

《解 説》

粘土鉱物への有機化合物の
インターカレーション早稲田大学理工学部 小川 誠，菅原義之
黒田一幸，加藤忠蔵

1. はじめに

層状構造を有する化合物(ホスト)の層の間に他のイオン、分子、化合物(ゲスト)を導入することをインターカレーション、得られる化合物を層間化合物と呼ぶ。ホストとゲストの組合せから極めて多様な物質が考えられ研究されている。ホストを粘土鉱物に限っても多種類のもが利用されており、特にモンモリロナイトとの層間化合物は1930年代より土壤、無機化学、触媒化学、界面化学など多岐にわたる研究者によって基礎的な観点から報告されている¹⁾。最近いわゆる機能性有機物質の材料設計が、より高機能の材料への要求の中で、盛んに行なわれている。これらの中には分子の設計にとどまらず有機高分子や包接化合物、LB膜などを用いて配列、配向を制御し、高機能化しようというものも多い。粘土有機層間化合物を分子集合体としてとらえると、層間でのゲストの安定性や特異な配向など機能化に役立つ特徴を有しており、魅力ある物質群といえよう。特にスメクタイト族の粘土鉱物はその層間が大きく広がることも可能で、ゼオライトやシクロデキストリンなどの細孔に見られる強く閉じられた空間とも、溶液中のような自由な空間とも異なった極めて特異な空間であり、その利用は材料としての応用の可能性からも興味深いものである。本稿では粘土有機層間化合物の数多くの研究の中から層状構造の持つ2次元の空間をその分光学的、又物理化学的性質の解釈や利用に巧みに利用している例を取り上げ紹介する。この分野の研究については多くの解説があるので²⁾ それらも参考にして頂きたい。

2. 粘土有機層間化合物

ホストとしてよく用いられる層状粘土鉱物は、層間に陽イオンを有する2:1型の構造(図1a)を持つスメクタイト、パーミキュライトと電荷を持たないが層表面の水素結合により層間化合物を形成する

1:1型のカオリナイト、ハロイサイト(図1b)の2種類に大別される。

スメクタイトの場合、層間陽イオンのイオン交換以外にも極性分子の吸着により層間化合物を形成する。特に、鎖長の異なるアルキルアンモニウムやアルキルアミンなどをゲストとして、炭素鎖数と基本面間隔の変化から層間での配向が広く検討されており、ホストの電荷密度とゲストのサイズの関係から図2に示すような配向が考えられている。この他ピリジンなどをゲストとした研究でカオリナイト、ハロイサイトも含めてホストによる配向の違いが報告されている。

また層間に遷移金属イオンを持つものはゲストとの間で酸化還元反応を起こすことも可能でアニリン³⁾、TTF⁴⁾などの層間化合物で層間陽イオンとゲストとの間で電荷移動が起こっていることが報告されている。

2.1 スメクタイトを利用した光学分割・不斉合成

山岸は1981年に遷移金属トリスフェナントロリン錯体が不斉選択的にモンモリロナイトの表面に吸着することを見いだした⁵⁾(図3)。例えばA、A'体の一方のみを加えた場合交換容量だけしか反応しないのに対し、ラセミック体と反応させるとイオン交換容量の2倍の錯体が吸着する。このような吸着についてはその後Ghoshらが蛍光スペクトルから分析した例もある⁶⁾。これは錯体イオンがその3回対称軸を層に垂直に配向すると、3個のフェナントロリンの端が隣接した3個の六角網目空孔に入り込みコンパクトなスタッキングが可能となるためであると考えられている。このラセミックな吸着を利用しての光学分割、クロマトグラフィーの固定相への応用が報告された。またこの考えを基に、不斉合成の反応の場として粘土層間化合物を利用する試みも行なわれている。山岸らは $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -モンモリロナ

