

層間化合物層間のアルキル鎖層の相転移

(広島大工) ○山中昭司・服部 信

アルキルアミン ($m-C_nH_{2n+1}NH_2$) はインターカレーションし得るゲスト分子の中で、最も反応性の高いものの一つであり、表1に示す種々の層状物質と層間化合物を形成することが知られている。アルキルアミンは中性分子としてインターカレーションするだけでなく、層間に交換性陽イオンを含む層状物質にはイオン交換によってアルキルアンモニウムイオン $m-C_nH_{2n+1}NH_3^+$ として層間にはいる。側鎖の長いアルキルアミンが層間にはいると、図1に示すように層間距離は数 10 Å にも拡大することがあるが、側鎖の長いアミンの方が短いものよりむしろ反応し易いという傾向があるように思われる。層間をもち上げ、大きい分子が層間にインターカレーションして行く原動力が何であるかは、化学者にとって興味をそそられる問題であるが、長いアルキル鎖が層間に配列することにより稼がれるファンデルワールス相互作用が原動力の一つに考えられている。

層間に配列したアルキル鎖の分子膜は図2に示すミセルや固体表面の累積膜、生体膜、高分子のラメラ構造などと類似点が多い。層間の分子膜は層間化合物の層間距離の測定から、その厚さを正確に求めることができるという利点があり、関連する膜の転移現象や構造の研究に適したモデル物質として、各分野の研究者の興味を集めている。ここでは最も多くの報告がなされているモンモリロナイトやバーミキュライトのような層状ケイ酸塩のアルキルアンモニウム複合体の相転移について概説し、リン酸ジルコニウム有機誘導体の研究結果と比較したい。

1. 層状ケイ酸塩層間のアルキル鎖の配列と相転移

モンモリロナイトやバーミキュライト層間の陽イオンをアルキルアンモニウムイオン ($m-C_nH_{2n+1}NH_3^+$) で交換した後、同一鎖長のアルキルアルコール ($m-C_nH_{2n+1}OH$)

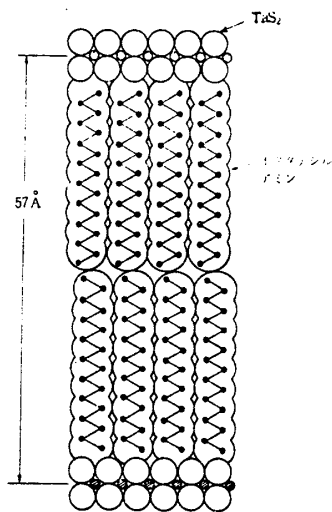


図1. オクタデシルアミン-TaS₂ 層間化合物の構造

表1. アルキルアミンと層間化合物をつくる物質

インターカレーション	イオン交換
カルコゲン化物	粘土鉱物
MX ₂	モンモリロナイト
MPX ₃	バーミキュライト
Ta ₂ S ₂ C	リン酸ジルコニウム
酸化物	Zr(HPO ₄) ₂ ·nH ₂ O
V ₂ O ₅	種々の酸素酸塩
オキシハロゲン化物	Na(UO ₂ PO ₄)·nH ₂ O
FeOCl	Na ₂ Ti ₃ O ₇
その他	KTiNbO ₅
Zn(OH) ₂	RbxMnxTi ₂ -xO ₄
Ni(CN) ₂	CaV ₆ O ₁₆ ·nH ₂ O ₁₂

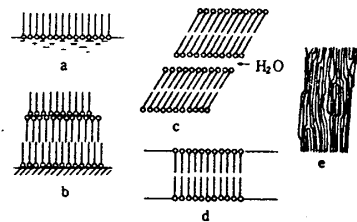


図2. アルキル鎖の配列

- a) 水面の単分子膜 b) 累積膜
c) ミセル d) 生体膜 e) 高分子カマラ

で膨潤させると、先に図1に示した構造と同様にアルキル鎖はケイ酸塩層に垂直配列し、二分子膜を形成する。Lagaly と Weiss はこのように二分子膜を含む複合体を加熱して層間距離の変化を測定した結果、図3に示すように層間距離は段階的に1.1 ~ 1.3 Åずつ減少することを見出した。各ステップでの層間距離の減少は、アルキル鎖中に図4に見られるゴーシュートランス-ゴーシュ (g7g) からなるキックと呼ばれる配位の数の増加することによって説明されている。図3のX線回折測定結果は、結晶中のどの層間にも同じ数のキックが含まれていることを示唆しており、キックは層間で独立に生成されるものではないと思われる。アルキル鎖は層間で密にパッキングされているため、一つのキックの発生(核発生に相当する)は層間で図5に矢印で示す方向に伝播し、どのアルキル鎖にも同じ数のキックを含むブロックを形成すると考えられている。アルキル鎖のパッキングのより高い層間化合物では、キックの発生は高温まで抑えられる。

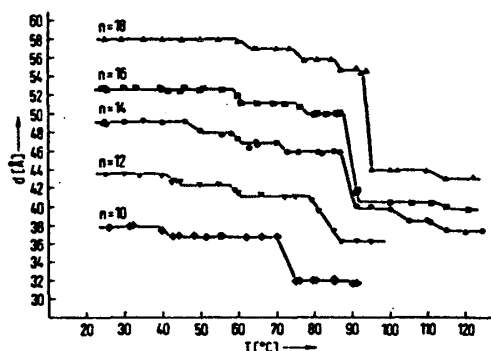


図3. アルキルアンモニウム-粘エーアルコール複合体の層間距離の変化

キックの生成はヒステリシスをともなうが可逆的であり、生成のエントルピーを測定することができ、層状ケイ酸塩の一種であるバイテライトの複合体について、0.7 ~ 0.8 kcal/mol の極めて低いキックの生成エントルピーが報告されている。

