

層状鉱物を用いたホスト-ゲスト反応による 有機色素のカプセル化

早稲田大学 理工学部

菅原 義之

In order to develop intercalation reactions as encapsulation methods of organic dyes, dyes containing the azobenzene groups were incorporated into inorganic layered materials. As host materials, montmorillonite and magadiite were used, and different synthetic strategies were attempted. Homoionic montmorillonite-*p*-aminoazobenzene intercalation compounds were prepared by solid-state reactions. When interlayer cations were metallic (Na^+ , Ca^{2+} , and Ni^{2+}), IR spectroscopy revealed that the amino groups interacted with interlayer cations, indicating the intercalation of *p*-aminoazobenzene. The adsorption maxima of *p*-aminoazobenzene shifted considerably from that of *p*-aminoazobenzene in solvents, and the color of the products depended on the interlayer cations. When *n*-dodecylammonium(DA)-montmorillonite was used as a host, the basal spacing increased by the reaction with *p*-aminoazobenzene, indicating the intercalation of *p*-aminoazobenzene. The color and adsorption maximum were consistent with those of *p*-aminoazobenzene. The irradiation of UV light led to reversible cis-trans photoisomerization in the interlayer space of montmorillonite. For magadiite, the grafting reaction was attempted to immobilize the azobenzene group covalently on the interlayer surface. Sodium ions in the interlayer space of magadiite were exchanged with dodecyltrimethylammonium (DTMA) ions to form DTMA-magadiite. Then aminopropyltriethoxysilane was reacted with DTMA-magadiite. IR and solid-state NMR spectroscopy revealed that the aminopropylsilyl (APS) groups were present in the interlayer space of magadiite and DTMA ions were released, suggesting successful silylation. When 4-phenylazobenzoyl chloride was reacted with APS-magadiite, the basal spacing slightly decreased, and the absorption due to the azobenzene groups were observed in the UV-Vis spectrum of the product, implying the possible immobilization of azobenzene groups by amido-formation in the interlayer space of magadiite.

1 緒言

粉末化粧品では、有機顔料とともに無機材料である体質顔料が主成分となる。有機顔料としては、数多くのものが知られているが、粉末化粧品は直接皮膚や粘膜に触れる事から、ごく限られた有機顔料だけが使用されている。これに対し、体質顔料としては、その優れた使用感触と光学特性から、粘土鉱物が広く用いられている。現在までのところ、天然鉱物が主に用いられているが、合

成粘土鉱物や他の層状酸化物を用いるなど、新しい研究が展開されている。

代表的体質顔料である粘土鉱物の多くは、ケイ酸を主成分とする層状ケイ酸塩である¹⁾。その構造は、ケイ素と4つの酸素からなる $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体から構成される四面体シートとアルミニウムやマグネシウムが6つの酸素により八面体型に配位されている八面体シートから構成されている。1:1型粘土鉱物では、層が1つの四面体シートと1つの八面体シートから構成され、2:1型粘土鉱物では、2つの四面体シートが八面体シートを上下から挟み込むことにより層が形成されている。一方、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体のみからなる層状構造を持つものに、層状ポリケイ酸塩がある²⁾。層状ポリケイ酸塩には、いくつかのものが知られているが、それらの構造の詳細については、ほとんど解明されていない。

Encapsulation of Organic Dyes in Layered Minerals by Host-Guest Reactions

Yoshiyuki Sugahara

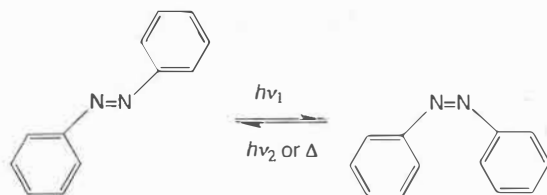
Department of Applied Chemistry
Waseda University



