

【序】ある種の層状化合物は、その層間にさまざまな分子やイオンをインターカレートし層状化合物を形成することが知られている。そのような化合物は分子配列が制限されるために、分子単体では見られない新たな機能が現れる可能性がある。

VOPO₄は層状化合物を形成するホストのひとつであり、アルコールやアミン、カルボン酸などさまざまな有機分子をインターカレートすることができる。この水和物の結晶構造を図1に示す。この化合物は二分子のH₂Oをインターカレートしている。このH₂Oは他のH₂Oやホストとの水素結合により層間に束縛されている。また、芳香族アミンであるピリジンなどはバナジウムに直接配位している水と交換し、窒素でバナジウムに配位する。そこで今回は、水素結合できるカルボキシル基をもつ芳香族アミンの、イソニコチン酸とニコチン酸をゲスト分子にし、ゲスト分子の挙動を観測した。

【実験】VOPO₄・2H₂O(以下、水和物)はV₂O₅をH₃PO₄水溶液中で1～2日間還流して合成した。得られた生成物は粉末X線回折測定により確認した。また、各種層状化合物は水和物とゲスト分子を1:3の比で混ぜ、エタノール中でおよそ一週間攪拌して得た。生成物の確認は粉末X線回折測定により行なった。そして、各化合物についてDTA測定、固体NMR測定を行なった。

【結果】

○ 粉末X線回折測定

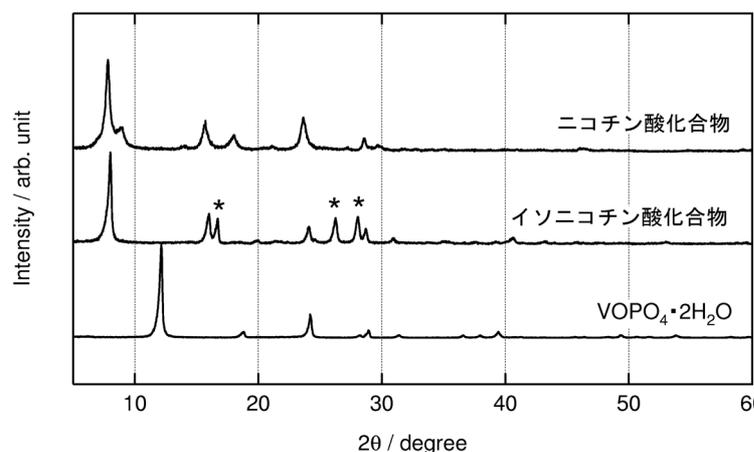


図2.各化合物の粉末XRDパターン

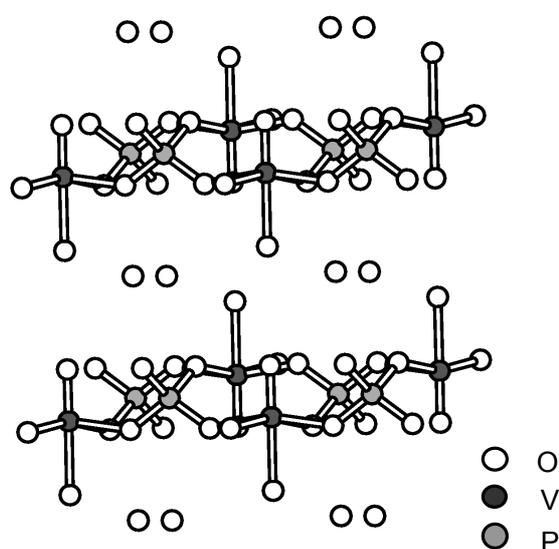


図1.VOPO₄・2H₂Oの結晶構造

合成した化合物の色は水和物については黄色、その他の二種類は緑色であった。また、どの化合物も粉末試料として得られた。図2に各化合物の粉末X線回折測定の結果を示す。水和物については報告にあるものと同じパターンが得られたことから、目的物の合成が確認できた。その他の化合物では水和物のピークはないが、イソニコチン酸化合物

ではイソニコチン酸結晶（星印）も見られた。X線回折の最も低角度側に現れているピークに注目すると、ゲスト分子の種類に応じて低角側にシフトしている。このピーク位置からc軸長を見積もったところ、ニコチン酸化合物とイソニコチン酸化合物ではそれぞれ 11.3 Å, 10.96 Å となり、どちらも水和物(7.4 Å)よりも広がっていた。このことから、より大きなゲスト分子がホストの層間にインターカレートしたと考えられる。また、ニコチン酸化合物ではこのピークは分裂している。元素分析の結果から、この化合物のホスト-ニコチン酸の比は 1:1 でなく、H₂O も存在していることが確認できている。つまり、この化合物は二種類の層を持ち、それぞれインターカレートの状態が異なっていると考えられる。

○ 固体 NMR 測定

粉末X線回折測定から層間化合物の合成が確認できたので、その層間分子の動的挙動を調べるために固体 NMR 測定を行なった。図 3 に水和物とニコチン酸化合物の室温における ¹H NMR スペクトルを示す。水和物では半値幅約 500Hz 程度の非常にシャープなスペクトルが得られた。この化合物中でプロトンを持つ分子は H₂O しか存在しない。つまり、室温で H₂O は NMR のタイムスケールよりも十分速い運動をしている。また、水和物には非等価な二種類の H₂O 分子が存在するが、回転や交換運動が速すぎるため、この温度では区別できない。

一方、ニコチン酸化合物は半値幅約 15kHz と 50kHz のブロードな成分と約 2.5kHz 程度のシャープな成分が存在する。そして、シャープな成分のピーク位置は水和物のピーク位置とほぼ一致している。先ほどの元素分析の結果からこの化合物にはゲスト分子としてニコチン酸と H₂O が存在することがわかっているので、シャープな成分は H₂O 分子を、ブロードな成分はそれぞれニコチン酸の環とカルボキシル基を示していると考えられる。ここで、水和物とニコチン酸化合物における H₂O スペクトルを比較すると、後者のほうがブロードである。つまり、H₂O はニコチン酸化合物のほうがより束縛された状態にいる。この化合物は水和物よりも層間は広がっているにもかかわらず、H₂O は運動のおこりにくい状態である。つまり、このゲスト分子の挙動には水素結合が影響していると考えられる。当日はイソニコチン酸化合物についても報告する。

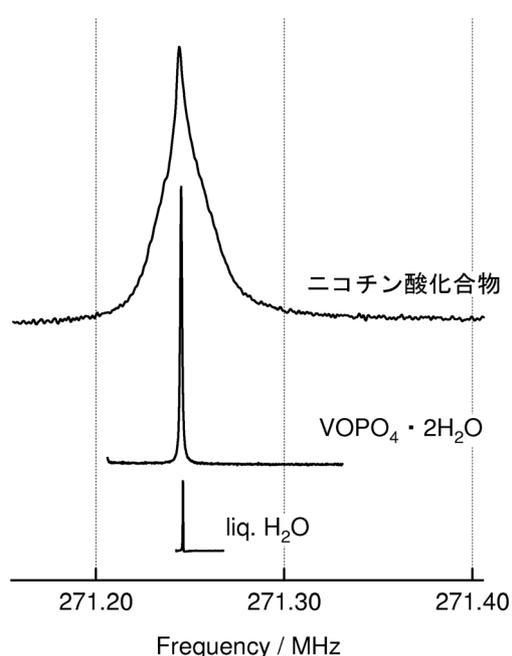


図3.各化合物の¹H NMRスペクトル