属ハライド錯体を構造解析するための重要な手法となることが期待できる。

4-4 考察

本章では、イオン交換法によりキャストフィルム層間に金属ハライド錯体を精密に導入できることを明らかにした。また、金属ハライド錯体の同様な二次元固定化はco-cast法でも可能なことが示された。さらに、多くの複合フィルムに対して反射X線回折測定やDSC測定を行い、規則正しい多重層構造を確認した。さらにXPS測定から、電気的中性条件を満たす複合組成が決定された。一方、キャストフィルム層間での金属ハライド錯体の構造は、 ^{113}Cd MAS-NMR測定、NIRスペクトル、ESRスペクトル、ラマンスペクトルから詳細に検討可能なことが示された。中でも ^{113}Cd -NMR測定は、多くの関連するカドミウム錯体に対して検討され、キャストフィルム層間でのカドミウムハライド錯体の決定的な構造評価手法として確立することができた。

これらの分光学的な測定を通じ、数多くの新しい事実が見出された。 1_2-CuBr_4 や 1_2-CuCl_4 複合フィルム中での銅ハライド錯体は、単に層間に固定化されているだけでなく、個々の金属錯体が一定の方向に極めて規則的に配向していることが示された。また、 1_2-CuCl_4 フィルム中での CuCl_4^{2-} 錯体は歪んだ四面体構造を有することも明らかとなった。一級アンモニウム親水部を持つ 2_2-CuCl_4 フィルムでは、銅ハライド錯体が6配位架橋構造を形成していることが示された。一方、 2_2-CdCl_4 フィルムでは二核架橋錯体が形成した。このように二分子膜の表面構造を用いて金属ハライド錯体の架橋化を誘起できたことは極めて興味深い結果であると考えられる。もちろん前者の6配位架橋構造では、 $(\text{EtNH}_3)_2\text{CuCl}_4$ のような二次元ペロブスカイト構造が形成している訳ではない。二本鎖型二分子膜の分子占有面積は、 CuCl_4^{2-} の二次元架橋構造の単位格子と比較して著しく大きく、 CuCl_4^{2-} 層と膜表面電荷との不一致が必ず生じることになる^{14,22)}。従って、 2_2-CuCl_4 フィルム層間では、二次元面内で次元制御された銅ハライドの架橋錯体が形成されていると考えられる。一方、1

-CdBr₃や π -CdBr₃複合フィルムでは、キャストフィルム層間にCdBr₃⁻種が選択的に取り込まれ、二核架橋錯体を形成することなく固定化されることが示された。

本章で得られた知見は、単にキャストフィルム層間の金属ハライド錯体の構造評価手法に留まらず、単結晶化が困難な多くの無機材料の構造解析手法として広く用いることが可能である。さらに、次章で述べるように、二分子膜-金属ハライド複合フィルムを出発材料として無機材料を作成する場合の反応解析にも重要な知見を与える。

参考文献

- 1) J.J.H.Ackerman, T.V.Orr, V.J.Bartuska, G.E.Maciel, J.Am.Chem.Soc., 101,341(1979)
- 2) T.Kunitake, M.Shimomura, T.Kajiyama, A.Harada, K.Okuyama, M.Takayanagi, Thin Solid Films, 121,L89(1984)
- 3) Y.Ishikawa, T.Kunitake, J.Am.Chem.Soc., 113,621(1991)
- 4) T.Nishimi, Y.Ishikawa, T.Kunitake, M.Sekita, G.Xu, K.Okuyama, Chem.Lett., 1993,295
- 5) N.Kimizuka, T.Maeda, I.Ichinose, T.Kunitake, Trans.Mat.Res.Soc.Jpn., 15A,595(1994)
- 6) N.Higashi, T.Kajiyama, T.Kunitake, W.Prass, H.Ringsdorf, A.Takahara, Macromolecules, 20,29(1978)
- 7) A.Takahara, N.Higashi, T.Kunitake, T.Kajiyama, Macromolecules, 21,2443(1988)
- 8) S.Asakuma, H.Okada, T.Kunitake, J.Am.Chem.Soc., 113,1749(1991)
- 9) N.Kimizuka, T.Maeda, I.Ichinose, T.Kunitake, Chem.Lett., 1993,941
- 10) Y.Wakayama, T.Kunitake, Chem.Lett., 1993,1425
- 11) T.Kunitake, R.Ando, Y.Ishikawa, Memoirs Facul.Eng., Kyushu Uni., 46,221(1986)
- 12) I.Ichinose, N.Kimizuka, T.Kunitake, J.Phys.Chem., 99,3736(1995)
- 13) D.Bach, "Biomembrane Structure and Function," Verlag Chemie(1984)
- 14) I.Ichinose, T.Asai, S.Yoshimura, N.Kimizuka, T.Kunitake, Chem.Lett., 1994,1837
- 15) 北島康朗, 九州大学大学院工学研究科合成化学専攻修士論文(1995)
- 16) 前田憲, 九州大学大学院工学研究科合成化学専攻修士論文(1993)
- 17) 中村健太郎, 九州大学工学部合成化学科卒業論文(1992)
- 18) D.Briggs, M.P.Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray

- Photoelectron Spectroscopy," Willy, New York (1983)
- 19) N.Higashi, T.Kunitake, T.Kajiyama, *Macromolecules*, 19, 1362 (1986)
 - 20) Y.Nakayama, T.Takahagi, F.Soeda, A.Ishitani, M.Shimomura, T.Kunitake, *J.Colloid Interface Sci.*, 122, 464 (1988)
 - 21) Y.Nakayama, T.Takahagi, F.Soeda, A.Ishitani, M.Shimomura, K.Okuyama, T.Kunitake, *Appl.Surf.Sci.*, 33(34), 1307 (1988)
 - 22) R.Willett, H.Place, M.Middleton, *J.Am.Chem.Soc.*, 110, 8639 (1988)
 - 23) A.C.Massabni, O.R.Nascimento, K.Halvorson, R.D.Willett, *Inorg.Chem.*, 31, 1779 (1992)
 - 24) A.B.Corradi, L.P.Battaglia, J.Rubenacker, R.D.Willett, T.E.Grigereit, P.Zhou, J.E.Drumheller, *Inorg.Chem.*, 31, 3859 (1992)
 - 25) L.Antolini, A.Benedetti, A.C.Fabretti, A.Giusti, *Inorg.Chem.*, 27, 2192 (1988)
 - 26) P.Cassidy, M.A.Hitchman, *Inorg.Chem.*, 16, 1568 (1977)
 - 27) S.R.Desjardins, D.E.Wilcox, R.L.Musselman, E.I.Solomon, *Inorg.Chem.*, 26, 288 (1987)
 - 28) D.W.Smith, *Coord.Chem.Rev.*, 21, 93 (1976)
 - 29) B.Scott, R.D.Willett, *J.Am.Chem.Soc.*, 113, 5253 (1991)
 - 30) B.Scott, R.D.Willett, L.Porter, J.Williams, *Inorg.Chem.*, 31, 2483 (1992)
 - 31) P.D.Ellis, *Science*, 221, 1141 (1983)
 - 32) M.F.Summers, *Coord.Chem.*, 86, 43 (1988)
 - 33) J.J.Dechter, *Prog.Inorg.Chem.*, 29, 285 (1982)
 - 34) P.G.Mennitt, M.P.Shatlock, V.J.Bartuska, G.E.Maciel, *J.Phys.Chem.*, 85, 2087 (1981)
 - 35) A.D.Cardin, P.D.Ellis, J.D.Odom, J.W.Howard, *J.Am.Chem.Soc.*, 97, 1672 (1975)
 - 36) S.Nakashima, H.Yoshida, T.Fukumoto, *J.Phys.Soc.Jpn.*, 31, 1847 (1971)
 - 37) D.J.Lockwood, *J.Opt.Soc.Am.*, 63, 374 (1973)
 - 38) H.Tanaka, J.Henning, H.D.Lutz, G.Kliche, *Spectrochimica Acta*, 43A, 395 (1987)
 - 39) E.Anachkova, M.Stoev, I.Zlateva, *J.Mol.Struct.*, 222, 319 (1990)
 - 40) S.Bruni, F.Cariati, A.Pozzi, L.P.Battaglia, A.B.Corradi, *Inorg.Chim.Acta*, 183, 221 (1991)
 - 41) G.Ciani, M.Moret, A.Sironi, S.Bruni, F.Cariati, A.Pozzi, T.Manfredini, L.Menabue, G.C.Pellacani, *Inorg.Chim.Acta*, 158, 9 (1989)

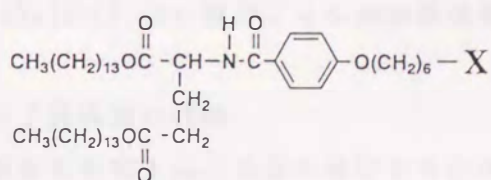
- 42) 石川雄一, 九州大学大学院工学研究科合成化学専攻博士論文(1988)
- 43) F.A.Cotton, G.Wilkinson, "無機化学(下)," 培風館(1988)
- 44) K.Waizumi, H.Masuda, H.Einaga, N.Fukushima, Chem.Lett., 1993, 1145
- 45) H.Arend, W.Huber, F.H.Mischgofsky, G.K.R.V.Leeuwen, J.Crystal Growth., 65, 500(1983)
- 46) 宗像恵, 北川進, 柴田進著, "多核NMR入門," 講談社(1991)
- 47) T.T.P.Cheung, L.E.Worthington, P.D.Murphy, B.C.Gerstein, J.Mag.Reson., 41, 158(1980)
- 48) R.S.Honkonen, F.D.Doty, P.D.Ellis, J.Am.Chem.Soc., 105, 4163(1983)
- 49) P.D.Murphy, B.C.Gerstein, J.Am.Chem.Soc., 103, 3282(1981)
- 50) 中平光興著, "結晶化学," 講談社(1973)
- 51) H.Nakayama, T.Eguchi, N.Nakamura, H.Chihara, T.Nogami, K.Imamura, Y. Shirota, Bull.Chem.Soc.Jpn., 62, 399(1989)
- 52) M.Brauer, C.Y.Spread, R.A.F.Reithmeier, B.D.Sykes, J.Biol.Chem., 260, 11643(1985)
- 53) T.Nakanishi, T.Seimiya, T.Sugawara, H.Iwamura, Chem.Lett., 1984, 2135
- 54) K.Miura, M.Tanaka, H.Fukui, H.Toyama, J.Phys.Chem., 92, 2390(1988)
- 55) P.Gettins, L.W.Cunningham, Biochemistry, 25, 5004(1986)
- 56) I.R.Vetter, H.Hanssum, H.G.Baumert, Biochim.Biophys.Acta, 945, 11(1988)