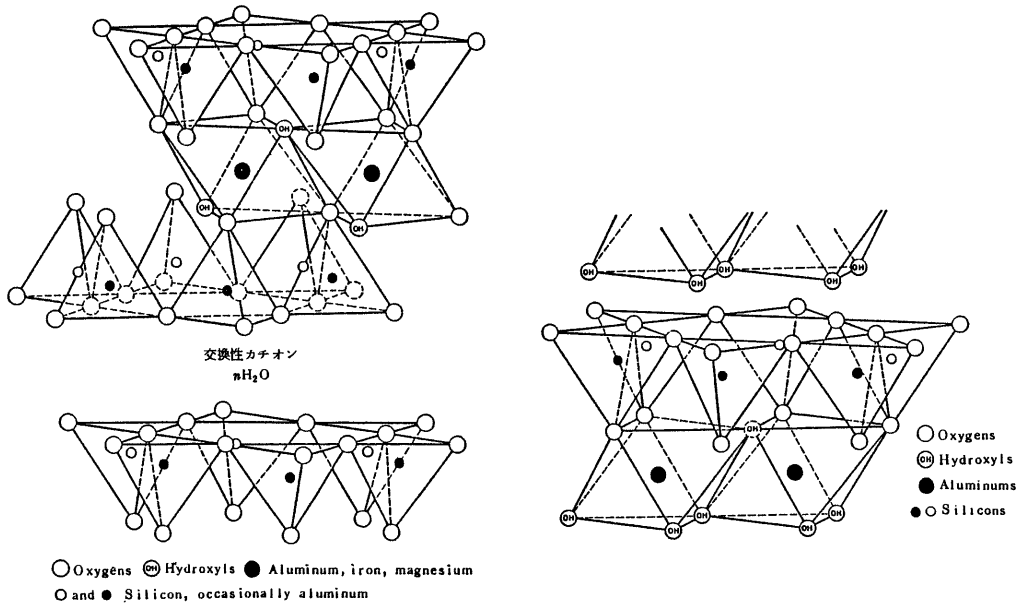


図1 モンモリロナイト(左), カオリナイト(右)の結晶構造

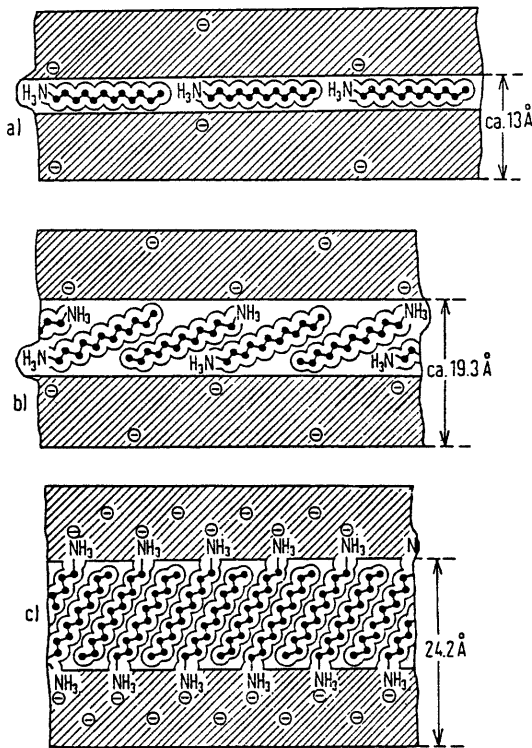


図2 電荷密度の異なるホスト層間でのアルキルアンモニウムイオンの配列
電荷密度: a < b < c

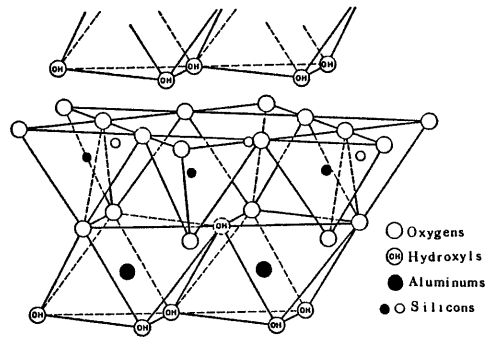


図3 トリスフェナントロリン錯体が粘土表面に吸着したときの様子⁵⁾

イト層間化合物を用いた粘土修飾電極を用いてスルフィドからの光学活性なスルホキッドの合成を試みている⁷⁾。

2.2 層間化合物の光化学的, 電気化学的性質

最近高木らは, サポナイトの層間にインターカレートしたスチルバゾリウムイオンの光反応を行ない, 生成物の HPLC による分析から, 異性化は抑えられ二量化が選択的に進行したと報告した⁸⁾。これは図4に示す層間での配向によって反応が制御されているためであると考えられている。物性, 反応制御のための結晶構造制御(クリスタルエンジニアリング)が多くの研究者の興味を集めている中で, 層間化合物のゲストの配向を利用した反応, 機能制御の可能性を示すものとして興味深いものである。