層状構造を持つ無機化合物の中には、様々な有機分子やイオン（ゲスト）を層間に取り込むものが知られており、この反応をインターカレーション、得られる無機-有機複合材料を層間化合物と呼ぶ。この反応は、有機化合物のカプセル化反応として捉えることが可能であり、有機化合物を溶出しないように固定化することができる。従って、この手法を用いることにより新しい体質顔料の開発が可能であり、さらには従来は使用できなかった有機顔料の使用の可能性が期待される。インターカレーションのホストとして最も知られている粘土鉱物はモンモリロナイト等のスメクタイトであり、その構造は2:1型構造である。層は負に帯電しており、それを補うために層間に交換性陽イオンが存在する。一般には層間の陽イオンはナトリウム等であり、これらは通常水分子で水和されている。層間の陽イオンは様々な陽イオンで交換することが可能である。また、電荷を持たない極性分子も、水分子を置換することで層間に侵入することが可能である²⁾。一方、層状ポリケイ酸塩もスメクタイト類似の反応機構でインターカレーション反応が起こる。これに加え、表面に存在するシラノール基(≡SiOH)の反応性を活かし、シリル化剤(XSiR₃; X=Cl, OR)との反応により、層表面にゲストを共有結合させることも可能である。



本研究は、ホストとして粘土鉱物であるスメクタイト、層状ポリケイ酸塩としては多層構造をもつマガディアイト(Na₂Si₁₄O₂₀ · xH₂O)を用い、これらへの色素分子の取込みについて、基礎的検討を行った。ゲストとしては、代表的有機色素であるアゾベンゼンを用いた。アゾベンゼンは、次のスキームに示す通り紫外光により異性化し、この反応は代表的なフォトクロミック反応として知られている³⁾。スメクタイトでは、層間のイオンと色素との相互作用を用いて層間へのインターカレーションを行った。一方マガディアイトでは層表面に色素を共有結合により固定することを目標



スキーム1 アゾベンゼンの異性化反応

とし、カップリング剤によるシリル化を経てのアゾベンゼンの修飾を行った。

2 実験

2.1 原料

モンモリロナイトには、クニミネ工業(株)社製“クニピアF”(山形県左沢産)を用いた。層間の陽イオンをイオン交換反応することにより、単一イオン型モンモリロナイト(Na⁻、Ca⁻、Ni⁻、n-ドデシルアンモニウム(DA)⁻)を調製した。これはそれぞれの塩化物水溶液中にモンモリロナイトを分散し、遠心分離して回収する操作を3回繰り返し、洗浄することにより得た。パラアミノアゾベンゼンは東京化成工業(株)社製のものを用いた。マガディアイトは小菅らの方法⁴⁾に従い、SiO₂:NaOH:H₂O=1:0.23:18.5(モル比)からなる懸濁液をテフロン内筒型密閉容器(耐圧ガラス工業製TAF-SR-300)中で150℃、48時間水熱反応させ、得られた白色沈澱を純水洗浄、乾燥して得た。

2.2 合成

モンモリロナイトへのインターカレーションでは固-固反応(固体間反応)を利用した。単一イオンモンモリロナイトとパラアミノアゾベンゼンを乳鉢で混合し、n-ヘキサンで洗浄して生成物とした。

Magadiite層表面へのアゾベンゼンの固定は、以下の手順でおこなった。まず、ドデシルトリメチルアンモニウム(DTMA)イオンを層間ヘイオン

交換で導入し、得られたDTMA型マガディアイトを中間体として、dryトルエン中、アミノプロピルトリエトキシシラン (APTS) (チッソ) を加え、窒素雰囲気下で24時間還流した。同様の操作を再度行い、APS-マガディアイトを得た。さらに、層間へアゾベンゼンカルボン酸塩化物を導入し、アミド結合を形成させることでアゾベンゼンの固定化を試みた。APS-マガディアイトをdryトルエンに分散させて窒素雰囲気下で1時間攪拌し、ピリジンを加えた後、4-phenylazobenzoyl chloride (東京化成工業) を加えて、窒素雰囲気下のまま暗中で60°C、24時間攪拌を行った。反応終了後、遠心分離、洗浄、風乾を経て試料とした。