第5章 CdS超微粒子の作成

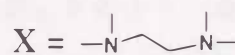
5-1 序

二分子膜のキャストフィルム層間に金属ハライド錯体をイオン交換することで、これらを精密に層状固定化することが可能である。この手法は、他の様々な金属錯体の集積化やそれらの配列制御へ応用することができ、また層間で二次元に配向制御された金属錯体は、それ自身、磁気異方性膜や非線形光学材料としての応用も期待できる^{1,2)}。一方、これらの金属錯体を無機材料の出発原料として用いると、さらにその応用範囲を広げることが可能であろう。バイオミネラリゼーションの機構からも明らかなように、無機物の精密な構造制御やそれらの組織化を実現するためには、結晶成長面での固体形成反応を如何に制御するかが鍵となる^{3,4)}。一方、二分子膜のキャストフィルム層間は、電荷や様々な配位性基を容易に導入することができる。これらの表面構造は、金属錯体の構造や配列様式を規制するだけでなく、その反応性を規制しうることが期待できる。表面構造の設計によって層間での無機形成反応を制御することが可能となれば、二分子膜キャストフィルムの分子鑄型としての明確な意義と、無機固体材料の設計やその精密な構造制御のための新たな指針を与えるものと考えられる。

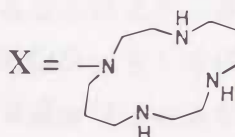
CdSなどの半導体超微粒子($\leq 50 \text{ \AA}$)は、量子サイズ効果や3次非線形光学効果などバルク状態とは異なる物性を示すことが知られている⁵⁻⁷⁾。このため、これらの超微粒子の作成や応用に関する多くの研究が、既に活発に行われている。中でも、ゼオライト、逆ミセル、LBフィルム層間などの構造的に規制された空間(structured media)は、超微粒子作成の反応場として頻繁に利用されてきた⁸⁻¹⁹⁾。著者らも、サイクラム配位子を持つ二分子膜 $\mathbf{2}$ を水中で Cd^{2+} イオンと1:1組成で錯化させ、このキャストフィルムを H_2S ガスに曝すことで、直径30~50 \AA のCdS微粒子を作成することに成功している²⁰⁾。また、二分子膜の分子構造や膜の物理化学的状態(ゲル状態や液晶状態)などを用いてCdS微



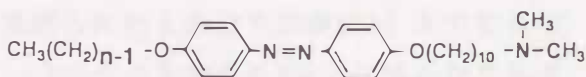
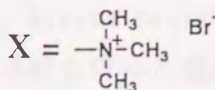
1



2



3



4

 $n = 8$

5

 $n = 12$

図5-1 本章で用いた二分子膜の分子構造

粒子の粒径を制御することも可能となっている。しかしながら、この場合、 H_2S ガス導入時に配位子のプロトン化が起こり、層間での Cd^{2+} イオンの拡散を抑制することができなかった。即ち、 CdS 自身の構造を膜の表面構造を利用して制御することは達成されていない。

二分子膜の分子鋳型としての特徴を積極的に利用するためには、無機固体の成長過程で金属イオンの拡散を抑制できる配位性表面を作成する必要がある。しかしながら、このような配位性二分子膜に関する研究はこれまで全く検討されておらず、層間での無機反応制御のために重要な分子設計指針も全く明らかになっていないのが現状である。このため、本章では、様々な二分子膜のキャストフィルムを用いて CdS 微粒子の作成を行い、それらの分子構造(表面構造)と層間での固体形成反応との関係を明らかにすることを目指した。その代表的な化合物を図5-1に示す。二分子膜層間へのカドミウムイオンの導入は、 CdCl_2 (もしくは CdBr_2)水溶液からのイオン交換により行った。本章では、特に優れた二分子膜特性と興味深いクラスター形成挙動を示したエチレンジアミン型親水部を有する二本鎖型化合物1を中心に、二分子膜層間での無機固体形成とその構造・反応制御に関して述べる。

5-2 エチレンジアミン型二分子膜(1)- CdX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)複合フィルムの構造解析

(1) 反射X線回折、DSC測定による多層二分子膜構造の評価

エチレンジアミン親水部を有する二本鎖型化合物1は、当量の塩酸を含む水溶液中で超音波照射(Branson Sonifier 185, 30 mW, 5分)することにより、透明な二分子膜分散液を与えた。この膜水溶液を疎水性基板上(Fluoropore membrane filter, Sumitomo Electric)に展開し、室温で数日かけて乾燥することにより、自己支持性のキャストフィルムが得られた。このフィルムを100 mMの CdCl_2 (もしくは CdBr_2)水溶液に数日浸漬することで、二分子膜カドミウムハライド複合フィルムを作成した。

これらのキャストフィルムをガラス基板上に張り付け、Rigaku Denki Rotaflex RAD R32を用いて反射X線回折測定($\text{Cu-K}\alpha$, 50 kV, 200 mA)を行った結果を図5-2に示す。1単独のキャストフィルムでは、平均56.1 Åの長周期構造に基づく回折ピークが7次まで見られた²¹⁾。CPKモデルから見積られた1の分子長が約45 Åであることを考慮すると、観察された長周期(56.1 Å)はその分子長の2倍よりもかなり小さい。これは、構成分子がフィルム面に対して傾いて配向しているためと考えられる。このような傾いた二分子膜の分子配列構造は、グルタミン酸骨格の他の二分子膜キャストフィルムにおいても確認されている²²⁾。一方、 CdX_2 ($\text{X}=\text{Br}^-, \text{Cl}^-$)水溶液に浸漬後のフィルムは、1単独の場合とは異なる回折パターンを示し、それぞれ57.5 Å (CdBr_2)、55.8 Å (CdCl_2)の長周期構造を示した。このことは、1のキャストフィ

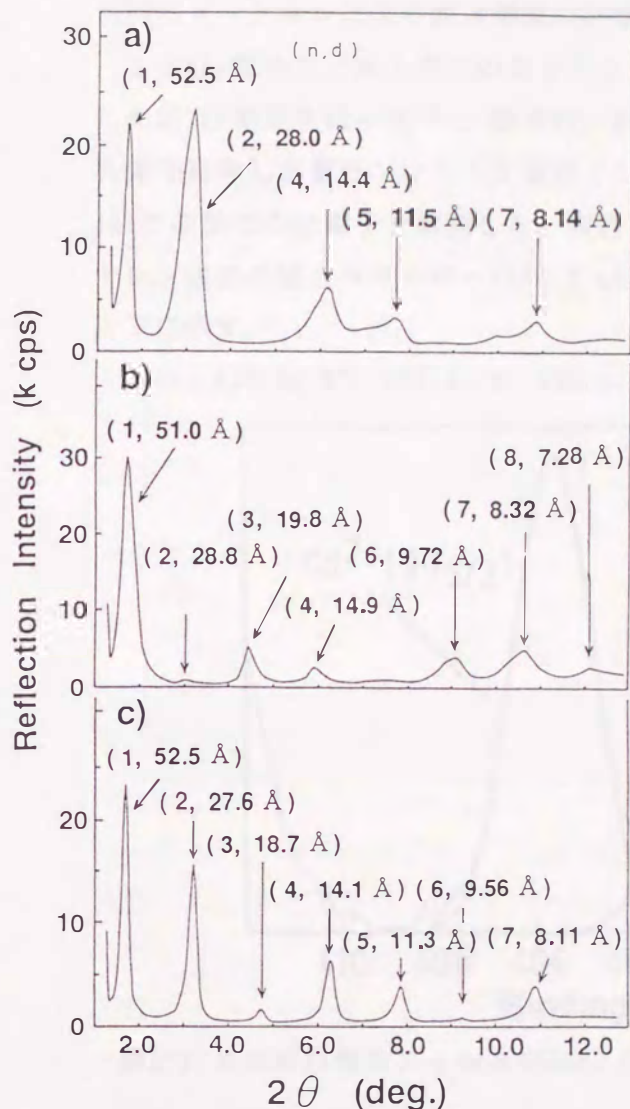


図5-2 キャストフィルムの反射X線回折パターン²¹⁾、(a) 1-HClフィルム
(b) 1-CdBr₂複合フィルム
(c) 1-CdCl₂複合フィルム

ピー変化量は、 $\Delta H = 65.9$ kJ/molであった。この大きな ΔH 値は、1のキャストフィルム中で構成分子が規則的に充填していることを示している²⁴⁾。1-CdCl₂複合フィルムは、1単独の場合と同様な鋭い吸熱ピークを60°C($\Delta H = 56.0$ kJ/mol)に示した。一方、1-CdBr₂複合フィルムでは、51°Cに弱い吸熱ピーク($\Delta H = 18.2$ kJ/mol)を示した。このことから、1のキャストフィルム層間へのCdBr₂錯体の導入は、二分子膜の分子配列構造に大きな影響を与えるものと考えられる。しかしながら、先のX線回折測定から明らかなように、複合フィルム全体での規則的な多重層構造は保たれていると考えられる。

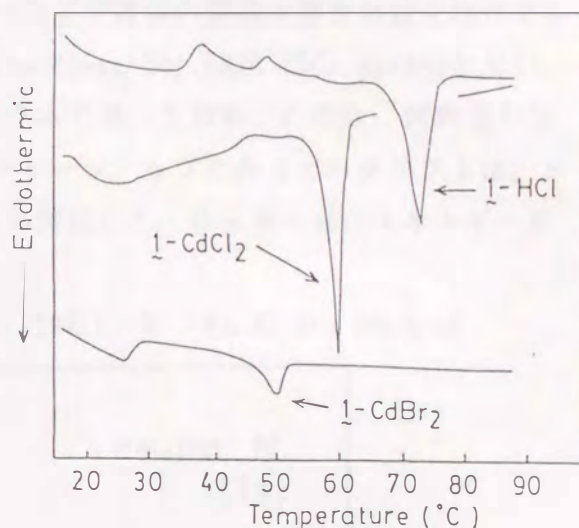


図5-3 キャストフィルムのDSC
サーモグラム

フィルム層間へ、本来の多層二分子膜構造を保持したままカドミウムハライド錯体を導入できることを示している。

1-CdX₂複合フィルム中での二分子膜構造の秩序性と熱安定性を検討するために示差走査熱量計を用いてゲル-液晶相転移挙動を観察した²³⁾。測定は、約1 mgの複合フィルムを銀製サンプルパンに入れ、昇温速度: 1 °C・min⁻¹で、0~90°Cの温度範囲で行った(Seiko Instruments SSC/560)。1-HClフィルムは、73°Cにゲル-液晶相転移ピークを有し、そのエンタル