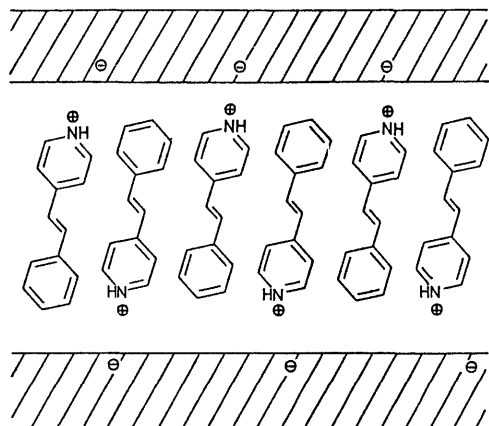


図4 サポナイト層間でのスチルバゾリウムイオンの配向⁸⁾

層間への色素の導入に関してはクレール顔料として古くから研究されているが⁹⁾ 遠藤らはレーザー発振用色素を種々の濃度で層間に担持した層間化合物を合成し、その蛍光強度の変化を基本面間隔から推定した層間色素の配向の変化によるとしている¹⁰⁾。

スメクタイトが安定なコロイド状の懸濁液を与えることから、懸濁液を用いた光化学的、分光学的な検討が行なわれている。Yarivらは、ピニロンYなどの色素を用いメタクロマジーと関連づけてその粘土表面への吸着形式について考察している¹¹⁾。また水熱合成ヘクトライト(ラポナイト)への結晶バイオレットの吸着について同様の研究を行っており、図5に示すようないわゆるカードハウス構造を基に吸着形式を提案している¹²⁾。ピレンや[Ru(bpy)₃]²⁺をプローブとしてその蛍光挙動などから吸着サイトについて検討が行なわれており¹³⁾、又光触媒担体としての利用も報告されている¹⁴⁾。

ポルフィリンを層間に取り込む研究もいくつか行なわれている¹⁵⁾。種々の置換基を持つ水溶性ポルフィリンを単一イオン型のモンモリロナイトと反応させて、プロトン化、錯形成などによりインターカレートする過程が、層間カチオンと、ポルフィリンとの関係から推定されている。まだ合成や反応が中心であるが、生体関連機能などポルフィリンの持つ多くの有用な性質が層間に閉じこめられることによりどのように変化するかを含めて今後の研究が待たれる系である。