2. リン酸ジルコニウムのアルキルエステル誘導体の相転移

γ-リン酸ジルコニウムの $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ は層間にアルキルアミンを吸着してリン酸塩をつくるだけでなく、層状構造を構成するリン酸基自身がリン酸エステル基と交換され、リン酸ジルコニウムのアルキルエステル誘導体 $Zr(HPO_4)(n-C_nH_{2n+1}PO_4)$ をつくる。誘導体の層間距離は図6に示すようにアルキル鎖長に対して折れ曲りのある直線関係を示す。この直線の二つの勾配からアルキル鎖は図7に構造を示すように折れ曲つ

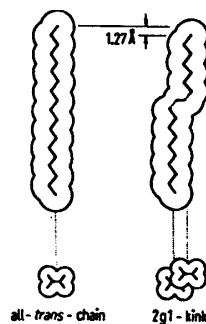


図4. キックの形成と鎖長の変化

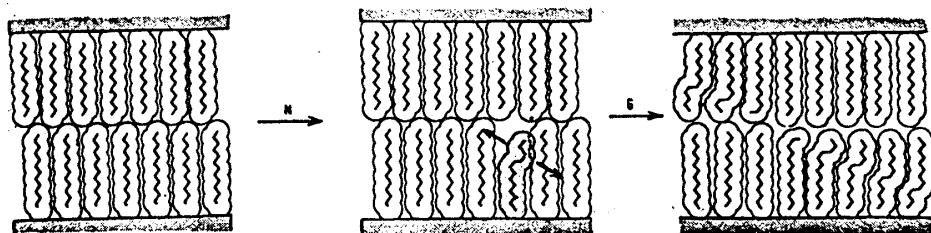


図5. キックの発生とキックブロックの形成

た二分子膜を形成することからわかる。アルキル鎖は長くなると途中から折れ曲り、ファンデルワールス相互作用を最大にするように、リン酸塩層に対して 34° の角度を持って傾く。この層間に同一鎖長のアルキルアルコールを吸着させると、層間距離は増大し、図6に合わせ示すように鎖長に対して一本の直線関係となる。これはエステル結合したアルキル鎖がアルコールのアルキル鎖とともにリン酸塩層に対して図8に示す垂直配列をとり、さらにファンデルワールス相互作用を大きくしようとするためと思われる。

図7に示した化合物も加熱すると相転移を示して層間距離が増大し、アルキル鎖長に依存するエンタルピー変化が走査熱量計で測定される。図9に転移温度および転移エントロピーとアルキル鎖長の関係を示す。単位鎖長当りの転移エントロピー変化 ΔS_{CH_2} は $1.32 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1} = 0.66 R$ (R は気体定数) であり、この値は $R \ln 2$ にほぼ対応している。このことはリン酸ジルコニウム誘導体中のアルキル鎖は、相転移により高温側で $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ 基が二種類の牙栖のサイトと占め得るような、無秩序配列した状態にあるものと解釈できる。アルキル鎖中ヒキソが自由に上下に動き回ることでできる状態に対応すると思われる。

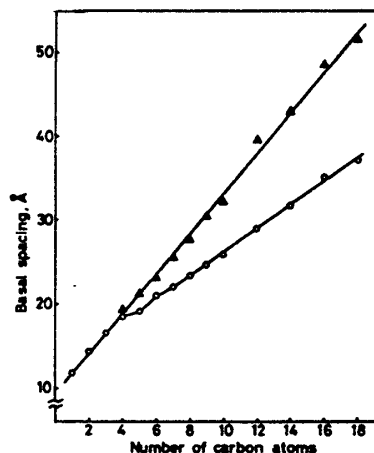


図6. リン酸ジルコニウムアルキルエステル誘導体の層間距離 (O) アルキルアルコール吸着前 (Δ) アルキルアルコール吸着後

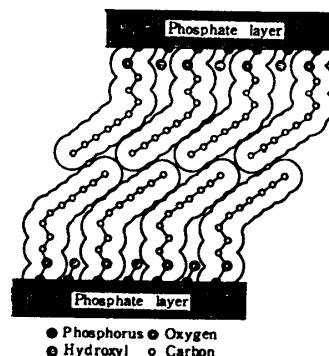


図7. リン酸ジルコニウムアルキルエステル誘導体の構造

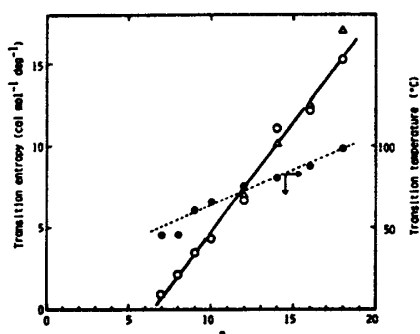


図9. Transition entropy and transition temperature vs. the number of carbon atoms (n). The values (O) and (Δ) were obtained from the peaks during heating and cooling scans, respectively.

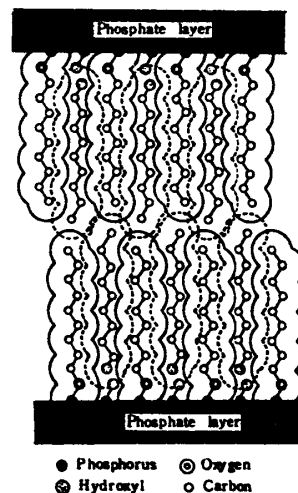


図8. アルコールで飽和した誘導体の構造