(2) XPSスペクトルによる錯体構造の評価

1-CdX₂複合フィルム中でのカドミウムハライド錯体の構造や複合組成を検討するためにXPS測定を行った²⁵⁾。測定は、Perkin Elmer PHI 5300 ESCA systemを用い、乳鉢で粉碎した複合フィルムを金属インジウムで覆った試料台にのせ、試料面から45°の位置での光電子を観測した。試料のチャージアップに伴うピークシフトは、メチレン炭素の結合エネルギー(284.6 eV)から補正した。各元素の結合エネルギーを以下に示す。

Cd: 405.5, N⁺: 402.1, N: 400.0, Cl: 197.7, S: 161.3, Br: 68.4 eV

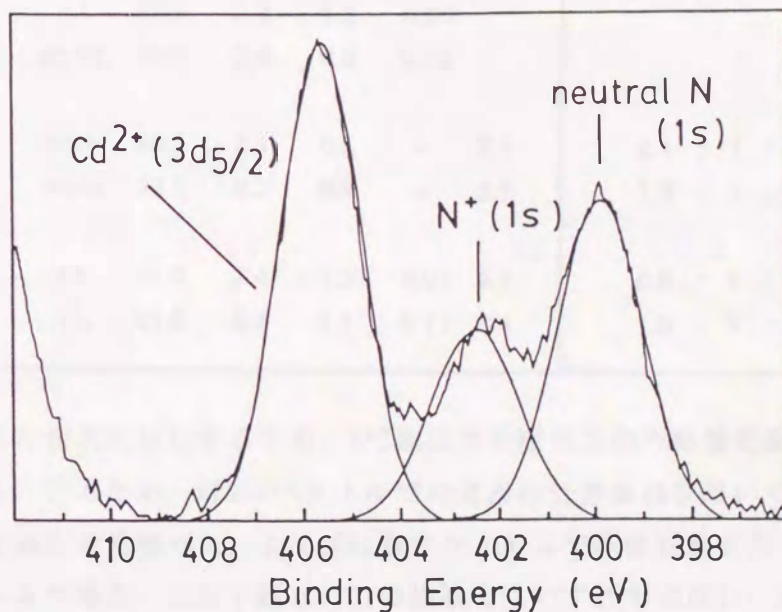


図5-4 1-CdCl₂複合フィルムのN_{1s}、Cd_{3d}領域でのXPSスペクトル

1-CdCl₂複合フィルムのXPSスペクトルを図5-4に示す。N_{1s}のピークでは、2つの成分がほぼ1:2の強度比で観察された。それぞれの結合エネルギーから、高エネルギー側のピークはアンモニウム窒素(N⁺: 402.1 eV)に、低エネルギー側のピークは中性の窒素(N: 400.0 eV)に帰属できる。1の分子構造中には、1つのアミド窒素と2つのエチレンジアミン部位の窒素原子を有する。従って、エチレンジアミン部位の片方の窒素原子はプロトン化されていると考えられる。各元素のXPSスペクトルは、それぞれの感度因子による補正²⁵⁾を行ったのち、複合フィルムの元素組成としてまとめられた。関連する二分子膜-CdX₂複合フィルムの結果を合わせて表5-1に示した。

全ての二分子膜-CdX₂複合フィルムにおいて、炭素の元素組成は分子構造から予想される値よりも約2倍大きい。この相違は、粉碎試料の表面の多くが配向したアルキル長鎖によって覆われていることに原因すると考えられる(第4章、4-2節参照)。実際、このようなアルキル長鎖の配列は、以前の二分子膜キャストフィルムのXPSスペクトル測定でも確認されている^{26, 27)}。一方、Cd、N、Br、Clの元素は、いずれも層

表5-1 XPSスペクトルから見積った複合フィルムの元素組成

Complex	H ₂ S treatment	elemental composition, %					component ratio	
		C	N	Cd	S	Cl or Br	Amphiphile : Cd : X	S / Cd
1 - CdCl ₂	none	95.0	2.6	0.4	--	1.9	2.1 : 1 : 4.8	--
1 - CdCl ₂	r.t.	93.8	3.6	0.3	0.30			1.0
1 - CdBr ₂	none	94.1	2.7	0.8	--	2.8	1.2 : 1 : 3.6	--
1 - CdBr ₂	r.t.	95.8	2.8	1.2	0.25			0.21
1 - CdBr ₂	80 °C	96.0	2.8	0.9	0.26			0.29
3 - CdCl ₂	none	95.3	2.1	0.5	--	2.1	2.1 : 1 : 3.9	--
3 - CdBr ₂	none	93.8	2.2	0.9	--	3.1	1.2 : 1 : 3.3	--
4 - CdBr ₂	r.t.	91.2	3.4	1.3	0.01	4.1	0.9 : 1 : 3.1	<0.01
5 - CdBr ₂	r.t.	91.9	3.4	1.1	0.11	3.4	1.0 : 1 : 3.0	<0.1

間の限られた領域に存在するため、XPS測定での深さ方向の影響を受けにくいことが予想される。このため、XPSスペクトルでの窒素の元素組成を用いて複合フィルム中での1の組成比を見積った。1-CdCl₂複合フィルムや配位性基を持たない3-CdCl₂複合フィルムの場合、二分子膜: Cd: Clの組成比はいずれもほぼ2:1:4である。電気的中性条件を考慮すると、この組成比は、[1 (or 3)]₂²⁺ CdCl₄²⁻のかたちでカドミウム錯体が導入されていることを示している。一方、1 (or 3)-CdBr₂複合フィルムの場合は、二分子膜: Cd: Br = 1:1:3の組成比を示し、CdBr₃⁻種やCd₂Br₆²⁻種がおそらくカチオン性二分子膜の対イオンとして導入されていると考えられる。これらの組成、即ちXPS測定の妥当性は、カドミウムのICP測定から独立に確認された²⁸⁾。

(3) ¹¹³Cd MAS-NMR測定による配位構造の解析

複合フィルム中でのCd²⁺錯体の配位構造を検討するために、¹¹³Cd MAS-NMR測定を行った。測定は、ブロードバントプローブを付けたBruker AC-250 Spectrometerを用い、室温で15000~50000回積算して行った。またCd(ClO₄)₂·6H₂Oの化学シフトを基準とし、CdS(705.8 ppm)を標準物質した^{28, 29)}。測定条件を以下に示す。

[測定条件] 共鳴周波数: 55.48 MHz、パルス長: 7 μS、delay time:

80 μS、緩和時間: 5 S、スピニングスピード: 3.6 kHz

1₂-CdCl₄複合フィルムと1-CdBr₃複合フィルムの¹¹³Cd NMRスペクトルは、それぞれ446 ppmと374 ppm付近にブロードな吸収を示した。表5-2には、関連する錯体と

合わせて、 ^{113}Cd MAS-NMRスペクトルの化学シフトをまとめた。

Cd^{2+} イオンに酸素原子が配位した場合、その ^{113}Cd NMRのピークは高磁場シフトすることが知られている^{31, 32)}。例えば、 $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5-Br, 1-O配位構造)、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (5-Cl, 1-O配位構造)、 $\text{Cd}(\text{cyclam}-2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ ³³⁾ (4-N, 2-O配位構造)では、それぞれ、71.3、157.0、59 ppmにその化学シフトが得られている。従って、 1_2-CdCl_4 や 1-CdBr_3 フィルムの低磁場での化学シフトは、これらの複合フィルム中の Cd^{2+} 錯体に水などの酸素原子が配位していないことを示している。様々なカドミウム錯体の ^{113}Cd NMRの化学シフトとその配位元素との関係は、既に、Ellis³¹⁾とSummers³²⁾らによって詳細に検討されている。それらの結果から判断すると、 1_2-CdCl_4 複合フィルム (446 ppm) では Cl^- イ

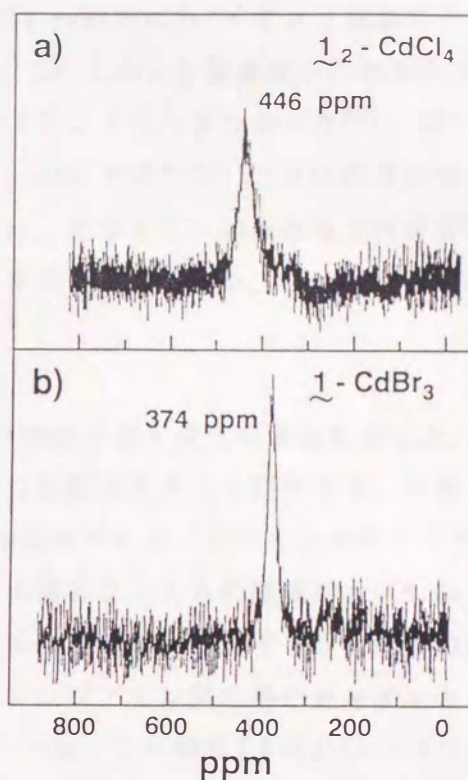


図5-5 ^{113}Cd MAS-NMRスペクトル

(a) 1_2-CdCl_4 複合フィルム

(b) 1-CdBr_3 複合フィルム

表5-2 ^{113}Cd MAS-NMRの化学シフト

Complex	chemical shift ^a , ppm		Complex	chemical shift, ppm
	before H_2S treatment	after H_2S treatment		
1_2-CdCl_2	446	707 ^b	$(\text{C}_{10}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$	203
1_2-CdBr_2	374	387 ^b 379 ^c , 709 ^c	$(\text{C}_{10}\text{NH}_3)_2\text{CdBr}_4$	-16
2_2-CdCl_2	321	707 ^b	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Cd}_2\text{Cl}_6$	196
3_2-CdCl_2	463	--	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Cd}_2\text{Br}_6$	-77
3_2-CdBr_2	368	--	$\text{Cd}(\text{cyclam}-2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	59
4_2-CdBr_2	377	--	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	157.0
5_2-CdBr_2	385	--	$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	71.3
			$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0
			bulk CdS	705.8

a; chemical shifts from that of $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b; H_2S exposure at room temperature,

c; H_2S exposure at 80 °C,

オンのみに³⁴⁻³⁶⁾、 1-CdBr_3 複合フィルム(374 ppm)では Br^- イオンと窒素原子に配位元素を限定することができる。後者の場合、 Br^- イオンと窒素原子の化学シフトに与える影響がほぼ同じであり、これらを区別することはできなかった³⁷⁾。図5-5の2つのスペクトルがいずれも spinning side bands を持たないことは注目に値する。即ち、これらの複合フィルム中での Cd^{2+} 錯体は、化学シフトの磁気異方性が非常に小さく、対称性の高い配位環境を持っているものと考えられる。

