

内受21-19

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

In situ Complex Formation in the Interlayer Space of
Smectite by Solid-Solid Reactions

固相反応によるスメクタイト層間における錯体の生成

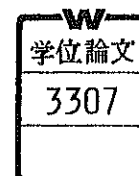
申請者

カオラパポン ニティマ

Nithima KHAORAPAPONG

応用化学 無機合成化学

2001年11月



理 2675 (3307)

無機-有機層間化合物は無機物と有機物双方の利点を兼ね備えた新しい材料として期待され、基礎・応用の両面から広く研究が行われている。無機層状物質（ホスト）の層間へ有機物（ゲスト）を導入（インターカレーション）して得られる層間化合物は無機層と有機分子が分子レベルで交互に積層したナノ複合体となる。ゲストの分子サイズに対応した層間の広がりや、ホスト-ゲストの組み合わせにより極めて多様な化合物の合成が可能という特徴を持つ。またその物性は、ホストやゲストの構造や性質に依存し、ホスト-ゲスト間あるいはゲスト-ゲスト間相互作用を反映することも極めて興味深い。

本論文ではモンモリロナイトを代表例とする、層状構造を有するスメクタイト族粘土鉱物に着目した。スメクタイトは膨潤性に優れ、層間に交換可能なカチオンを有し、イオン交換や吸着により層間化合物を形成する。この性質を利用して、有機高分子とのナノ複合材料合成、選択的吸着場・反応場など、広範に研究されている。

金属錯体と無機層状物質との層間化合物が報告され、触媒能をはじめ様々な物性が検討されている。スメクタイト層間で金属錯体が形成すると、ホストの基本面間隔は錯体のサイズと配向によって制御できる。これらの複合化によりゲスト種の安定性が向上するのみならず、制限された異方性の高い空間で、錯体の物理化学的性質が変わるものもあり、近年機能材料を探索する上でも関心が高まっている。

スメクタイト層間へ金属錯体を導入する方法にはイオン交換、吸着の2通りの方法がある。一方、固相反応によりスメクタイト-有機層間化合物を合成することも可能である。固相での合成は簡便であるだけでなく、溶媒の選択やpH調整の必要がないことなどから、工業的のみならず、インターカレーションの機構を検討するためにも有益である。しかしながら、その機構や応用可能な範囲など不明な点も多い。そのため無機有機複合体のナノレベルでの構造制御を高度化していく上で、よく設計されたホスト-ゲスト間で反応を詳細に検討する必要がある。

層間に金属カチオンを含むスメクタイトと種々の有機分子を固体状態で混合すると、固相反応によりスメクタイト層間の金属カチオンと有機配位子から金属錯体が形成される。層間での錯体形成は、一次元あるいは二次元に拡がる極めて特徴的な錯体集積の可能性もあり、非常に興味深い。そこで本研究では、固相のインターカレーション反応による錯体形成及びその適用範囲を検討すると共に、本反応を利用した新規層間化合物の合成と構造制御を目的とした。

本論文は全五章で構成されている。第一章では無機-有機層間化合物の材料としての位置づけを示すとともに、モンモリロナイト等のスメクタイト層間化合物に関する学術的な進展の概略を示し、本研究の意義、目的を示した。

第二章ではモンモリロナイト層間への4,4'-ピピリジン(4BPY)および1,2ジ(4-ピピリジン)エチレン(DPE)のインターカレーションと層間での遷移金属錯体の合成およびその構造について検討した。Co(II)、Ni(II)、Cu(II)でイオン交換したモンモリロナイト層間への4BPYおよびDPEのインターカレーションを室温下におけ

る固相反応により行った。生成物はXRD、IR、TG-DTA、元素分析により評価した。その結果、4BPYおよびDPEとの反応によりいずれの生成物も基本面間隔は約1.5 nmとなった。IRスペクトルにおけるピリジン環による吸収帯が、層間イオンの分極能に応じてシフトすること、熱分析において250℃付近から始まる配位子の酸化分解に起因すると考えられる発熱ピークが見られたことより、層間においてCo(II)、Ni(II)、Cu(II)に4BPYおよびDPEが配位した錯体が形成していることを示した。このように室温下で反応させた場合にも4BPYおよびDPEが配位子として高い反応性を示し、固相反応による粘土層間へのインターカレーションが容易に進行することが分かった。また金属:配位子比の検討などから層間において配位子を介して金属錯体は高分子化している可能性を議論した。

