

オリジナル (3)

光音響分光法による塩化カリウム担持 ローダミン B の電子状態の研究

金 崎 英 二

徳島大学工学部応用化学科 〒770 徳島市南常三島町 2 丁目 1 番地

(1987 年 6 月 2 日 受理)

Photoacoustic Study of Rh B on KCl Microcrystal: Electronic State of Dye

Eiji KANEZAKI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokushima University

2-1 Minamijosanjima, Tokushima, Tokushima 770

(Received June 2, 1987)

The electronic state of Rhodamine B being hold on potassium chloride microcrystal (Rh B/KCl) is studied by means of the photoacoustic spectroscopy (PAS). A photoacoustic spectrum of the dried sample shows the prominent absorption maximum which is shifted to the longer wavelength side than the reported location of that in aqueous solution. This shift is elucidated by the instability of the ground state of dye molecules. It is suggested that this instability is introduced through the molecular deformation which is caused by the strong Coulombic interaction between Rh B zwitterions and the KCl crystal lattice. The signal height at the maximum decreases as a result of the absorption of airborne water. This is supposed to be caused by the lactone ring formation in a part of dye molecules.

1. 緒 言

ローダミン B (Rh B) はキサンテン骨格を持ち、可視部に π - π^* 遷移による強い吸収帯を持つ赤色色素である。溶液中でのこの吸収帯の位置及び吸収強度は、溶媒の種類、溶液の濃度、温度、pH 値等の影響を受ける事が知られている。その原因は、従来、単量体と二量体との間の溶液内平衡の存在によって説明されて来た¹⁾。一方、Rh B は分子内に 1 個のカルボキシル基を有する。これをエステル化したローダミン 6 G (Rh 6G) では吸収帯のシフトは観測されない事から、Rh B での上記の現象は分子内カルボキシル基の解離平衡 (Fig. 1 中の (I) と (II) との平衡, $(I) \rightleftharpoons (II) + H^+$) が主因であると提案された²⁾。しかし、更に系統的な研究によると、プロトン性溶媒中では両性イオン型 (Fig. 1 (II)) とラクトン型 (同 (III)) との平衡を考えるべきであるとの主張がなされている³⁾。ラクトン型では、分子内ラクトン環の

生成により π 電子共役系が短くなりその吸収帯位置は紫外部へと短波長シフトするため、可視部での分子吸光係数は他の二つの型に比べ著しく小さい³⁾。従って、可視部での吸収強度の減少はラクトン型の生成を考えるとうまく説明される。

一方、固体上の Rh B は実験的な制約から、常温常圧での電子状態の知見は多くないが、Ernst らは、イオン性結晶上では、両性イオン型が存在すると結論している⁸⁾。

著者は、先に多孔質シリカ (SiO₂) 粒子上の孔中に吸着した Rh B の光音響スペクトルを測定し、更にその信号強度の解析から Rh B 吸着点のシリカ粒子表面からの深さの最大値を求めた⁵⁾。この様に PAS は固体の表面及びその近傍に位置する物質の電子状態を知る有力な手段である。

本研究では、更に、塩化カリウム (KCl) に担持した Rh B (Rh B/KCl) の光音響スペクトルを測定したとこ

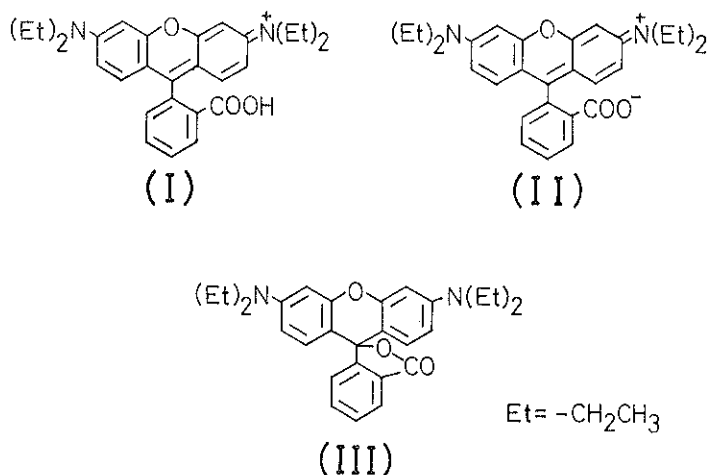


Fig. 1 Molecular forms of Rhodamine B in solution³⁾, (I) cationic form, (II) zwitterionic form, and (III) lactonic form.