2.3 分析

生成物はX線回折分析 (XRD)、赤外吸光分光分析 (IR)、固体高分解能核磁気共鳴分光分析 (NMR) 等で分析した。

3 結果と考察

3.1 Na-, Ca-, Ni-型モンモリロナイトへのパラ

アミノアゾベンゼンのインターカレーション

Fig. 1にNa型モンモリロナイト及びNa型モンモリロナイト-パラアミノアゾベンゼン層間化合物

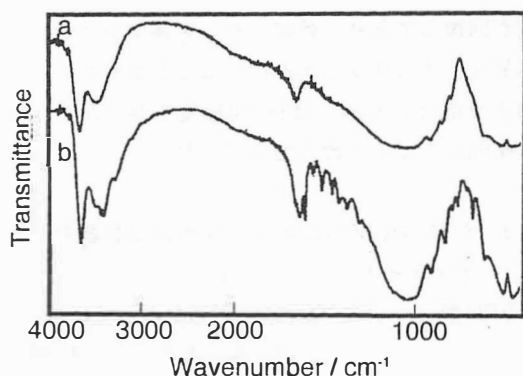


Fig. 1 生成物の赤外吸収スペクトル:
(a) Na型モンモリロナイト、
(b) Na型モンモリロナイト-
パラアミノアゾベンゼン
層間化合物。

のIRスペクトルを示す。Na型モンモリロナイト-パラアミノアゾベンゼン層間化合物のIRスペクトルでは、パラアミノアゾベンゼンに帰属可能な吸収帯が観察された。Ca型モンモリロナイト、Ni型モンモリロナイトでも、反応後は同様なスペクトルが得られた。Table. 1にいくつかの吸収帯の波数と帰属をまとめて示す⁵⁾。N-H伸縮振動や変角振動の吸収帯の位置は、層間の陽イオンの種類により変化している。層間陽イオンの分極能 (Z/R ; Z は電荷、 R はイオン半径) とN-H変角振動の波数をプロットすると直線関係が得られる。また、ベンゼン環の振動 (約690 cm^{-1}) はほとんど変化しないのに対し、 ρ 位を置換したベンゼン環の振動 (約830 cm^{-1}) は陽イオンにより変化している。以上のことから、陽イオンと NH_2 基とがイオン-双極子相互作用していることが明らかとなり、この相互作用がインターカレーション反応の駆動力と考えられる。

生成物の色は、層間陽イオンにより異なり、オレンジ色から赤色を示した。パラアミノアゾベンゼンは、エタノールに溶解させると377nmに吸収極大を示すことが知られているが⁶⁾、生成物の拡散反射スペクトルは、大体550nm付近にピークを示し、先の値から大きくシフトした。これは、恐らくは先に示したイオン-双極子相互作用によるものと推定している。この非常に大きいシフトにより、生成物中の異性体の同定は不可能である。

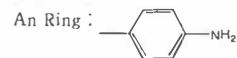
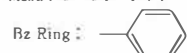
3.2 有機ベントナイトへのパラアミノアゾベンゼンのインターカレーション

有機ベントナイトとは、モンモリロナイトの層間陽イオンを脂肪族アンモニウムイオンや第四級アンモニウムイオンでイオン交換したものであり、交換前と異なり、特に非極性溶媒に膨潤する²⁾。(膨潤とは、溶媒が層間に侵入して層間距離が非常に拡大して体積が増大する現象をさす: 交換前のモンモリロナイトは親水性であり水で膨潤する)そこで、固体間反応による層間へのパラアミノアゾベンゼンのインターカレーションを行っ

Table. 1 IR吸収帯の波数と帰属

波数 / cm^{-1}				帰属
p-Az (in KBr)	Na-Mont-p-Az	Ca-Mont-p-Az	Ni-Mont-p-Az	
1617	1628	1634	1636	N-H def.
1598	1600	1601	1601	C=C Str. (Bz Ring)
833	839	840	843	C-H def. (An Ring)
689	689	687	689	C-H def. (Bz Ring)

p-Az : パラアミノアゾベンゼン
Mont. : モンモリロナイト



た。XRD分析の結果、層間隔が1.8nmから3.0nmへ増大し、層間へパラアミノアゾベンゼンが侵入したことが明らかとなった。生成物のIRスペクトルは、パラアミノアゾベンゼン単体と同様の吸収帯を示した。この反応における駆動力は、層間のアルキル鎖とパラアミノアゾベンゼンとの疎水-疎水相互作用と考えている。

