

# ナフタレン誘導体を層間にインターカレートした 亜鉛/アルミニウム層状複水酸化物の合成と物性

金 崎 英 二

徳島大学工学部化学応用工学科 770 徳島市南常三島町2-1

(1996年5月9日受付 ; 1996年8月12日受理)

## Synthesis and Characterization of Zn/Al Layered Double-Hydroxides with Interlayer Naphthalene Derivatives

Eiji KANEZAKI

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, The University of Tokushima  
2-1 Minamijosanjima, Tokushima 770

(Received May 9, 1996 ; Accepted August 12, 1996)

Naphthalene-2,6-, -1,5- and -2,7-disulfonates (abbreviated as N26DS, N15DS and N27DS, respectively, and collectively abbreviated as NijDS) are intercalated individually in the interlayer region of Zn and Al layered double-hydroxides (Zn/Al-LDH). The intercalated products are prepared by means of mixing one of the organic isomers and 500°C-calcined carbonate-intercalated Zn/Al-LDH under weak alkaline conditions. When N26DS or N15DS is used as an intercalated guest, two solid phases with basal spacings, 15 Å and 17 Å, abbreviated as 15 Å and 17 Å phases, respectively, are observed in powder X-ray diffraction (XRD) patterns. In contrast, only the 17 Å phase appears when N27DS is intercalated. The different basal spacings result from alternative orientations of NijDS ( $i,j = 26$  and 15) in the interlayer. The 15 Å phase appears exclusively in XRD patterns although the 17 Å phase is produced together with a by-product. NijDS ( $i,j = 15$  and 26) is more closely packed in the interlayer of the latter phase. The solid state chemistry has been investigated by using UV-visible diffuse reflection (DR) spectroscopy, differential thermal analysis/thermogravimetry (DTA/TG) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

### 1. 緒 言

ハイドロタルサイト (hydrotalcite ; 以下HTと略す) は陰イオン性粘土鉱物の一つであり、ブルサイト ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 類似のMg/Al複水酸化物層の層間に炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) がインターカレートした層状構造を持つ<sup>1)</sup>。この複水酸化物層間の陰イオン層は中間層 (interlayer) と呼ばれる。HTに類似した構造を持つハイドロタルサイト様層状化合物 (hydrotalcite-like layered compounds ; 以下HTLCと略す) はこれまでに多数合成され、いずれも、組成式  $[\text{M}_x\text{M}'_y(\text{OH})_{2(a+b)}]^{+z}$  で表される二価 (M) および三価 (M') の金属イオンを含み正に帯電した層状複水酸化物 (layered double hydroxides ; 以下M/M'-LDHと略す) 層と、組成式  $[\text{A}_{b-2a}\text{B}_2]^{-b}$  で表される一価 (A) あるいは二価 (B) イオンを含み負に帯電した中間層とで構

成される。MおよびM'が、各々ZnおよびAlであるZn/Al-LDH層は中間層に  $\text{CO}_3^{2-}$  等を含む場合に粉末ながら良好な結晶性を持つ固体が得られることが報告されている<sup>2-3)</sup>。従来、このHTLCの中間層には、 $\text{CO}_3^{2-}$  以外に塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ ) 等が安定に存在することが知られている。これらの無機陰イオンに代わって、有機脂肪酸陰イオンをインターカレートしたHTLCはこれまでに多くの合成例がある<sup>2)</sup>。近年、有機芳香族分子の陰イオンをインターカレートしたHTLCを合成する試みがなされている<sup>4-10)</sup>。芳香族分子と無機イオンとがナノメートルの間隔で規則的に並んだ層状構造を作ることにより可能な芳香族分子のπ軌道と金属イオンの軌道間の重なりに起因する新しい電子物性および界面物性を期待している。 $\text{CO}_3^{2-}$  等の無機陰イオンを中間層とするHTLCでは、層間距離