光記録材料としての可能性を示す研究としてAgNO₃¹⁶⁾、フルギド¹⁷⁾、スピロピラン¹⁸⁾の粘土層間でのフォトクロミズムに関する報告がある。液晶、

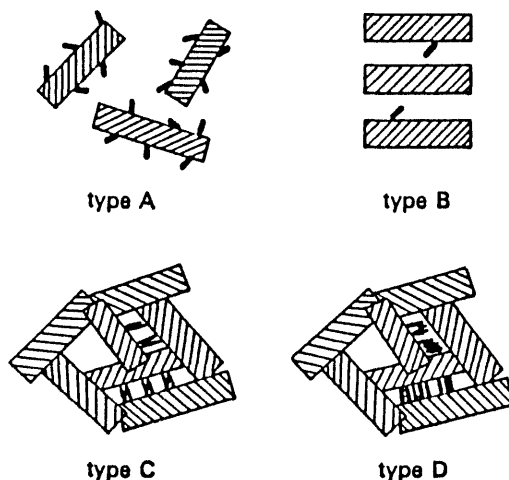


図5 結晶バイオレットのラポライトへの吸着モデル¹²⁾

LB膜、二分子膜マトリクスなどによる反応の制御について既に検討されているが、ジオクタデシルジメチルアンモニウムイオンによる二分子膜をモンモリロナイト層間に導入しこの疎水性の空間でのスピロピランのフォトクロミズムが検討され、モンモリロナイト層間の二分子膜は、高分子で固定した二分子膜と比べて規則性が良く反応を制御する空間として優れた結果を示している。またこれらのように単分子でフォトクロミズムを示すもの以外に我々はドナーの存在下で還元され青色のラジカルカチオンを与えるビオロゲンとの層間化合物を合成しそのフォトクロミズムを検討した¹⁹⁾。モンモリロナイト自体はドナーとしては働かないので層間にポリビニルピロリドンを導入し、ゲスト間での酸化還元を起こさせることにより初めてフォトクロミズムを示す層間化合物が得られた。また生成したラジカルカチオンは比較的長寿命であるなどの興味深い性質を示している(図6)。神野は、ロジウムトリスフェナントロリン錯体とモンモリロナイトの層間化合物にトリエタノールアミンを侵入させ層間で光還元反応をおこさせ、ホログラム記録への可能性を検討している²⁰⁾。層間に2種類のゲストを同時に導入しゲスト間の反応を起こすことは、新しい層間の利用法として非常に興味深いものであるが、ゲストによってはそれぞれが異なった層に入ってしまうといういわゆるsegregationと呼ばれる現象がおこる可能性があり、構造評価には注意が必要である。

ゼオライト修飾電極と同様に粘土修飾電極につい

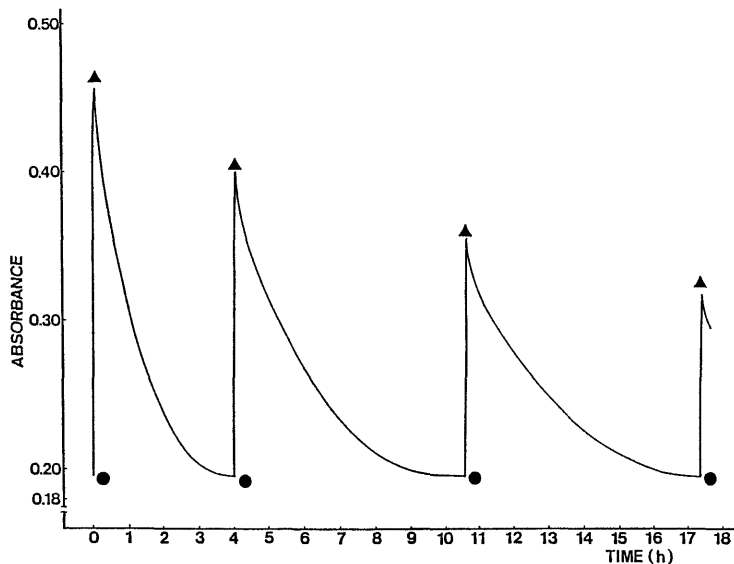


図6 モンモリロナイト-ポリビニルピロリドン-
ビオロゲン層間化合物の発色-消色挙動¹⁹⁾

● : lamp on, ▲ : lamp off

ても A. J. Bard らにより $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ などの層間化合物を用い精力的に研究が行なわれているが²¹⁾、詳しくは最近の総説²²⁾を参考にして頂きたい。

導電性のゲストとしてアニリンのモンモリロナイト層間での電解重合の報告がある。アニリンはモノマーでは層に垂直に配向しているが重合により配向を変え層に平行な2次元の高分子となるとされた²³⁾。この他導電性のゲストとして TTF の層間化合物も報告されている^{4, 24)}。これらの詳しい物性評価が待たれるところである。

2.3 有機化合物による架橋粘土

層間に柱状にゲストをインターカレートさせ2次元の空間を3次元化して利用しようという試み(いわゆる Pillared Clay)は、Barrerらの第四級アンモニウムイオンによる研究²⁵⁾から始まり、その後耐熱性向上への要求からアルミナ、ジルコニア架橋型を始めとする無機酸化物架橋型に発展している。特に金属酸化物による架橋型粘土についてはその合成はもとより、触媒活性の評価なども広く研究されており詳しい総説²⁶⁾、又最近の進歩に関しても解説²⁷⁾があるのでここでは省略する。

最近 Mortland らにより有機アンモニウムイオン型のモンモリロナイトによる有機分子の選択的な吸着に関する興味深い研究が行なわれた²⁸⁾。用いる有機アンモニウムの鎖長を変化させる事や層の電荷密

度を変化させること、又水分子を同時に吸着させることなどにより吸着の場として利用する空隙のサイズを変化させることにより高度に制御された空間を創製しようというものである。地下水中の微量の有害成分を除去する吸着質として利用できると報告されている。長鎖第四級アルキルアンモニウムイオン型のモンモリロナイトは層間が親油性になり種々の有機溶媒中でよく膨潤する事から“Organophilic Clay”としてゲル化剤など工業的にも用いられている層間化合物であるが²⁹⁾、そのマイクロな材料設計により、さらに高度な機能が付与できる可能性を示している。また J. K. Thomas らは Pillared Clay の懸濁液に関し