ろ、興味ある結果を得た。この結果を考察し、Rh B/KCl の電子状態についての知見を得た。

2. 実 験

Rh B, KCl はそれぞれ日本感光色素製試薬 (純度 99.999%) 及び和光純薬製特級試薬をそのまま用いた。試料の調製に際しては、予め Rh B (3.0 mg) を 2 回蒸留水 (100 mL) 中に溶解させた溶液の一部 (10 mL) に KCl (0.10 g) を加え、一夜かく拌した。室温で、この溶液から水分を蒸発させ、得られた粗粒を電熱乾燥器中、大気圧下で一昼夜加熱乾燥 (約 50°C) し、更にめう乳鉢で粉碎し、得られた赤紫色粉末を測定用試料とした。

この試料の一部を少量の蒸留水中に溶解した溶液の吸収スペクトル (Fig. 2) は、別に Rh B, KCl 両試薬粉末及び蒸留水から直接調製した溶液の吸収スペクトルと一致し、Rh B は加熱により変化していない事を確認した。

光音響スペクトル測定装置は既報の通りである⁵⁾。励起光断続周波数は 100 s⁻¹、光源は 500 W Xe 灯を用いた。拡散反射スペクトルの測定には島津製作所製 UV-390 積分球付き分光光度計を用いた。

3. 結果及び考察

Fig. 3 に Rh B/KCl の光音響スペクトルを示す。実線は加熱乾燥後室温で放冷した後のスペクトル、点線は、実線のスペクトル測定後、測定セルを大気中で開放し二日間放置した後に測定したスペクトルである。両スペクトルは、λ=400 nm での信号強度をそろえて示し

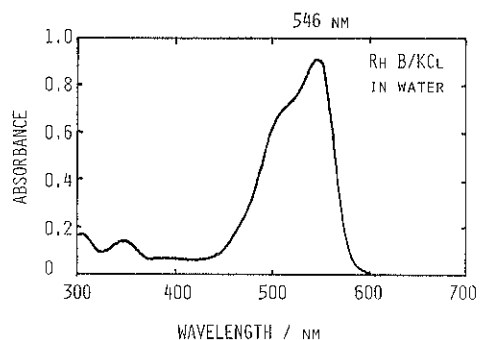


Fig. 2 Absorption spectrum of powdered RhB/KCl in aqueous solution.

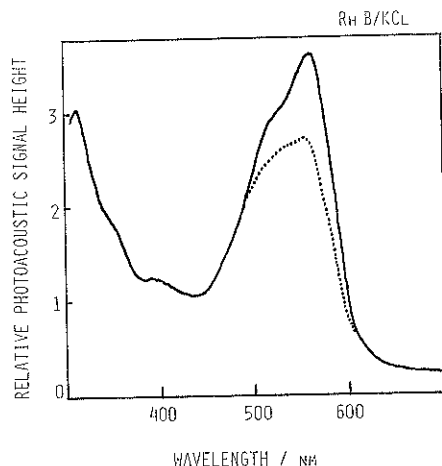


Fig. 3 Photoacoustic spectra of powdered RhB/KCl immediately (solid line), and two days (dotted line) after drying. See text.