(interlayer distance) は陰イオンの種類に依存して少し変化するもののおおよそ0.76–0.78 nmであると報告されている。無機イオンに比べて大きな有機分子陰イオンを中間層としてインターカレートしたHTLCでは、無機イオンをインターカレートしたHTLCに比べて大きな層間距離を持つことが知られている。無機イオンをインターカレートしたHTLCの層間距離は、従来、中間層中の陰イオンの大きさそのものであると考えられてきた。しかし、無機イオンに比べて対称性の低い有機イオンの場合には、このことは必ずしも当てはまらないことが早くから指摘されている。すなわち、直鎖状脂肪酸イオンをインターカレートすると、層間距離は分子モデルから推測される中間層の有機分子の大きさよりも小さい場合が多い<sup>1)</sup>。このことは、中間層の脂肪酸陰イオンが、層の内部表面に対して分子長軸を傾けて存在するためと説明されている<sup>1)</sup>。

本研究では、二つのスルホ基 ( $\text{SO}_3^-$ ) を有するナフタレンの三つの構造異性体分子イオン (1,5-, 2,6- および 2,7-ナフタレンジスルホン酸イオン；各々N15DS, N26DSおよび27NDSと略し、*Nij*DSと総称する) を中間層の陰イオンとしてZn/Al-LDHの層間にインターカレートしたHTLCを合成したところ、同一の陰イオンをインターカレートした場合に、異なる層間距離値を持つ固相が別々に生成した。同一のイオンをインターカレートした場合に複数の層間距離を持つ固相の生成が観測されたのは、アンスラキノンジスルホン酸イオン<sup>10)</sup> および2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゼン-5-スルホン酸イオン<sup>9)</sup> 以来3例目である。

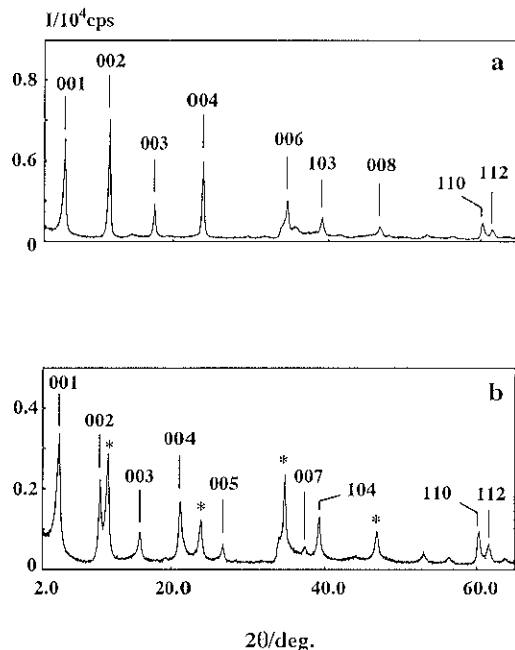
## 2. 実 験

試料合成の出発物質は  $\text{CO}_3^{2-}$  を中間層とする Zn/Al-LDH である (以下  $\text{CO}_3/\text{Zn/Al-LDH}$  と略す)。この白色固体は次の方法で合成した。ZnCl<sub>2</sub>水溶液とAlCl<sub>3</sub>水溶液とをZn:Al = 2:1 (原子比) で攪拌混合した金属塩水溶液を、2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液 ( $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}^{3+}] = 1.5$ ) 中に滴下し、2MのNaOH水溶液を用いて反応混合物のpHを11~12に調整し、数時間攪拌した後沈澱として得た。得られた固体は、ろ液中にCl<sup>-</sup>の存在が認められなくなるまで脱イオン水で洗浄し、その後80℃で乾燥した。こうして得た固体は、 $2\theta = 11.4^\circ$  ( $d = 0.78$  nm) に既に報告されている強い回折線を示す特徴的なX線回折像 (以下HT構造と略す) を与えた。化学分析によるこの固体の組成式は  $\text{ZnAl}_{0.50}(\text{OH})_{3.00}(\text{CO}_3)_{0.25} \cdot 0.61\text{H}_2\text{O}$  であった。この固体を電気炉中500℃で焼すると、既に報告されているように、か焼物のXRD像中には、出発物質のXRD像中に観測されたHT構造は観測されない<sup>1)</sup>。このか焼物を