てもピレンや $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ をプローブとした光化学的な検討を行なっている³⁰⁾。

2.4 有機包接化合物のインターカレーション

クラウンエーテルはその孔のサイズから極めて選択的に種々の陽イオンを取り込み、安定な錯体を与える。Ruiz-Hitzky らは種々の単一イオン型モンモリロナイトへのクラウンエーテルのインターカレーションを行ない層間陽イオンとクラウンエーテルの種類により図7に示すような配向を提案している³¹⁾。また有機のホスト-ゲストの化学で広く用いられるシクロデキストリンのモンモリロナイトへのインターカレーションについても報告されている³²⁾。シクロデキストリンはその空隙内に陰イオンを取り込むことができ、この層間化合物ではアニオンを同時にモンモリロナイトの層間に導入することも可能となると報告された³³⁾(図8)。

2.5 粘土層間での炭素化

粘土有機高分子層間化合物についても多くの報告がある³⁴⁾。ポリマーの直接インターカレーションや、モノマーをインターカレートしついでこれを重合させその場で高分子層間化合物を合成する等の方法がとられている。この方法を用いて筆者らは層間に導入したアクリロニトリルを重合、炭素化し得ることを示した³⁵⁾。また、長鎖アルキルアンモニウムイオンでイオン交換したモンモリロナイトの層間でアク

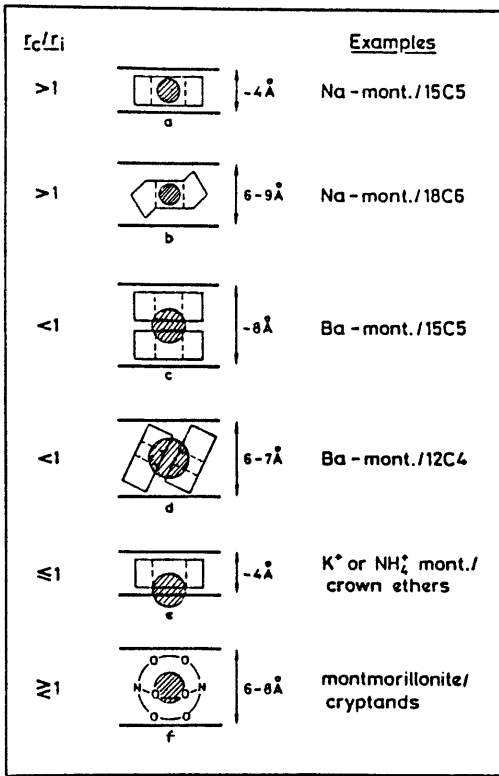


図7 モンモリロナイト層間における層間イオンとクラウンエーテル(クリプタンド)の配向モデル⁸¹⁾

リロニトリルを炭素化し、これを炭素源としてアルミノケイ酸塩の熱炭素還元によりファインセラミックス粉末の合成を行なった⁸⁶⁾。この系は酸化物層と有機層が分子レベルで積層した構造であることが特徴である(図9)。この層間化合物を用いると酸化物の結晶化過程が大きく変化することがわかり粘土鉱物の高温相変化が層間のゲストによって妨げられていることがわかった。このような流れの中で最近アクリロニトリルを層間で炭素化することにより、通常のグラファイトよりも温和な条件で高度に配向したグラファイトが生成することが報告された⁸⁷⁾。アクリロニトリル以外にも通常は炭素化に不利な酢酸ビニルなどが層間では効率的に炭素化することが報告され⁸⁸⁾、層間での2次元の配向がこのグラファイト化に有効に寄与していると考えられている(図10)。