(4) 1_2-CdCl_4 、 1-CdBr_3 複合フィルムの構造

図5-6には、キャストフィルム層間での Cd^{2+} 錯体の最も妥当な構造を示した。一般にエチレンジアミン配位子は、均一溶液中で二座配位子として錯化する。しかしながら、XPS測定(図5-4)から、 1_2-CdCl_4 フィルムのエチレンジアミン部位の片方の窒素原子がプロトン化されていること、またこの複合フィルムの組成が $1:\text{Cd}:\text{Cl} = 2:1:4$ であることが確認された。これらの結果から推定されるカドミウム錯体の最も妥当な導入様式は、カチオンに荷電したエチレンジアミン親水部の対イオンとしての四面体型 CdCl_4^{2-} 錯体であると考えられる。一方、この組成($1:\text{Cd}:\text{Cl} = 2:1:4$)は、金属ハライド錯体の長鎖アルキルアンモニウム塩で報告されているペロブスカイト構造の組成とも一致している^{38,39)}。後者の場合、6つの Cl^- イオンが中心金属イオンに配位して八面体構造を形成し、これが二次元的に架橋した構造を有する。6配位ペロブスカイト構造の可能性を削除するために、その代表的な化合物として知られている³⁸⁾ $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3^+)_2\text{CdCl}_4$ の ^{113}Cd MAS-NMR測定を行った。その結果、観測された化学シフト(δ 203 ppm)が 1_2-CdCl_4 複合フィルムの化学シフト(δ 446 ppm)と全く異なっていることが確認され、6配位構造の可能性は否定された。以上の結果から、 1_2-CdCl_4 複合フィルム中でのカドミウム錯体は単なる単核錯体として存在すると断定できる(図5-6c)。

1-CdBr_3 複合フィルムの組成($1:\text{Cd}:\text{Br} = 1:1:3$)は、 CdBr_3^- もしくは $\text{Cd}_2\text{Br}_6^{2-}$ などのカドミウム錯体種が二分子膜層間に導入されていることを示している。一方、二核錯体 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Cd}_2\text{Br}_6$ (2-Br, 2- μ -Br配位構造)の ^{113}Cd NMR測定を行った結果、この錯体の化学シフト(-77 ppm)が 1-CdBr_3 複合フィルムの化学シフト(374 ppm)と全く異なっていることが明らかとなった。従って、架橋錯体種として $\text{Cd}_2\text{Br}_6^{2-}$ が導入されている可能性は否定された。先に述べたように、 1-CdBr_3 フィルムの相転移挙動は、同一の二分子膜を用いているにもかかわらず、 1_2-CdCl_4 フィルムの相転移挙動と全く異なっている。即ち、 1-CdBr_3 での著しく低下した相転移温度は、 CdBr_3^- 種が1の親水部と単なるイオン対を形成していることでは説明できず、エチレンジアミン基の窒素原子が配位した四面体型錯体(図5-6d)が形成されていると考えるのが妥当であろう。これらの2つの錯体構造(trigonal構造とtetrahedral構造)は、類

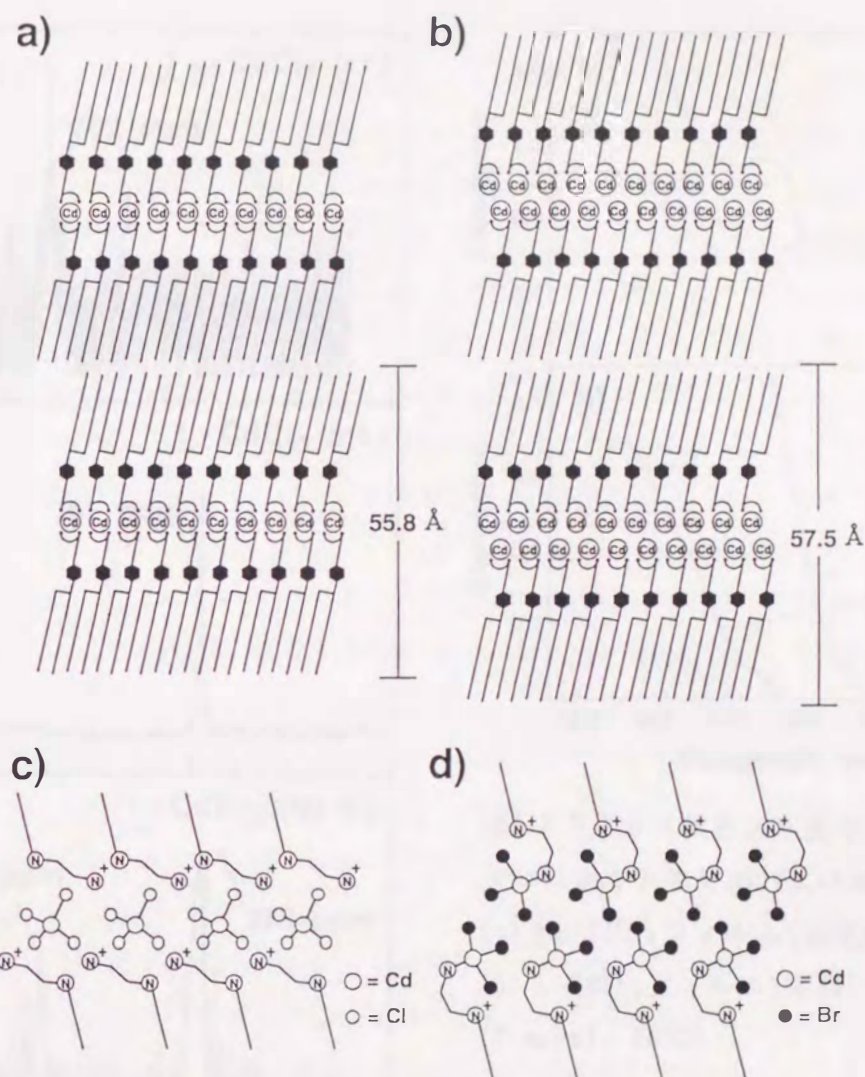


図5-6 多重層フィルムと錯体構造の模式図 (a) 1_2 -CdCl₄複合フィルム、
 (b) 1 -CdBr₃複合フィルム、(c) 1_2 -CdCl₄フィルム中での錯体構造、
 (d) 1 -CdBr₃フィルム中での錯体構造

似した化学シフトを示すことが知られており、 ^{113}Cd NMRから区別することはできない^{34, 35)}。しかしながら、 1 -CdBr₃複合フィルム中でのCd²⁺錯体の構造は、次節で述べるCdSクラスター形成挙動から判断することが可能であった。

5-3 1_2 -CdCl₄複合フィルムを用いたCdS超微粒子の作成

CdS微粒子の作成は、 1_2 -CdCl₄フィルムを入れた容器に室温で乾燥H₂Sガスを6時間吹き込むことで行った。図5-7には、H₂Sガス吹き込み後のフィルムの ^{113}Cd MAS-NMRスペクトルを示す。 1_2 -CdCl₄フィルムの446 ppm付近のピークは、H₂Sガスの吹き込みにより707 ppmへと低磁場シフトした(図5-7a)。バルク状態のβ-CdSの化学シフトが705.8 ppmであることを考慮すると、707 ppmでの化学シフトは4-S配位構造の

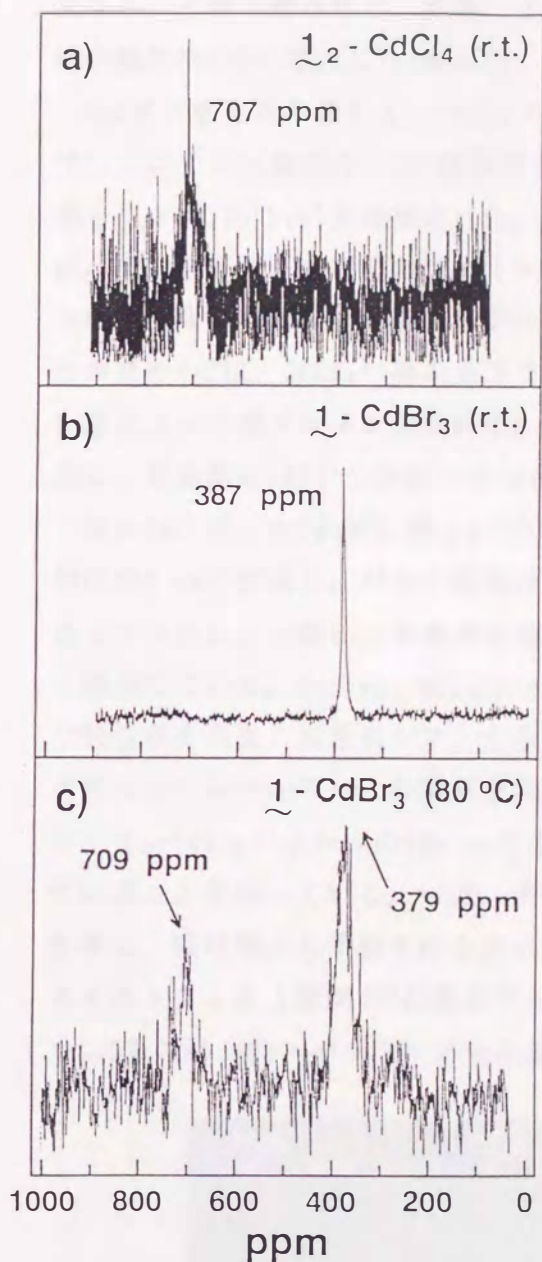


図5-7 H_2S ガス吹き込み後のフィルムの ^{113}Cd MAS-NMRスペクトル
 (a) 1_2-CdCl_4 フィルム(室温)
 (b) 1-CdBr_3 フィルム(室温)
 (c) 1-CdBr_3 フィルム(80°C)