脱イオン水中で水和させた固体のXRD像には、このHT構造が再び現れる。この現象を利用して、*Nij*DSをZn/Al-LDH層間にインターカレートした固体 (以下 *Nij*DS/Zn/Al-LDH と略す) を合成した。すなわち、このHT構造が再び現れる際にZn/Al-LDH層や中間層も再形成されるが、その際、水中に*Nij*DSを溶解させておくと、*Nij*DSがZn/Al-LDH層間にインターカレートすることで中間層を形成した固体が得られる。有機物の溶解に用いた水量は、N15DS/Zn/Al-LDHの15 Å相では1.0 dm<sup>3</sup>であるが、それ以外はすべて0.30 dm<sup>3</sup>である。有機塩水溶液にか焼物添加後、室温で20時間攪拌 (300 rpm) した。得られた*Nij*DS/Zn/Al-LDHは、3種類とも白色微粉末である。この固体を濾別した後、ろ液中にCl<sup>-</sup>が存在しないことを確認した後、80℃で乾燥したものを測定および分析に用いた。合成にはいずれも特級試薬をそのまま用いた。

固体試料を酸に溶解し、二種の金属イオンをカラムを用いて分離した後、EDTAによるキレート分析法により定量した<sup>11)</sup>。有機物の定量は通常元素分析法によった。塩化物イオンは電気化学的滴定法により定量したが、いずれの試料においてもその分析値は試料重量の0.1%以下であったので組成式中では省略した。これらの分析結果は、後述のように熱重量分析の結果と一致した。

X線回折像 (XRD) の測定にはRigaku/RINT1000を用い、X線源には、封入管球からのCuK $\alpha$ 1線 ( $\lambda = 0.154050$  nm) を用いた。K $\alpha$ 2による妨害は付属のソフトウェアを用いて除いた。X線光電子スペクトル (XPS) の測定には島津ESCA1200を用い、MgK $\alpha$ 線 ( $h\nu = 1253.6$  eV) をX線源として、1μPa以下の高真空中で測定した。Arイオンの一分間のスパッタにより強度が消滅する炭素原子の1s軌道からの光電子ピークのエネルギーを285.0 eVとして、他の光電子の結合エネルギーを計算した。紫外・可視域の拡散反射 (DR) スペクトルの測定には、反射球付き島津UV-3000分光光度計を、硫酸バリウム粉末 (Merck; DIN5033) を標準にして測定した<sup>12)</sup>。熱測定 (DTA/TG) にはRigaku TG8110を用い、窒素雰囲気下、室温から800℃まで、昇温速度10K/minで $\alpha$ -アルミナを標準にして測定した。以上の測定の詳細は既報を参照されたい<sup>5, 10, 12)</sup>。有機分子の大きさを求めるために半経験的分子軌道計算 (MOPAC/PM3) を行った<sup>13)</sup>。結合距離や結合角および二面角に関して各々の*Nij*DSの生成エンタルピーが最小になる分子構造での二つのSO<sub>3</sub><sup>-</sup>基中の酸素イオン間の距離 (O–O間隔) を求め、それを有機分子イオンの大きさとした。