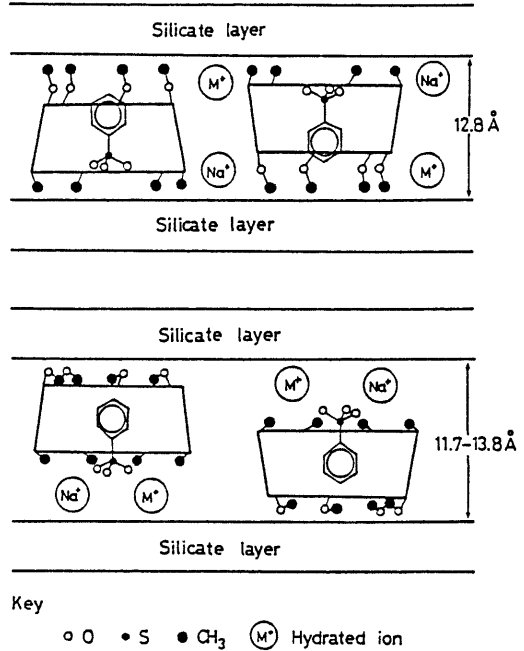


図8 モンモリロナイト層間でのシクロデキストリン、ベンゼンスルホン酸イオンの配列⁸³⁾

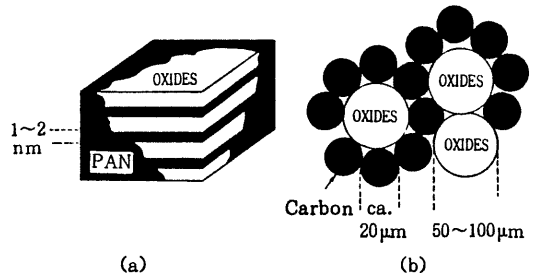


図9 (a)モンモリロナイトとポリアクリロニトリル(PAN)の積層状態 (b)従来法の炭素の混合状態

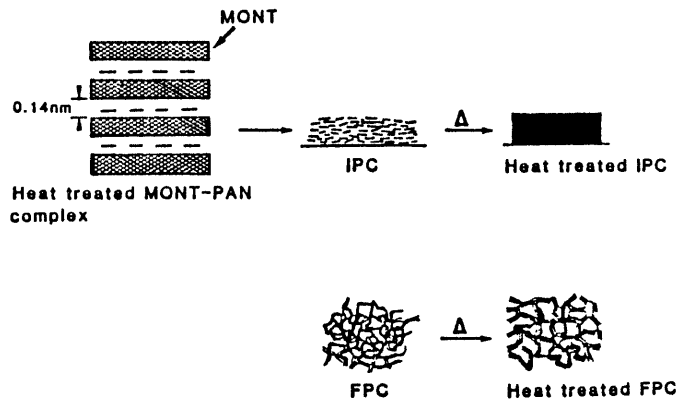


図10 モンモリロナイト層間での炭素化のモデル⁸⁷⁾

3. ホスト物質の拡張

[Ru(bpy)₃]²⁺ イオンの蛍光の鉄イオンによる消光などにみられるように、より純度の高いホストが特に光化学的な機能の検討には必要であり近年天然のモンモリロナイトに変わって、水熱合成ヘクトライト、合成サポナイトなどが利用されるようになってきている。しかしながらその結晶性などにまだ多くの課題を残しており、より優れたホストの出現が待たれる。

多くの研究はスメクタイトをホストに用いているが、カオリナイトも異なった空間を提供するホストとして興味深い。カオリナイトの場合、直接反応するゲストが限られているのが問題となっており、その層間化合物に関する研究は比較的少ないが、我々は直接インターカレート可能なゲストをインターカレートした「中間体」を利用することにより、ラクタム³⁹⁾、ピリジン⁴⁰⁾などのインターカレーションに成功した(図11)。またアクリロニトリル⁴¹⁾、アクリルアミド⁴²⁾などをゲストモノマーとして、ゲスト交換により層間に導入し、ついでこれらを重合することによりカオリナイト有機高分子層間化合物の合成も行なっている。新しいタイプの粘土-高分子複合体としてその特性にも興味もたれる。

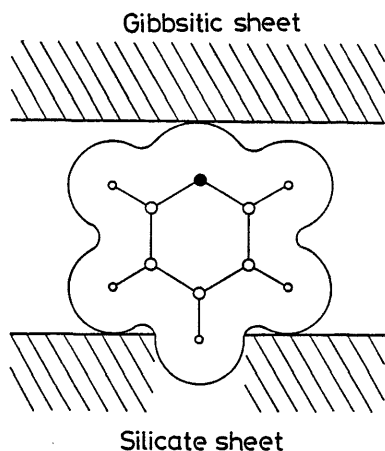


図11 カオリナイト-ピリジン層間化合物の推定構造⁴⁰⁾

4. 新しい合成法とキャラクターゼーション

4.1 キャラクターゼーション

最近原子レベルの分解能を持った AFM (原子間力顕微鏡) によるモンモリロナイトの表面観察に成功したという報告がなされた⁴³⁾。ゼオライトに関してはクリノプチロライトの表面の吸着イオン、分子