された(図5-9)。これらの結果から、 1_2-CdCl_4 複合フィルム中で形成されたCd-S種がQ-state CdSクラスターであると結論できる。これらのクラスターは、表面が膜化合物1によって被覆されており、容易に有機溶媒に溶解すると考えられる。もちろん、クラスター内部のカドミウムイオンは、XPSスペクトルの深さ方向の影響を強く

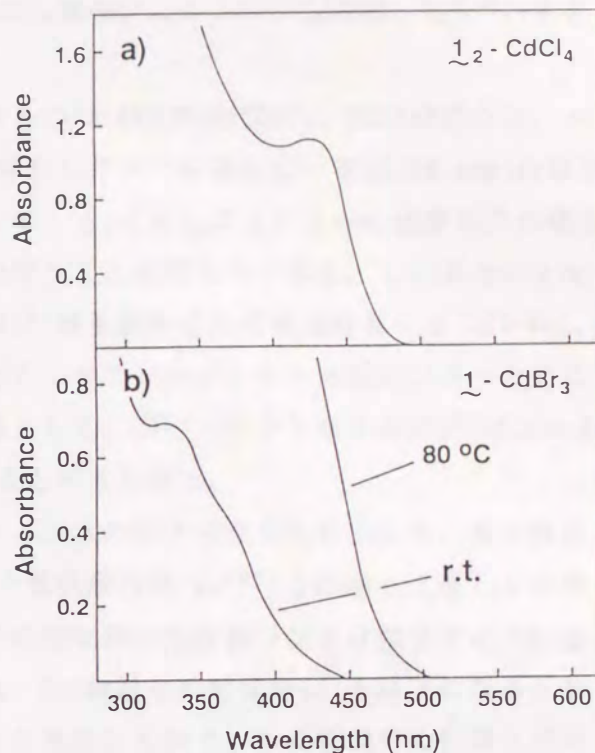


図5-8 H_2S ガス吹き込み後のフィルムのクロロホルム中でのUVスペクトル
 (a) 1_2-CdCl_4 フィルム(室温)
 (b) 1-CdBr_3 フィルム(室温, 80°C)
 (6 mg/ml, 20°C)

Cd-S種が形成されている^{29,30)}ことを示している。このことは、XPSスペクトルから見積られた組成比がCd:S = 1:1であることとも一致している。 H_2S ガス吹き込み後のフィルムは、クロロホルムのような有機溶媒に容易に分散する。この溶液をカーボンコートした銅グリット上にマイクロシリンジを用いてのせ、透過型電子顕微鏡(JEM-200CX, 200 kV)を用いて観察すると、直径20~30 Åの球状粒子が観察

受けることが予想される。実際、 1_2 -CdCl₄複合フィルムのN/Cd比は、H₂Sガス吹き込み後に約2倍に増大した(表5-1)。

H₂Sガス吹き込み後の 1_2 -CdCl₄フィルムの¹H-NMR測定(CDCl₃, TMS)を行うと、エチレンジアミン部位の2つの窒素原子に結合したメチル基のピーク(2.24 ppm)の低磁場シフト(2.95 ppm)が観察された。従って、 1_2 -CdCl₄フィルムへの硫黄原子の導入がエチレンジアミン部位のプロトン化を伴うことは明らかである。この複合フィルムは、層間のカチオン性表面の間にCdCl₄²⁻種を挟み込んだ構造を有する(図5-6c)。このためH₂Sは、CdCl₄²⁻層の上下でおそらくエチレンジアミン部位のフリーのアミン基によって脱プロトン化される。結果として、Cd²⁺イオンと当モルのS²⁻イオンを生じ、定量的にCdSクラスターを形成すると考えられる。

図5-8aには、H₂S処理した 1_2 -CdCl₄フィルムのUVスペクトルを示した。その吸収端は469 nmに位置し、バルク状態のCdSの吸収端(520 nm⁴⁰⁾)と比較して著しく短波長シフトした。一般に、半導体超微粒子の吸収端の短波長シフトは粒子サイズに深く関係している。Herron、Hengleinらは、CdS微粒子の粒径が50 Å以下になるとその吸収端が急激に短波長シフトすることを見出しており、この領域での粒径とバンドギャップエネルギーとの関係を詳細に検討している⁴⁰⁻⁴²⁾。彼らの結果を用いると、 1_2 -CdCl₄フィルムの469 nmでの吸収端は、直径約45 ÅのCdS微粒子が形成されていることを示している。一方、実際に観察されたCdS微粒子は、20~30 Åの直径を有し、吸収端から予想されるサイズよりもかなり小さい(図5-9)。この不一致から、キャストフィルム層間のCdS微粒子がある程度の粒径分布を有しており、比較的大きなCdS微粒子がUVスペクトルの吸収端(469 nm)に反映しているものと考えられる。



図5-9 CdS微粒子の透過型電子顕微鏡写真(×100000)

5-4 1-CdBr₃複合フィルムを用いたCd-Br-S架橋クラスターの作成

前節と同様、1-CdBr₃複合フィルムを入れた容器に乾燥H₂Sガスを吹き込むことでCdS微粒子の作成を行った。室温で6時間H₂Sガスを吹き込んだフィルムのUVスペクトルは、415 nmに吸収端を示した。一方、80°Cで吹き込んだ場合、その吸収端は474 nmに位置した(図5-8b)。これらの吸収は、H₂S処理によってはじめて観察され、明らかにCd-S種の形成を示している。

H₂Sガス吹き込み後のフィルムの¹¹³Cd MAS-NMRスペクトルを図5-7b,cに示した。室温でのH₂S処理では、1-CdBr₃フィルムの374 ppm付近のピークが387 ppmへとシフトした。この僅かな低磁場シフトは、硫黄原子が本来のCd²⁺イオンの配位環境を殆ど変えることなく挿入されることに由来していると考えられる。図5-7bから明らかのように、室温でのH₂S処理では通常のCdS粒子が全く形成されていない。即ち、1-CdBr₃フィルムの相転移温度以下では、Cd²⁺錯体とH₂Sガスとで本来起こりうる反応が強く抑制されていると言える。一方、80°C(相転移温度以上)でのH₂S処理では通常のCdS微粒子(709 ppm)が部分的に形成された。

1-CdBr₃フィルム(室温吹き込み)の¹H-NMR測定では、エチレンジアミン部位の約3/4の窒素原子がプロトン化していることが示された。またXPS測定から、Cd²⁺イオンに対する硫黄原子の導入量がH₂S処理温度によってCd/S = 4.8(室温)からCd/S = 3.4(80°C)へと変化することが示された。1-CdBr₃フィルムへの硫黄原子の導入は、1₂-CdCl₄フィルムの場合と明らかに異なる。特に、相転移温度以上(80°C)でH₂Sガスを吹き込んだ場合でも、その導入量がCd²⁺イオンに対して著しく少ないことは注目すべきであろう。硫黄原子の取り込みには、エチレンジアミン部位のフリーの窒素原子へのプロトン化が必要である。しかしながら1-CdBr₃フィルムでは、そのプロトン化が明らかに抑制されている。

図5-10には、H₂Sガス吹き込み後の1-CdBr₃複合フィルムの断面のSEM像を示した。相転移温度以上(80°C)で吹き込んだフィルムでは、本来の多重層構造が観察されず、壊れた板状の構造が多く観察された(図5-10a)。一方、室温で吹き込んだフィルムでは、フィルム面に平行に層状構造が確認された(図5-10b,c)。さらにDSC測定から、このフィルムがH₂Sガス吹き込み前のフィルムと同様なゲル-液晶相転移挙動(T_c = 52°C, ΔH = 32.3 kJ/mol)を示すことが明らかとなった。1-CdBr₃フィルム中でのクラスター形成は、Cd²⁺イオンの配位環境が変化しないだけでなく、キャストフィルム本来の多重層構造を保持したままで進行する。

1-CdBr₃複合フィルム中でCdBr₃⁻種がカウンターイオンとして存在するならば、1₂-CdCl₄フィルムと同様、フリーなアミン基の全てがプロトン化されるまでH₂Sガスが導入されると考えられる。この場合、硫黄原子の導入量はCd²⁺イオンの50%になる。しかしながら、XPSから見積られた導入量はCd²⁺に対して1/5~1/4であった。