生成物の色はパラアミノアゾベンゼン単体と非常に類似していた。生成物の吸収スペクトルを測定してみると、395nmに吸収ピークを示し、非極性溶媒であるベンゼンにパラアミノアゾベンゼンを溶解した値(377nm)⁶⁾とほぼ一致している。また、このことは、生成物がトランス体であることを示している。以上の結果より、Na-、Ca-、Ni-型モンモリロナイト-パラアミノアゾベンゼン系では層間陽イオンとパラアミノアゾベンゼンとの間に強い相互作用があったのに対し、DA型モンモリロナイト-パラアミノアゾベンゼン系ではホスト-ゲスト間の相互作用は比較的弱いことが推定される。

DA型モンモリロナイト層間でのパラアミノアゾベンゼンの光異性化反応について検討するために、紫外光照射前後で吸収スペクトルを測定した。(Fig. 2) 暗所で1日保存したサンプルのスペクトル (Fig. 2-a) は、トランス体による吸収のみが見られる。これに対し、紫外光を5分間照射した直後のスペクトルでは (Fig. 2-b)、トラン

ス体の吸収ピークの強度が大きく減少しており、紫外光照射によりトランス体の一部がシス体へ異性化したことがわかる。紫外光を5分間照射後、暗所に5分間保存し再度スペクトルを測定すると (Fig. 2-c)、トランス体による吸収ピークの強

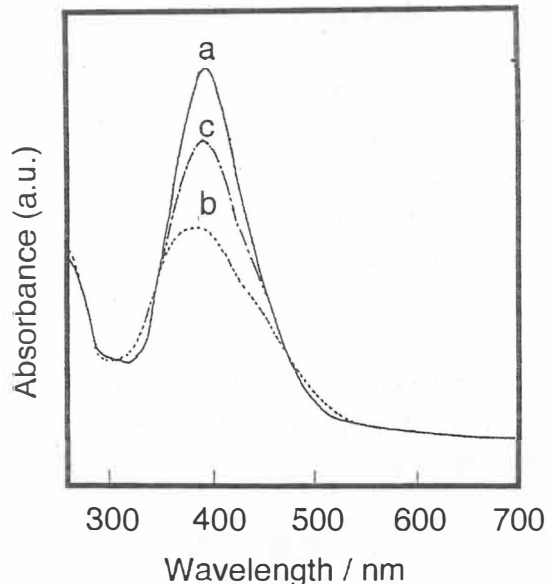


Fig. 2 ドデシルトリメチルアンモニウム型モンモリロナイト-パラアミノアゾベンゼン層間化合物の吸収スペクトル:
(a) 暗所1日貯蔵後、(b) 紫外光5分照射後、
(c) 紫外光5分照射後さらに暗所5分貯蔵後、

度が回復しており、熱によりシス体がトランス体へ異性化する逆反応が進行したことがわかる。この逆反応は、室温では1時間程度を要したが、温度を60℃とすると数分で完了した。

3.3 シリル化反応によるアゾベンゼン基のマガディアイト層間への固定化

DTMA型マガディアイトとAPTSとの反応をXRDにより検討したところ、層間隔が2.85nm (DTMA型マガディアイト) から1.75nmへ減少した。この値はH型マガディアイトの無水物の層間隔(1.12nm)⁷⁾と比べて0.63nm大きいものであり、APS基(最大距離約0.64nm)が存在するには十分な空間がある

と考えられる。一方、IR分析からはAPTSとの反応後にDTMAイオンによる吸収帯の減少や 1545cm^{-1} 付近におけるAPS基の -NH_2 変角によるものと思われる新たな吸収帯の出現などが観測された。さらに、 ^{29}Si MAS NMR分析を行ったところ、反応により Q^3 ユニット ($(\text{SiO})_3\text{SiO}^-$) によるピークが相対的に減少し、新たに -56ppm から -70ppm の範囲にTユニット ($(\text{SiO})_{3-x}(\text{O}^-)_x\text{SiC}-$; $x=0.1$) によるピークが出現した。以上より、APS基の固定化が示された。しかしながら、APTSとの反応後もDTMAイオンが残存することが ^{13}C CP-MAS NMRスペクトルから示唆された。