ている。実線のスペクトルは、 $\lambda=560\text{ nm}$ に極大（吸収帯 A）を有し、 $\lambda=520\text{ nm}$ 付近に肩を有する。一方、点線のスペクトルでは吸収帯 A の吸収強度が約 68% に減少している。点線のスペクトル測定後、試料を再度先の条件下で加熱乾燥（約 50°C ）すると再び実線のスペクトルが得られた。この再乾燥した試料を、今度は室温での飽和水蒸気圧下の密閉容器内に一昼夜放置すると*、点線のスペクトルと概ね一致する光音響スペクトルを得た。

以上の事から、Fig. 3 中の実線から点線への光音響スペクトルの変化は、Rh B/KCl が大気中の水分を吸収する事により生じたと結論した。

Fig. 4 には、Fig. 3 中実線のスペクトルを得た試料の拡散反射スペクトルを示す。可視部の吸収帯は極めて幅広であるが、その極大位置は吸収帯 A の位置とほぼ一致する。一方、Fig. 3 中点線のスペクトルを与えた試料の拡散反射スペクトルは、Fig. 4 のスペクトルと比べ有意の差はなかった。この事は、吸収極大における両分光法の感度の差を反映していると思われる⁵⁾。

KCl はイオン性の強い化合物である。アルカリハライド等の単結晶上^{4,8)}と同様、その微結晶中及び結晶表面に担持された Rh B 分子は、ホスト結晶格子中の各格子点に位置するカリウムイオン (K^+) 及び塩化物イオン (Cl^-) との間の接触的クーロン相互作用により大きく分極した両性イオン型として存在すると考えられる。空気中の水分を吸収すると光音響スペクトル強度が減少するのは、プロトン性溶媒である水の存在下、両性イオン型の一部がラクトン型に変化したため、その可視部で

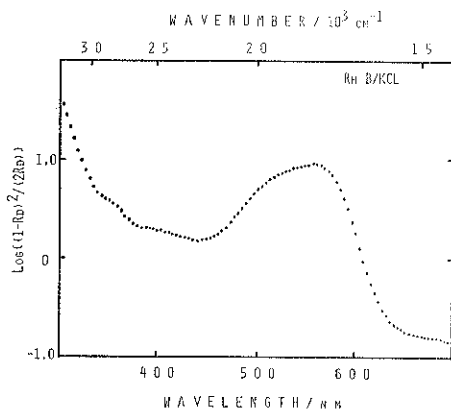


Fig. 4 Diffuse reflectance spectrum of Rh B /KCl powder.

* 加湿または大気中の水分吸収により、乾燥重量に対して $2.0\sim 0.1\%$ の重量増加が測定された。Fig. 3 は 2% の重量増加があった場合のスペクトル変化である。

の吸光度が減少した事によると考えられる。この事は、両性イオン型と強く相互作用し、その構造を静電的に安定化させている KCl 結晶格子が水に溶解する事により、Rh B 中のカルボキシル基は外的な束縛を失ない、9 位の炭素原子と求核的に反応したためと考えられる。

粉末試料中の Rh B と KCl とのモル比 (4.7×10^{-4}) からすると、Rh B は KCl 結晶格子中に不純物として取り込まれていると考えられる。従って、水分の吸収により KCl 結晶表面近傍に取り込まれていた Rh B は溶解し一部はラクトン型になるものの、内部に存在する Rh B は依然両性イオン型のままである。ラクトン型は可視部に吸収帯を有さぬ事³⁾を考えると、Fig. 3 中点線のスペクトルは、溶解により生成したラクトン型と平衡状態にある溶解した両性イオン型の寄与も無視できないが、KCl 結晶内部に取り込まれている両性イオン型の寄与が大であると考えられる。この事は、Fig. 3 測定条件下での熱拡散長 $\mu^6)$ が、 $\mu=1.3\times 10^{-4}\text{ m}$ と、同一条件下でのシリカの場合に比べ約 8 倍大きい事から考えても妥当である。

アルカリハライド結晶中に取り込まれた両性イオン型の安定性は、その両電荷の局在位置間の距離（双極子の長さ）と結晶の格子定数との間に強い相関があるとされる⁴⁾。Rh B 分子中のフェニル基はその分子面とはほぼ直交している⁶⁾事を考慮して分子模型を作ると、分子中の負電荷が局在する酸素原子と、陽電荷が局在する窒素原子間の距離はカルボキシル基の回転角によりやや任意性が生じるが、 $5\sim 8\times 10^{-10}\text{ m}$ と見積もる事ができる。一方、KCl は単純立方晶系に属する結晶格子を作る*⁷⁾。その格子上の Rh B の配置を考えると、Fig. 5 の配置が考えられる。この配置において、Rh B 分子内の陽電荷、負電荷はそれぞれ Cl^- 及び K^+ と互いにクーロン引力を及ぼし合い、Rh B は静電的に安定となると考えられる。しかし、分子模型上では、①窒素原子を Cl^-