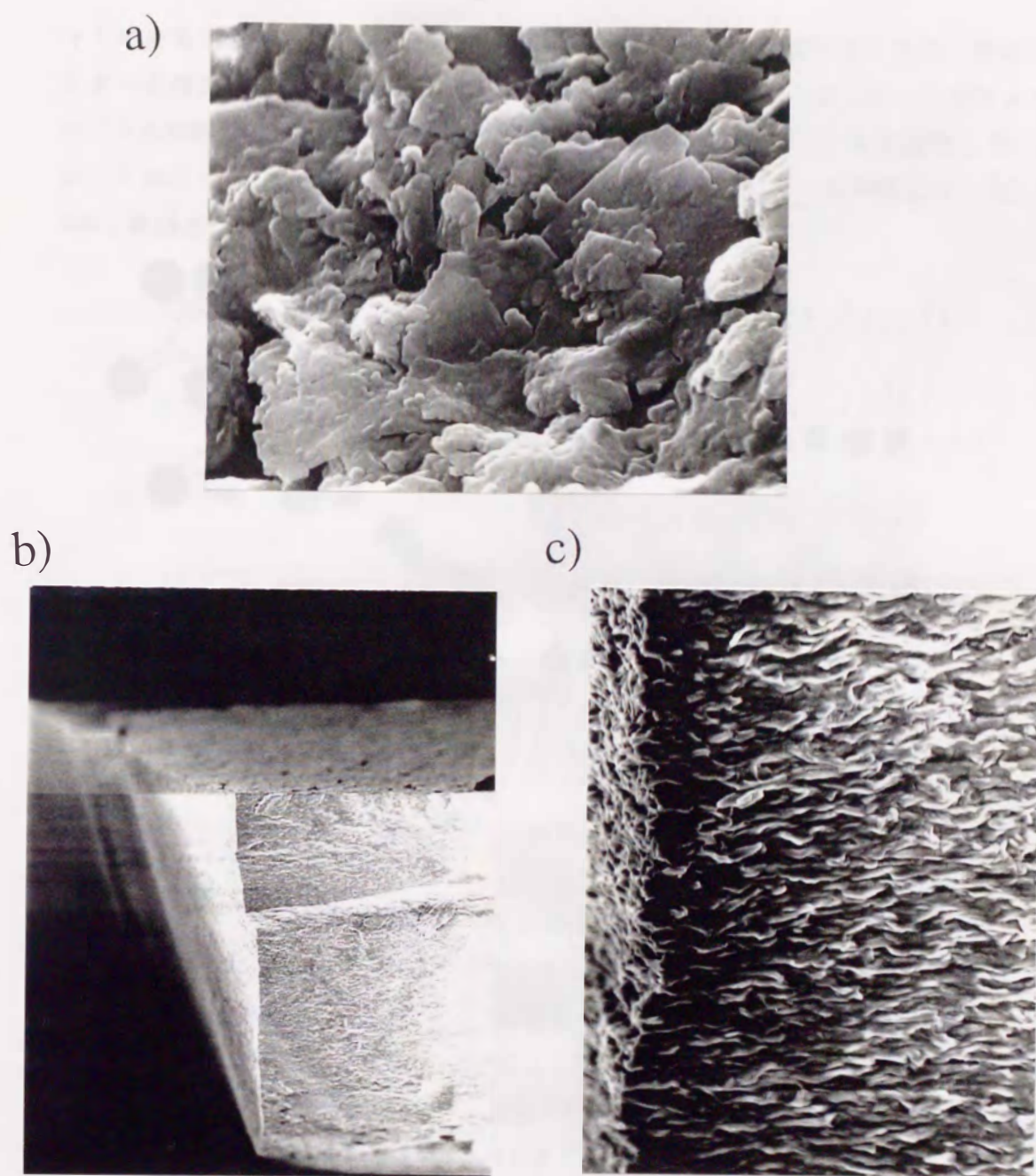


図5-10 H_2S 処理後の 1-CdBr_3 複合フィルム断面のSEM像 (a) 80°C で吹き込み ($\times 32000$)、(b) 室温吹き込み ($\times 800$)、(c) 室温吹き込み ($\times 12000$)

即ち、 H_2S の導入が複合フィルムの構造的規制により抑制されていることは明らかである。XPSから見積られた組成が $\text{Cd}/\text{S} = 4\sim 5$ であること、また ^{113}Cd NMRスペクトルから示されたように単一のクラスターのみが存在するという事実は、 Cd_4S もしくは Cd_5S 種のクラスターの形成を意味する。一方、そのようなクラスターサイズを仮定した場合、 340 、 380 nm 付近にショルダーを持つ 1-CdBr_3 フィルム(室温吹き込み)のUVスペクトルは、あまりに長波長すぎると考えられる。実際Herronらは、ゼオライ

トYの空孔を鋳型として Cd_4S_4 キュービッククラスターを作成しているが、そのクラスターの吸収帯は290 nm付近であることを報告している⁴³⁾。さらに、このフィルムの ^{113}Cd -NMRの化学シフト(δ 387 ppm)は、前駆体の化学シフトと殆ど変化していない。これらの実験事実を全て満足できる最も確からしいクラスター構造は、Cd、Br、Sから構成される硫黄架橋クラスター(図5-11)であろう。

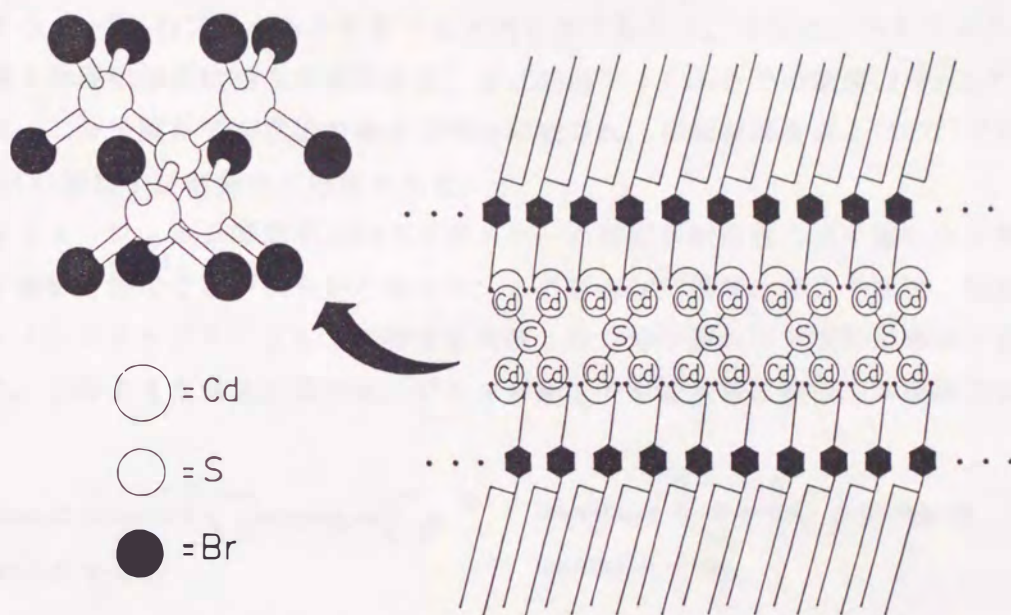


図5-11 1-CdBr₃フィルム中の $\text{Cd}_4\text{SBr}_{12}$ 架橋クラスター

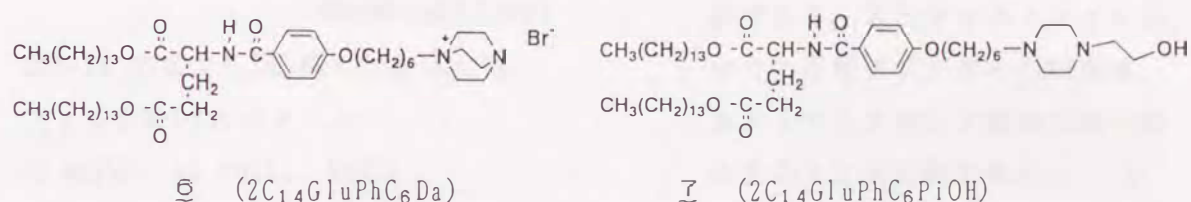
図5-6dに示した四面体型錯体は、モノプロトン化したエチレンジアミン部位の片方のフリーなアミン基が配位した構造を有し、キャストフィルム層間の上下に形成されている。この場合、 H_2S ガスは、おそらく Cd^{2+} 錯体の二層構造の間に挿入され、Cd-Br-S架橋クラスターを形成すると考えられる。即ち、1-CdBr₃複合フィルム中で規則的に配列した Cd^{2+} 錯体の二層構造は、その構造を大きく変えることなく架橋クラスターを形成するように事前組織化されていると言える。4つの四面体型カドミウム錯体の中央に1つの硫黄原子を有する新規クラスター($\text{Cd}_4\text{SBr}_{12}$)は、 ^{113}Cd NMRの化学シフト(δ 387 ppm)やXPSから見積られた元素組成を満足する唯一のものである。二分子膜中でのCd-Br-S架橋クラスターは静電的に安定化されており、 H_2S 分子を捕捉可能なフリーのアミン基が存在するにもかかわらず、これらの取り込みを制限している。このことは ^1H -NMRの結果からも明らかである。

5-5 二分子膜を鋳型とするCd-Sクラスターの作成

新規無機クラスターを合成するための二分子膜鋳型の役割は明白である。第一に、配位子の構造は極めて重要である。実際、1-CdBr₃フィルムと同様な複合組成を持つ4-CdBr₂、5-CdBr₂フィルムでは、ジメチルアミン部位が既にプロトン化してい

るため、即ちプロトンアクセプターがもはや存在しないため、 H_2S ガスを捕捉することができない。一方、サイクラム配位子を持つ二分子膜では、 H_2S ガスを捕捉すると同時に Cd^{2+} イオンを放出してしまうため、通常の CdS 微粒子が形成する²⁰⁾。複合フィルム中での Cd^{2+} 錯体の配列構造も、その後のクラスター形成挙動に大きな影響を与える。このことは、 Cd^{2+} 錯体の二層構造を有する 1-CdBr_3 フィルムと一層構造を有する 1_2-CdCl_4 フィルムを比較すると明らかであろう。さらに、マトリックス二分子膜の物理化学的状態も重要である。 1-CdBr_3 フィルム中での新規 Cd-Br-S クラスターは、二分子膜がゲル状態の場合でのみ形成され、相転移温度以上(80°C)では、通常の CdS 微粒子が部分的に形成される。

キャストフィルム層間での Cd-S クラスターの形成が配位性二分子膜の分子設計により制御可能なことが明らかとなった。この場合 Cd^{2+} 錯体の構造や配列、配位子のプロトンアクセプターとしての特性を考慮した二分子膜の分子設計が極めて重要となる。このような知見に基づき、アミン系配位子を親水部に持つ二本鎖型二分子膜



⊖、⊖を分子設計した。本節では、これらの膜化合物を用いて Cd-S クラスターを作成した結果について簡単に述べる。なお Cd^{2+} 錯体の導入は、⊖もしくは⊖の1塩酸塩のキャストフィルムを100 mMの CdCl_2 水溶液に数日浸漬することで行った。

(1) $2\text{C}_{14}\text{GluPhC}_6\text{Da}$ (⊖)- CdCl_2 複合フィルム中でのクラスター形成

XPS測定から見積られた複合フィルムの元素組成は、 $\text{N} = 2.42$, $\text{Cd} = 0.76$, $\text{Cl} = 2.31$ であった。化合物⊖が分子構造中に4つの窒素原子を持つことを考慮すると、⊖: $\text{Cd}:\text{Cl} = 1:1:3$ の複合組成であると考えられる⁴⁴⁾。一方、反射X線回折測定から見積られた複合フィルムの長周期長は 65.0 \AA であり、導入前と比較して約 17 \AA 増大した。また、 ^{113}Cd MAS-NMRの化学シフトは 468 ppm であり、 1_2-CdCl_4 複合フィルムの化学シフト($\delta 446 \text{ ppm}$)と比較して約 20 ppm 低磁場シフトした。これらの結果から、 1-CdBr_3 フィルムと同様、親水部のフリーの窒素原子が配位した四面体型錯体の二層構造が形成されていると結論できる。 1-CdBr_3 複合フィルム中の Cd^{2+} 錯体の二層構造は、ブロミド錯体に特有の構造ではなく、二分子膜の表面構造の設計によりクロリド錯体でも作成することが可能である。