アゾベンゼンカルボン酸塩化物との反応後、生成物は黄土色を呈していた。反応前後のXRDパターンおよびUV-VisスペクトルをそれぞれFig. 3と

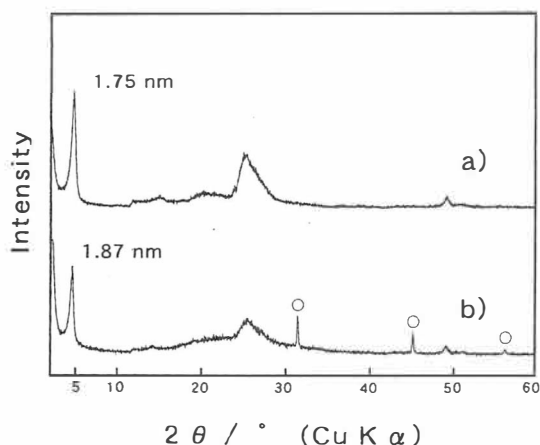


Fig. 3 生成物のX線析図:
(a) APS-マガディアイト,
(b) 4-phenylazobenzoyl
chloride処理後. (○: NaCl)

Fig. 4に示す。XRDパターンから反応により層間隔が 0.12nm だけ増加したことがわかる。また、NaClによる新たな回折ピーク(○)が観測された。

一方、UV-Visスペクトルでは、生成物において 319nm に吸収極大が確認された。アゾベンゼンカルボン酸塩化物のトルエン溶液においては 327nm にtrans体による $\pi-\pi^*$ の吸収極大をもつことから、生成物中におけるアゾベンゼン基の存在が示

される。なお、 426nm の吸収ピークはcis体による $n-\pi^*$ 遷移による吸収極大と思われる。

cis体は通常室温では不安定であることから、生成物においてcis体はかなり安定化されていることが示される。以上より、層間にアゾベンゼンが固定化された可能性が示唆されたが、 ^{13}C CP-MAS NMR分析によると、アゾベンゼンによる共鳴線の出現は認められず、明確な確認は得られなかった。

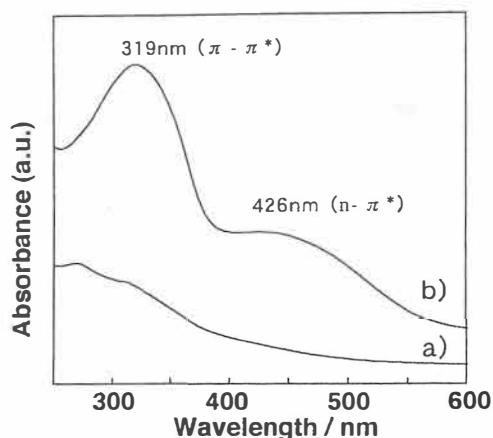


Fig. 4 生成物のUV-Visスペクトル:
(a) APS-マガディアイト,
(b) 4-phenylazobenzoyl
chloride処理後.

4 総括

層状粘土鉱物であるモンモリロナイトと層状ポリケイ酸塩であるマガディアイトを用い、異なる手法によりアゾベンゼンの層間への固定を試みた。モンモリロナイト層間を用いパラアミノアゾベンゼンを層間に導入した場合には、層間陽イオンが金属イオンの場合は、色調は陽イオンの種類により変化した。一方、ドデシルトリメチルアンモニウム型モンモリロナイト層間へは、色調は単体とほぼ同様のままインターカレーションした。マガディアイトを用いた場合は、層間へのAPS基の固定には成功したが、アゾベンゼンカルボン酸塩化物との反応による固定化の確認は得られな

かった。以上より、色素のカプセル化手法として、インターカレーション反応は有用な手法であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 須藤俊男, “粘土鉱物学”, 岩波書店 (1974)
- 2) 加藤忠蔵, 黒田一幸編著, “層間化合物の開発と応用”, CMC (1985)
- 3) 堀江一之, 牛木秀治著, “光機能分子の科学”, 講談社サイエンティフィク (1992)
- 4) 小菅勝典, 山崎淳司, 綱島群, 大塚良平, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100 326-331 1992
- 5) K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 3205-3208 1957
- 6) W. R. Brode, J. H. Gould, and G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 4641-4646 1952
- 7) G. Lagaly, K. Beneke, and A. Weiss, *Am. Mineral.*, 60 650-658 1975