第三章ではスメクタイトートリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(III)層間化合物の合成および構造について述べた。8-ヒドロキシキノリンとAlより得られる錯体トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(III)(Alq₃)は、有機薄膜EL素子用発光剤としてよく研究されている。この錯体は中性であるため、Alq₃はスメクタイト層間へインターカレートしない。そこで、モンモリロナイトおよび合成サポナイトをAlでイオン交換することにより、始めにAl(III)のみを層間に導入した。その後、8-ヒドロキシキノリン(8Hq)を室温下で固相合成により導入し、層間で8HqをAlに配位させることによってAlq₃を合成した。生成物はXRD、IR、TG-DTA、TG-MS、紫外・可視吸収、蛍光、および元素分析により評価した。XRD測定の結果、ホストの基本面間隔は固相合成後に拡張した(モンモリロナイトの場合約1.7nm、合成サポナイトの場合約1.5 nm)。また、二種類のホストに共通して、IRスペクトルにおけるCHの面外変角振動による吸収ピークが8Hq(742、781及び818 cm⁻¹)より高波数側にシフトした。この結果より、層間においてAlイオンに8Hqが配位した錯体が形成していると考えられた。また、モンモリロナイトからの生成物の紫外・可視吸収スペクトルにはAlq₃に起因する強いピークがみられた。また生成物の発光スペクトルから、発光極大521 nmにピークがみられた。Alq₃による熱分析(TG-DTA)において300-800℃付近に配位子の8Hqの酸化分解による発熱ピークがみられた。TG-MS分析によるマスクロマトグラムの結果からも配位子の8Hqの分解が確認され、層間においてAl(III)に8Hqが配位したAlq₃が得られたものと考えられる。モンモリロナイトの層間化合物をエタノールで洗浄しても層間のAlq₃はあまり脱離せず、層間における錯体のパッキングに起因するものと考えられた。

ホスト物質として合成サポナイトを用いた層間化合物では、紫外・可視吸収スペクトルにAlq₃錯体による強い吸収が観測されるとともに、発光スペクトルには強い発光が517 nmに観測された。発光ピーク強度はモンモリロナイトの場合の40倍で、これは合成サポナイトの構造内に消光剤のFeイオンを含まないためである。紫外・可視吸収および発光波長は用いるホストの種類によってわずかに変化し、こ

のことは層間における錯体のパッキングなど微細な構造の違いを示している。用いるホストや層間カチオン、さらにはゲスト種である配位子を最適に選択することにより、固相法でのインターカレーション反応によって層間に高機能な中性錯体を導入することが可能になるものと期待される。

第四章では Cd-モンモリロナイトへのチオアセトアミドのインターカレーションについて検討した。室温での固相反応により前章と同様に層間化合物が生成し、生成物を XRD、IR、TG-DTA、TG-MS、元素分析により評価した。Cd:チオアセトアミド=1:3 及び 1:6 の条件で合成した結果、得られた層間化合物の基本層間隔はそれぞれ、約 1.5 および 1.8 nm であり、チオアセトアミドは層間に存在していると考えられる。生成物の IR スペクトルにおいてチオアセトアミドによる吸収ピークが $3300\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (νNH_2)、 1400 cm^{-1} (νCN)、および 720 cm^{-1} (νCS and νCC) に見られ、チオアセトアミド単独のスペクトルとは異なった。C=S 伸縮振動による吸収ピークはチオアセトアミド (720 cm^{-1}) より低波数側にシフトし、錯体における Cd-S 結合が存在することを示している。層間化合物の TG-DTA において $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ 付近の重量減少は配子のチオアセトアミドの酸化分解によるものと考えられ、また TG-MS より $220\text{ }^\circ\text{C}$ において H_2S 及び CH_3CN の脱離が観測された。これらの結果より、層間において Cd イオンにチオアセトアミドが配位した金属錯体が形成していると考えられる。長期間 (5 ヶ月) 室温に放置後の層間化合物の構造変化を調べた結果、両層間化合物の基本層間隔は減少し、約 1.3 nm であった。また IR スペクトルにおいて C=S 伸縮振動による吸収ピークが減少したことが明らかとなった。さらに含有炭素量も減少したことから、チオアセトアミドは室温下で粘土層間からデインターカレーション反応が容易に進行することが分かった。このようなデインターカレーションは従来報告がなく、錯体を含む粘土層間化合物の安定性に関する新しい知見を得ることができた。

第五章では本研究で得られた結果を総括した。以上述べたように、本論文の成果をまとめると、固相反応によるスメクタイト-錯体層間化合物の合成を異なる三種類の系で行うことにより、金属イオンと配位子の選択により安定性や分光学的挙動が著しく異なる層間化合物が得られることを明らかにした。