図5-12には⊖- CdCl_3 複合フィルムに室温で H_2S ガスを吹き込んだ試料のUVスペクト

ルを示した。330 nmでの吸収極大は、明らかに分子性のCd-Sクラスター種が形成されていることを示している。 H_2S ガス吹き込み後のフィルムの ^{113}Cd MAS-NMR測定では、463 ppmに一本のピークが観察され、4-S配位構造の通常のCdS粒子の形成は全く確認されなかった。また、このフィルムのXPS測定では、Cd:S = 1.0:0.4の組成まで

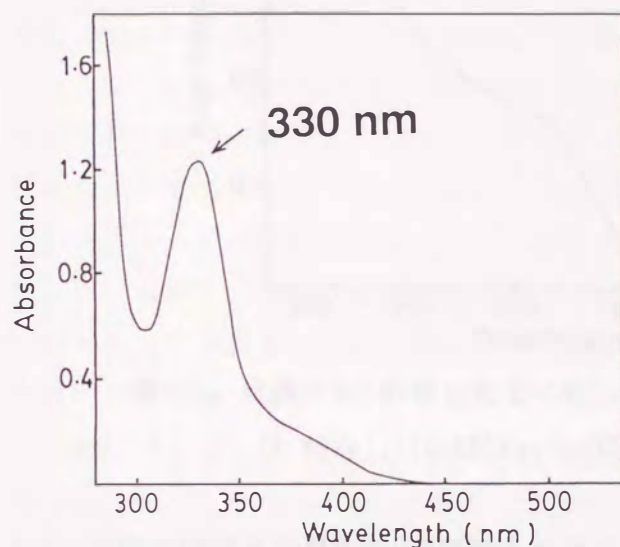


図5-12 室温で H_2S 処理した $\epsilon\text{-CdCl}_3$ フィルムのUVスペクトル
(6 mg/ml, in CHCl_3 , 20°C)

硫黄原子が導入されていることが確認された。これらの結果から、 Cd_2SCl_6 もしくは $\text{Cd}_4\text{S}_2\text{Cl}_{12}$ 等の分子性クラスターが形成されていると考えられた。現時点では、 $\epsilon\text{-CdCl}_3$ フィルム中でのクラスター構造を確定することはできないが、カドミウム錯体の二層構造が層間でのCd-Sクラスターの形成に大きな影響を及ぼしていることは明らかである。またキャストフィルム中での架橋クラスターの作成は、カドミウムクロリド錯体でも一般化することが可能である。

(2) $2\text{C}_{14}\text{GluPhC}_6\text{PiOH}(\pi)\text{-CdCd}_2$ 複合フィルム中でのクラスター形成

XPS測定から見積られた複合フィルム元素組成は、N = 2.96, Cd = 1.08, Br = 3.29であり、 $\pi\text{:Cd:Cl} = 1\text{:}1\text{:}3$ の複合組成であると考えられる。従って、 1-CdBr_3 フィルムと同様、窒素が配位した四面体型錯体の二層構造が形成されていると考えられる。このフィルムの ^{113}Cd MAS-NMRの化学シフト(δ 469 ppm)は、 $\epsilon\text{-CdCl}_3$ 複合フィルムとほぼ同一の値を示した。しかしながら、これより高磁場側にもおそらく酸素原子が配位したと考えられるピーク(δ 227 ppm)が約半分のピーク強度で観察され、複数のカドミウム種が存在することが明らかとなった。図5-13には、 $\pi\text{-CdCl}_3$ フィルムに室温で H_2S ガスを吹き込んだ試料のUVスペクトルを示した。470 nm付近に吸収端を示すスペクトルは、CdS微粒子の形成によるものと考えられる。 H_2S ガス吹き込み後のフィルムのXPS測定では、Cd:S = 1.0:0.2の組成まで硫黄原子が導入されていることが確認された。また、このフィルムの ^{113}Cd MAS-NMR測定では、466 ppmにブロードなピークが観察され、高磁場側のピークは消失した。これらの結果から、おそらく親水部のヒドロキシエチル基が配位することで Cd^{2+} 錯体の反応性が高まり、容易にCd-S種を形成すると結論できる。

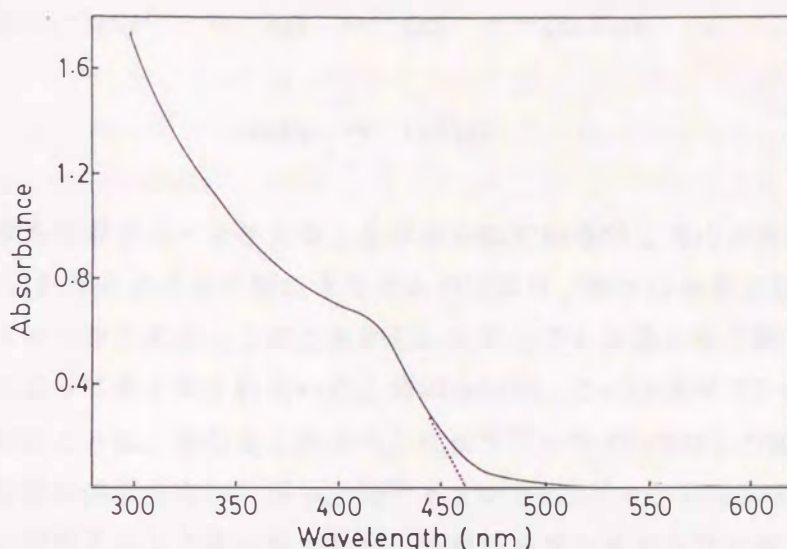
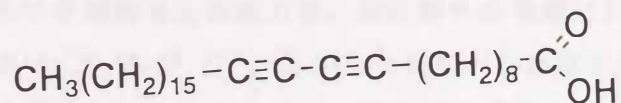


図5-13 室温で H_2S 処理した $\gamma\text{-CdCl}_2$ フィルムのUVスペクトル
(6 mg/ml, in CHCl_3 , 20°C)

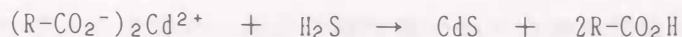
5-6 LB膜の層間を利用するCdS微粒子の作成

両親媒性分子の二次元分子集合体を利用するCdS微粒子の作成は、既に国内外で活発に研究されている。Smotkinらは、アラキジン酸カドミウムのLB膜を H_2S ガスに曝すことで、Q-state CdS微粒子を作成している¹²⁾。Yiらは、長鎖アルキルアミンの気/液単分子膜やLB膜から同様な方法でCdS微粒子を作成し、 Cd^{2+} イオンのpHに依存した錯形成を利用するCdS微粒子の粒径制御が可能なことを報告している¹³⁾。またZhaoらは、黒膜(Black Lipid Membrane)で隔てられた2つの水溶液の一方に Cd^{2+} イオンを溶解し、他方に H_2S ガスを吹き込むことで、二分子膜を介したCdS微粒子の作成を行っている⁴⁵⁾。本研究では、二分子膜キャストフィルムに限らず、種々のLB膜を用いたCdS微粒子の作成も検討した。

光重合性のジアセチレン構造を有するノナコサ-10,12-ジイノイック酸を CdCl_2 の水溶液上に展開し、そのLB膜に H_2S ガスを吹き付けると、450 nm付近に吸収端を有するCdS微粒子が作成された⁴⁶⁾。同様に H_2Se 、 H_2Te ガスを吹き付けた場合、それぞれ590 nm、730 nm付近に吸収端を有するCdSe、CdTe微粒子が作成された。バルク状態でのCdS、CdSe、CdTeが、それぞれ520、730、880 nmに吸収端を示す⁴⁷⁾ことから、これらのLB膜中でQ-state超微粒子が形成されたことは明らかである。一方、ジアセチレン構造を持つ分子がLB膜中で規則的に配向している場合、UV照射(254 nm)によ



ノナコサ-10,12-ジイノイック酸



り重合し、青色のポリマーを与えることが知られている⁴⁸⁾。H₂Sガス吹き込み後のノナコサ-10,12-ジイノイック酸カドミウムのLB膜は、吹き込み前と同様、UV照射により青色ポリマーを与えた。このことから、ジアセチレン基の分子配列構造がCdS微粒子の作成によって全く乱されないことが示された。このLB膜中でQ-state CdS微粒子が形成されたことは、単なる二次元の”仕切り”の中でCdS分子の結晶成長が抑制されている結果に他ならない。即ち、Cd²⁺イオンとH₂Sガスから生じたCdS分子は、層間で自由に移動することが可能であり、LB膜の各層を可能な限り押し広げながら成長する。実際、高濃度のCaCl₂を含むCdCl₂水溶液を用いてLB膜中でのCd²⁺イオンの密度を減少させた場合、CdS微粒子の吸収端の位置はほとんど変化せず、その吸光度のみが減少した⁴⁶⁾。このことは、LB膜層間でのCdS分子の拡散がCdS微粒子の粒径制御に利用できないことを示している。

一方、LB膜層間でのCdS微粒子の粒径は、単分子膜のドメイン構造を用いて制御可能である。CdCl₂ (1×10⁻⁵ M)とCaCl₂ (1×10⁻³ M)の混合水溶液にノナコサ-10,12-ジイノイック酸とジヘキサデシルリン酸(DHP)とを同時に展開すると、両者が層分離した単分子膜が得られる。これは、このLB膜にUV照射(254 nm)すると、ジアセチレン部位が重合し、青色ポリマーが形成されたことから確認された。同様なドメイン構造は、ノナコサ-10,12-ジイノイック酸とn-オクタデカノール、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロミド(DMDOAB)との組合せからも作成することが可能である。これらの混合LB膜にH₂Sガスを吹き付けた場合、UVスペクトルの吸収端の顕著な短波長シフトが観察された。また、この短波長シフトは、単分子膜中でのノナコサ-10,12-ジイノイック酸の混合比が減少するに従って増大した。これらの結果、混合LB膜中で形成されるCdS微粒子の粒径は、ノナコサ-10,12-ジイノイック酸のドメインサイズに依存していると考えられる。