の様子も含めた報告が行なわれており⁴⁴⁾、粘土有機層間化合物の構造また反応評価にも大きく寄与するものと思われる。

4.2 合成法

合成に関してもカオリナイトへのゲストの導入に用いるゲスト交換法などに進歩がみられる。また最近我々は固体間反応というユニークな反応を層間化合物の新しい合成法として提案している⁴⁵⁾。これはゲストとホストを乳鉢中で混合するのみで層間化合物が得られるというもので、操作の容易さ、また通常の方法では得られない層間化合物が得られる可能性なども考えられる。

5. まとめ

以上層間化合物についてその二次元空間の利用という観点から最近の研究を紹介してきた。特に機能性有機分子の担体としてはアモルファスなマトリクスと違い、吸着サイトの特定や構造の評価が比較的容易である。特にスメクタイトはゼオライトのように骨格構造が固定されておらず層間が拡がり得るためポルフィリンなどの巨大分子をも容易に取り込むことが可能であること、又層間のゲスト種は二次元の集合体と見なせることなど、機能制御を考えると多くの長所を有している。しかしながら材料としてこの物質群をながめたとき多くの研究がその合成にとどまっておき、物性評価に踏み込んだ研究がまだ少ないように思われる。一つ一つの層間化合物を構造と物性との関連からさらに細かく検討し、その機能をより丁寧に修飾していくことが必要であろう。

