

【序論】層状化合物の層間空間を分子設計場として利用した研究が、触媒化学やエネルギー化学、光化学など様々な分野で数多くなされている。我々は、新しい2次元プロトン伝導体をつくることを目的とし、層状粘土鉱物であるフッ化四ケイ素雲母 (Fig. 1) の層間に長鎖アルキルアンモニウムをインターカレーションした層間化合物を合成し、これにプロトンが拡散するための欠陥としてアンモニウムと同じ炭素数の長鎖アルキルアミンを加えた化合物を調製した。日本化学会第83春季年会 (2003) において、この化合物がプロトン伝導度を示し、さらに、そのプロトン伝導度が相対湿度変化を示すことを報告したが (Fig. 2) [1]、その伝導機構や、層間水の影響はまだ不明である。そこで今回はそれらを明らかにする目的で、固体 NMR 及び IR 測定を行った。

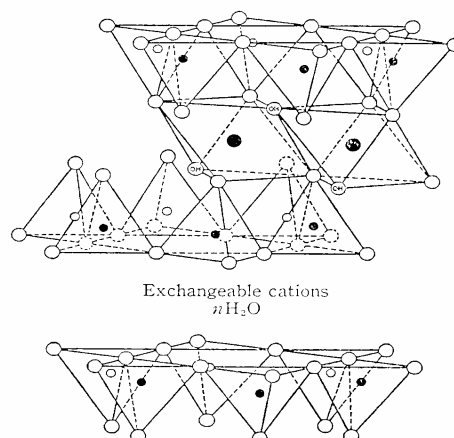


Fig. 1 The structure of tetrasilicicfluormica.

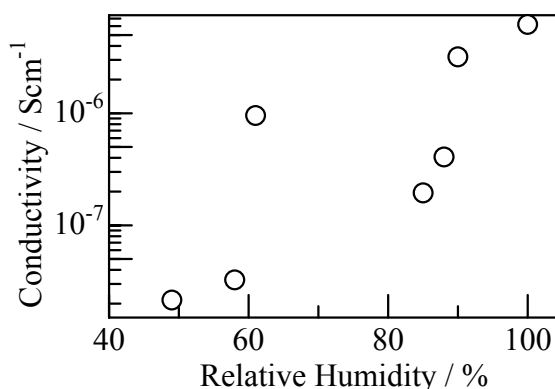


Fig. 2 An RH dependence of the electrical conductivity in dodecylamine-ammonium-tetrasilicicfluormica (MIX-MC).

【実験】フッ化四ケイ素雲母はコープケミカル社製の Na 型合成フッ化雲母を用いた。ドデシルアンモニウムイオンのインターカレーションはイオン交換法を用いて行い、ドデシルアンモニウム-フッ化四ケイ素雲母層間化合物 ($\text{NH}_3^+\text{-MC}$ と略す) の試料を得た。これにさらに、層間に含まれるドデシルアンモニウムイオンと等モルのドデシルアミンを固相反応によってインターカレーションし、ドデシルアミン-アンモニウム-フッ化四ケイ素雲母層間化合物 (MIX-MC) を得た。

構造評価は粉末 X 線回折及び ^{13}C CP/MAS NMR 測定により行った。 ^1H NMR 吸収線の二次モーメントの温度変化を測定することにより、層間におけるゲスト分子の運動状態を考察した。また、層間におけるゲスト分子の水素結合を調べる為に、IR 測定を行った。

【結果と考察】粉末X線回折測定の結果 (Fig. 3)、ドデシルアンモニウムとのイオン交換反応によって MC の基本面間隔が広がられていることから $\text{NH}_3^+\text{-MC}$ の生成を確認した。これとドデシルアミンとの固相反応により基本面間隔はさらに広がり、目的の物質 (MIX-MC) が形成されていることを確認した。また、 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルから得られた MIX-MC におけるゲスト種のアルキル鎖の化学シフトの値から *all-trans* 型のコンフォメーションを取っていることがわかった。

MIX-MC の IR スペクトルでは、N-H 伸縮振動によると思われる吸収が、 $\text{NH}_3^+\text{-MC}$ のバンドより 50 cm^{-1} 低波数シフトして現れた。これは $\text{N-H}\cdots\text{N}$ の水素結合形成によるものと予想され、この水素結合が層間に二次元のネットワークを形成してプロトン伝導に寄与していると期待される。

MIX-MC における ^1H NMR 吸収線の二次モーメント (M_2) の温度変化を Fig. 4 に示す。この結果、室温付近において M_2 はゲスト分子が分子長軸まわりの軸回転運動をしてい

る時の計算値 8.1 G^2 (図中破線で表示) と同程度の値を示した。このことからゲスト分子は室温付近までに既にアンモニウム基などの回転運動、アルキル鎖の軸回転運動は励起されているが、分子自体の拡散運動は観測されていない。これはインピーダンス測定の湿度変化から得られた伝導度の伝導種がプロトンである、という考察を支持する結果である。当日はこれらの結果とプロトン伝導度の温度変化をあわせて報告する。

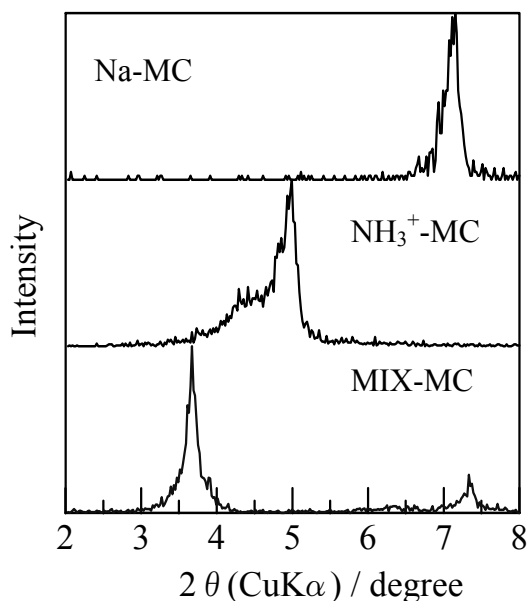


Fig. 3 XRD patterns observed in original Na-MC, $\text{NH}_3^+\text{-MC}$ and MIX-MC.

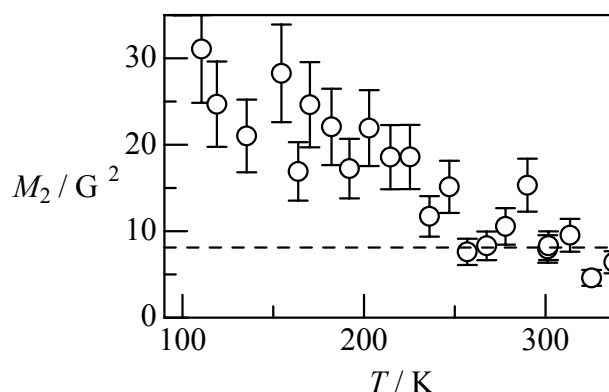


Fig. 4 A temperature dependence of ^1H NMR second moment of the absorption line observed in MIX-MC.