5-7 考察

無機材料の二次元分子鋳型としての観点から、LB膜と二分子膜キャストフィルムを比較することは重要であろう。LB膜は、末端に親水性基を持つ単純な長鎖アルキル誘導体から容易に多層構造を作成でき、既に様々な無機材料のテンプレートとして用いられている^{12,19,46,49-51)}。しかしながら、これまでの研究では、LB膜を単なる二次元の構造鋳型として用いており、多くは無機化合物の結晶成長方向を規制しているにすぎない。LB膜を構成する各分子層は、気/液単分子膜を圧縮すること

で作成される。この場合、単分子膜状態でのアルキル長鎖のパッキング(結晶化)が多層構造としての安定性に大きな影響を与えるため、親水性基の化学的修飾には自ずと限界がある。従って、金属錯体の導入様式や反応性を規制することが困難であり、無機化合物の配位環境や結晶構造の制御が達成された研究はない。また、分子を一層ずつ積み重ねて作成するため、その膜厚には限界があり、層間で作成された無機化合物の構造解析手段が限られている。実際、LB膜中でのCdS超微粒子に関する研究では、UVスペクトルの吸収端のみから粒径を推定しているものが多く、電子線回折やエリプソメーターあるいはAFMなどの最新の測定手段を用いても十分な構造解析が行われたものは少ない。一方、キャストフィルムを構成する個々の二分子膜層は、それ自身、独立した構造安定性を有する。このような二分子膜構造(平面構造)が保証されているため、特定の表面構造を設計することが可能になる。本章では、二分子膜の表面構造がキャストフィルム層間での金属錯体の導入様式や反応性の制御に有効であることを示した。さらに二分子膜キャストフィルムでは、数万層にも及ぶ多重層構造を容易に作成することが可能である。このため、固体NMR測定やDSC測定、元素分析、X線回折などを組み合わせた無機構造の詳細な検討が可能である。

本章では、二分子膜キャストフィルムが新規無機クラスターや精密な有機/無機超格子を作成するための優れた分子鋳型となることを述べた。イオン交換法によってキャストフィルム層間にカドミウムハライド錯体が導入され、膜表面との錯形成あるいは静電的相互作用により、一層あるいは二層型の錯体配列が達成された。合成二分子膜は自己組織的な分子集合体であり、金属錯体の導入やクラスター形成過程でもその規則的な分子配列構造が保持される。またキャストフィルムの層間は、構成する両親媒性化合物の分子設計により自在に設計することが可能である。このような構造鋳型としての多様性は、無機材料の分子性前駆体^{52, 53)}やゼオライト、層間化合物などの無機系の構造鋳型^{43, 54)}にはない二分子膜キャストフィルムの最も重要な特性であると考えられる。原子レベルで制御された層状無機材料の設計や反応制御を実現するためのキャストフィルムの分子鋳型としての有用性は計り知れない。

参考文献

- 1) 中村新男, 応用物理, 59, 738(1990)
- 2) N. Kimizuka, T. Maeda, I. Ichinose, T. Kunitake, Chem. Lett., 1993, 941
- 3) G. Krampitz, G. Graser, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 1145(1988)
- 4) C. T. Dameron, B. R. Smith, D. R. Winge, J. Biol. Chem., 264, 17355(1989)
- 5) J. H. Fendler, Chem. Rev., 87, 877(1987)
- 6) A. Henglein, Chem. Rev., 89, 1861(1989)

- 7) M.L.Steigerwald, L.E.Brus, Acc.Chem.Res.,23,183(1990)
- 8) M.Meyer, C.Wallberg, K.Kurihara, J.H.Fendler, J.Chem.Soc.,Chem. Commun.,1984,90
- 9) Y.Wang, N.Herron, J.Phys.Chem.,92,4988(1988)
- 10) N.Kakuta, J.M.White, A.Campion, A.J.Bard, M.A.Fox, S.E.Webber, J.Phys.Chem.,89,48(1985)
- 11) H.J.Watzke, J.H.Fendler, J.Phys.Chem.,91,854(1987)
- 12) E.S.Smotkin, C.Lee, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, T.E.Mallouk, S.E.Webber, J.M.White, Chem.Phys.Lett.,152(2,3),265(1988)
- 13) C.K.Yi, J.H.Fendler, Langmuir,6,1519(1990)
- 14) S.Baral, J.H.Fendler, J.Am.Chem.Soc.,111,1604(1989)
- 15) A.Fojtik, H.Weller, U.Koch, A.Henglein, Ber.Bunsenges.Phys.Chem.,88, 969(1984)
- 16) A.R.Kortan, R.Hill, R.L.Opila, M.G.Bawendi, M.L.Steigerwald, P.J.Carroll, L.E.Brus, J.Am.Chem.Soc.,112,1327(1990)
- 17) Y.Nosaka, K.Yamaguchi, H.Miyama, H.Hayashi, Chem.Lett.,1988,605
- 18) L.Spanhel, M.A.Anderson, J.Am.Chem.Soc.,112,2278(1990)
- 19) D.J.Scoborg, F.Grieser, N.Furlong, J.Chem.Soc.,Chem.Comm.,1991,515
- 20) N.Kimizuka, T.Miyoshi, I.Ichinose, T.Kunitake, Chem.Lett.,1991,2039
- 21) キャストフィルムは、0.3~0.4 mmの厚みがあり、 $\theta = 0$ での入射X線とフィルム表面とを正確に一致させることが困難である。このため、一次のピークの長周期長が他のピークに対してずれている。
- 22) S.Asakuma, H.Okada, T.Kunitake, J.Am.Chem.Soc.,113,1749(1991)
- 23) N.Higashi, T.Kajiyama, T.Kunitake, W.Prass, H.Ringsdorf, A.Takahara, Macromolecules,20,29(1987)
- 24) T.Kunitake, R.Ando, Y.Ishikawa, Memoirs Facul.Eng.,Kyushu Univ.,46,221 (1986)
- 25) D.Briggs, M.P.Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy," Wiley, New York(1983)
- 26) N.Higashi, T.Kunitake, T.Kajiyama, Macromolecules,19,1362(1986)
- 27) Y.Nakayama, T.Takahagi, F.Soeda, A.Ishitani, M.Shimomura, K.Okuyama, T.Kunitake, Appl.Surf.Sci.,33,1307(1988)
- 28) ICP測定から見積られた複合フィルムの組成は、それぞれ $1:\text{Cd}:\text{Cl} = 2.1:1.0:4.1$ 、 $1:\text{Cd}:\text{Br} = 1.4:1.0:3.4$ であり、表5-1の結果とほぼ一致した。
- 29) R.S.Honkonen, F.D.Doty, P.D.Ellis, J.Am.Chem.Soc.,105,4163(1983)

- 30) P.D.Murphy, B.C.Gerstein, J.Am.Chem.Soc., 103, 3282 (1981)
- 31) P.D.Ellis, Science, 221, 1141 (1983)
- 32) M.F.Summers, Coord.Chem.Rev., 86, 43 (1988)
- 33) P.Clarke, A.M.Hounslow, R.A.Keough, S.F.Lincoln, K.P.Wainwright, Inorg.Chem., 29, 1793 (1990)
- 34) M.Munakata, S.Kitagawa, F.Yagi, Inorg.Chem., 25, 964 (1986)
- 35) J.J.H.Ackerman, T.V.Orr, V.J.Bartuska, G.E.Maciel, J.Am.Chem.Soc., 101, 341 (1979)
- 36) P.G.Mennitt, M.P.Shatlock, V.J.Bartuska, G.E.Maciel, J.Am.Chem.Soc., 85, 2087 (1981)
- 37) 例えば、 $(Et_4N)_2CdBr_4$ (4-Br配位構造) と $Cd(en)_3Cl_2 \cdot H_2O$ (6-N配位構造) の化学シフトはそれぞれ 374、380 ppm である。
- 38) H.Arend, W.Huber, F.H.Mischgofsky, G.K.R.V. Leeuwen, J.Cryst.Growth, 43, 213 (1978)
- 39) B.Tieke, G.Wegner, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 20, 687 (1981)
- 40) A.Henglein, Progr.Colloid Polym.Sci., 73, 1 (1987)
- 41) N.Herron, Y.Wang, H.Eckert, J.Am.Chem.Soc., 112, 1322 (1990)
- 42) I.Spanhel, M.Haase, H.Weller, A.Henglein, J.Am.Chem.Soc., 109, 5649 (1987)
- 43) N.Herron, Y.Wang, M.M.Eddy, G.D.Stucky, D.E.Cox, K.Moller, T.Bein, J.Am.Chem.Soc., 111, 530 (1989)
- 44) ICP測定(Cd)から見積られた複合フィルムの組成は、 $\Sigma: Cd: Cl = 1.0: 1.0: 3.0$ であり、XPS測定の結果と一致した。
- 45) X.K.Zhao, S.Baral, R.Rolandi, J.H.Fendler, J.Am.Chem.Soc., 110, 1012 (1988)
- 46) F.Grieser, D.N.Furlong, D.Scoberg, I.Ichinose, N.Kimizuka, T.Kunitake, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 88, 2207 (1992)
- 47) T.S.Moss, "Optical Properties of Semiconductors," Butterworths, London (1959)
- 48) H.H.Hub, B.Hupfer, H.Koch, H.Ringsdorf, J.Macromol.Sci.Chem., A15, 701 (1981)
- 49) I.Moriguchi, I.Tanaka, Y.Teraoka, S.Kagawa, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1191, 1401
- 50) I.Moriguchi, K.Hosoi, H.Nagaoka, I.Tanaka, Y.Teraoka, S.Kagawa, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 90, 349 (1994)

- 51) J.K.Pike, H.Byrd, A.A.Morrone, D.R.Talham, J.Am.Chem.Soc., 115, 8497 (1993)
- 52) T.Douglas, K.H.Theopold, Inorg.Chem., 30, 594(1991)
- 53) J.G.Brennan, T.Siegrist, P.J.Carroll, S.M.Stuczynski, L.E.Brus, M.L. Steigerwald, J.Am.Chem.Soc., 111, 594(1989)
- 54) G.A.Ozin, R.A.Prokopowicz, S.Ozkar, J.Am.Chem.Soc., 114, 8953(1992)