参考文献

- 1) B. K. G. Theng, *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Adam Hilger, London (1974)
- 2) 例えば、加藤忠蔵, 黒田一幸, 層間化合物の開発と応用, CMC (1985)
山中昭司, 服部 信, 表面, **19**, 54(1981)
M. S. Whittingham, A. J. Jacobson eds. *Intercalation Chemistry*, Academic Press (1982)
山中昭司, 服部 信, 表面, **27**, 290(1989)
遠藤 忠, セラミックス, **19**, 114(1984)
木野村暢一, 熊田伸弘, ニューセラミックス, **3**, 29(1990)
- 3) A. Moreale, P. Cloos and C. Badot, *Clay Miner.*, **20**, 29 (1985)
- 4) M. Soma and Y. Soma, *Chem. Lett.*, **1988**, 405
- 5) 山岸皓彦, 表面, **20**, 175(1982)
A. Yamagishi, *J. Coord. Chem.*, **16**, 131 (1987)
山岸皓彦, 荒又明子, 表面, **24**, 442(1986)
- 6) V. Joshi and P. K. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 111, 5604 (1989)
- 7) T. Hikita, K. Tamaru, A. Yamagishi and T. Iwamoto, *Inorg. Chem.*, **28**, 2221 (1989)
 - 8) K. Takagi, H. Usami, H. Fukaya and Y. Sawaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1174
 - 9) 加藤忠蔵, 綱島 真, 高分子, **28**, 575 (1979)
 - 10) T. Endo, T. Sato and M. Shimada, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 799 (1986)
 - 11) R. Cohen and S. Yariv, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **80**, 1705 (1984)
 - 12) J. S. Yariv, A. Nasser and P. Bar-on, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1593 (1990)
 - 13) T. Nakamura and J. K. Thomas, *Langmuir*, **1**, 568 (1985)
P. Labbé and G. Reverdy, *Langmuir*, **4**, 419 (1988)
V. Kuykendall and J. K. Thomas, *Langmuir*, **6**, 1350 (1990)
J. K. Thomas, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 275 (1988)
 - 14) S. Abdo, P. Canesson, M. I. Cruz, J. J. Fripiat and H. Van Damme, *J. Phys. Chem.*, **85**, 797 (1981)
H. Nijs, J. J. Fripiat and H. Van Damme, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1279 (1983)
C. Detellier, G. Villemure, H. Kodama, A. G. Szabo and Bazan, *Appl. Clay. Sci.*, **2**, 241 (1987)
 - 15) S. Cady and T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **17**, 1501 (1978)
K. A. Carrado and R. E. Winans, *Chem. Mater.*, **2**, 328 (1990)
E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **2**, 627 (1990)
 - 16) N. Kambe and T. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 878 (1983)
 - 17) J. M. Adams and A. J. Gabbutt, *J. Incl. Phenom.*, **9**, 63 (1990)
 - 18) T. Seki, K. Ichimura, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2**, 147 (1989)
 - 19) H. Miyata, Y. Sugahara, K. Kuroda and C. Kato, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83**, 1851 (1987)
 - 20) 神野正文, 表面科学, **7**, 283 (1986)
 - 21) P. K. Ghosh and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5691 (1983)
 - 22) A. Fitch, *Clays Clay Miner.*, **38**, 391 (1990)
 - 23) H. Inoue and H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.*, **233**, 291 (1987)
 - 24) H. Van Damme, F. Obrecht and M. Letellier, *Nouv. J. Chim.*, **8**, 681 (1984)
A. S. McWhinnie, *Inorg. Chim. Acta*, **134**, 99 (1987)
 - 25) R. M. Barrer and D. M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1290 (1955)
 - 26) 菊地英一, 深田 功, 有機合成化学協会誌, **42**, 206 (1984)
 - 27) 山中昭司, 触媒, **32**, 9 (1990)
 - 28) S. A. Boyd, J. F. Lee and M. M. Mortland, *Nature (London)*, **333**, 345 (1988)
J. F. Lee, M. M. Mortland, C. T. Chiou and S. A. Boyd, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **85**, 2953 (1989)
J. F. Lee, M. M. Mortland, C. T. Chiou, D. E. Kile and S. A. Boyd, *Clays Clay Miner.*, **38**, 113 (1990)
 - 29) T. R. Jones, *Clay Miner.*, **18**, 399 (1983)
 - 30) V. Kuykendall and J. K. Thomas, *Langmuir*, **6**, 1346 (1990)
 - 31) E. Ruiz-Hitzky and B. Casal, *Nature (London)*, **276**, 596 (1978)
E. Ruiz-Hitzky and B. Casal, *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, ed. R. Setton, p. 179, Reidel (1986)
 - 32) T. Kijima, J. Tanaka, M. Goto and Y. Matsui, *Nature (London)*, **310**, 45 (1984); **316**, 280 (1985)
 - 33) T. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 765 (1987)
 - 34) B. K. G. Theng, *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, 1979
 - 35) C. Kato, K. Kuroda and K. Hasegawa, *Clay Miner.*, **14**, 13 (1979)
 - 36) Y. Sugahara, K. Kuroda and C. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-247 (1984)
Y. Sugahara, K. Sugimoto, K. Kuroda and C. Kato, *窯業協会誌*, **94**, 38 (1986)
 - 37) T. Kyotani, N. Sonobe and A. Tomita, *Nature (London)*, **331**, 331 (1988)
N. Sonobe, T. Kyotani, Y. Hishiyama, M. Shirashi and A. Tomita, *J. Phys. Chem.*, **92**, 7029 (1988)
 - 38) N. Sonobe, T. Kyotani and A. Tomita, *Carbon*, **28**, 483 (1990)
 - 39) Y. Sugahara, S. Kitano, S. Satokawa, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2607 (1986)
 - 40) Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Yoshioka, K. Kuroda and C. Kato, *Clays Clay Miner.*, **37**, 143 (1989)
 - 41) Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda and C. Kato, *Clays Clay Miner.*, **36**, 343 (1988)
 - 42) Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda and C. Kato, *Clays Clay Miner.*, **38**, 137 (1990)
 - 43) H. Hartman, G. Sposito, A. Young, S. Mannes, A. C. Gould and P. K. Hansma, *Clays Clay Miner.*, **38**, 337 (1990)
 - 44) A. L. Weisenhorn, J. E. MacDougall, S. A. C. Gould, S. D. Cox, W. S. Wise, J. Massie, P. Maivald, V. B. Elings, G. D. Stucky and P. K. Hansma, *Science*, **247**, 1330 (1990)
 - 45) M. Ogawa, K. Kuroda, C. Kato, *Chem. Lett.*, **1989**, 1654
M. Ogawa, T. Handa, K. Kuroda, C. Kato, *Chem. Lett.*, **1990**, 71