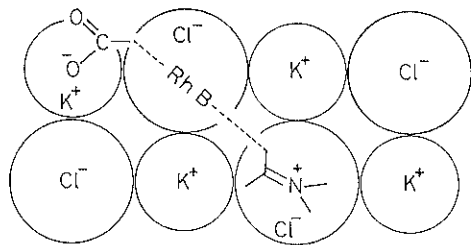


Fig. 5 Illustration of probable configuration for Rh B zwitterion on the crystal lattice of KCl.

* イオン半径は、 $r(\text{Cl}^-)=1.82\times 10^{-10}\text{ m}$ 、 $r(\text{K}^+)=1.32\times 10^{-10}\text{ m}$ である⁷⁾。

上に固定し、酸素原子を K^+ に近づけると、フェニル基が分子面に対し直交しなくなる、②この操作を、フェニル基を分子面に対し直交させたままで行おうとすると分子面の平面性が保てない等の理由から、Fig. 5 に示す配置は静電的には安定であっても分子構造上はひずみを生じていると考えられる。この事は、その光音響スペクトルにも現れている。Fig. 3 中実線のスペクトル中に見られる吸収帯Aは前述の様に両性イオン型による吸収帯と考えられるが、その位置は、水溶液の吸収スペクトル中に見出されている両性イオン型の吸収帯の位置より 14 nm 長波長シフトしている。この事は、KCl 結晶中の両性イオン型が、水溶液中と比べ、分子構造上のひずみのためにその基底状態が約 460 cm^{-1} だけエネルギー的に不安定となった結果であると結論できる。

4. 結 論

KCl に担持した Rh B の光音響スペクトルを測定し以下の結論を得た。

- a. Rh B は乾燥時には両性イオン型として存在するが、その構造は溶液中と比べエネルギー的に不安定である。
- b. 水の存在下で、両性イオン型は一部ラクトン型に変化する。

謝辞 拡散反射スペクトルの測定には工業技術院四国工業技術試験所の大井健太氏にお世話になった。厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) K.K. Rohatgi and G.S. Singhal: J. Phys. Chem. **70**, 1695 (1966); J.E. Selwyn and J.I. Steinfeld: J. Phys. Chem. **76**, 762 (1972); M.M. Wong and Z.A. Schelly: J. Phys. Chem. **78**, 1891 (1974); R.W. Chambers, T. Kajiwarra and D.R. Kerns: J. Phys. Chem. **78**, 380 (1974); J. Muto: J. Phys. Chem. **80**, 1342 (1976); I.L. Arbeloa and P.R. Ojeda: Chem. Phys. Lett. **79**, 347 (1981).
- 2) J. Ferguson and A.W.H. Mau: Aust. J. Chem. **26**, 1617 (1973); P.J. Sadkowski and G.R. Fleming: Chem. Phys. Lett. **57**, 526 (1978).
- 3) K.H. Knauer and R. Gleiter: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 113 (1977); I. Rosenthal, P. Peretz and K.A. Muszkat: J. Phys. Chem. **83**, 350 (1979); D.A. Hinckley, P.G. Seybold and D.P. Borris, Spectrochim Acta **42**, 747 (1986) and references therein.
- 4) H. Killesreiter: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 503 (1978).
- 5) 金崎英二: 表面科学 **8**, 169 (1987).
- 6) M.E. Gál, G.R. Kelly and T. Kurucsev: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **69**, 395 (1973).
- 7) P.W. Atkins: "Physical Chemistry" (Oxford University Press, Oxford 1978) Chap. 22.
- 8) A. Singewald and L. Ernst: Z. Phys. Chem., N.F. **124**, 233 (1981); L. Ernst: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 63 (1983).