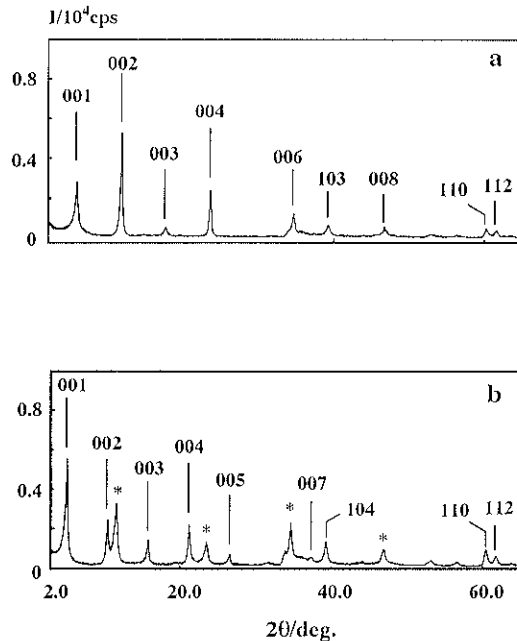


**Fig. 1** XRD patterns of N26DS-intercalated products: (a) the 15 Å phase with diffraction lines at  $2\theta = 5.740^\circ$  (001),  $11.58^\circ$  (002),  $17.44^\circ$  (003),  $23.36^\circ$  (004),  $34.54^\circ$  (006),  $39.16^\circ$  (103),  $46.74^\circ$  (008),  $60.20^\circ$  (110) and  $61.50^\circ$  (112); (b) the 17 Å phase with lines at  $2\theta = 5.18^\circ$  (001),  $10.50^\circ$  (002),  $15.72^\circ$  (003),  $21.12^\circ$  (004),  $26.42^\circ$  (005),  $37.32^\circ$  (007),  $39.24^\circ$  (104),  $60.22^\circ$  (110) and  $61.66^\circ$  (112); lines with asterisks are those of the host Zn/Al-HT without interlayer aromatic molecules.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 ナフタレンジスルホン酸イオンをインターカレートした Zn/Al-LDH の X 線回折像

Fig. 1 に N26DS/Zn/Al-LDH の XRD 像を示す。図中の指数付けでは、六方対称の単位格子 ( $a_0 = 0.306$  nm) を仮定した<sup>14)</sup>。指数付けによれば、図中の二つの XRD 像にはいずれも数本の (00*l*) 面からの回折が顕著に現れ、この固体は、*c* 軸に垂直方向に広がる発達した層構造を持つといえる。Fig. 1a 中、 $2\theta = 5.74^\circ$  に観測される (001) 面からの回折に続く数本の (00*l*) 面からの回折の間隔から得た格子定数は  $c_0 = 1.538$  nm であったので、この固体を 15 Å 相と呼ぶ。Fig. 1a 中に観測される主な回折線はすべてこの 15 Å 相によるものであり、この固体は結晶化学的な単一相である。この固体は、有機塩 (約 2.5 mmol) とか焼物中の Al との仕込モル比 (N26DS: Al) を 1:1 で合成したものである。一方、有機塩量を約 120 mmol に増し、この比を 5:1 にして得られた固体の XRD 像を Fig. 1b に示す。この XRD 像中にも  $2\theta = 5.18^\circ$  に顕著



**Fig. 2** XRD patterns of N15DS-intercalated products: (a) the 15 Å phase with diffraction lines at  $2\theta = 5.820^\circ$  (001),  $11.68^\circ$  (002),  $17.58^\circ$  (003),  $23.48^\circ$  (004),  $35.60^\circ$  (006),  $39.18^\circ$  (103),  $46.70^\circ$  (108),  $60.26^\circ$  (110) and  $61.72^\circ$  (112); (b) the 17 Å phase with lines at  $2\theta = 5.24^\circ$  (001),  $10.54^\circ$  (002),  $15.80^\circ$  (003),  $21.18^\circ$  (004),  $26.54^\circ$  (005),  $37.36^\circ$  (007),  $39.28^\circ$  (104),  $60.26^\circ$  (110) and  $61.62^\circ$  (112); lines with asterisks are the same as those in Fig. 1.

な (001) 面からの回折とそれに続く (00*l*) 面からの回折が観測され、*c* 軸に垂直方向に層面を持つ積層構造を有する 17 Å 相 ( $c_0 = 1.705$  nm) の回折が観測されるが、それ以外に図中星印を付けたもう一つのシークエンスが観測された。このシークエンスは出発物質  $\text{CO}_3/\text{Zn/Al/LDH}$  に帰属する回折線である。か焼物の XRD 像には、出発物質の回折線は観測されないことから、Fig. 1b 中に観測される出発物質は、17 Å 相が生成した際に、同時に生成した炭酸イオンを層間を含む副生成物であると考えられる。これまでのところ、有機塩とか焼物中の Al との仕込モル比を変える等して 17 Å 相を純粹に得ることは成功していない。以上のように、N26DS のインターカレーションでは、15 Å 相は単独に生成するが、17 Å 相は単独では生成せず、 $\text{CO}_3^-$  を中間層とする副生成物と共に生成することがわかった。

Fig. 2a および b には N15DS をインターカレートした固体に現れる各々 15 Å 相 ( $c_0 = 1.517$  nm) および 17 Å 相 ( $c_0 = 1.685$  nm) の XRD 像を示す。これら二つの XRD 像には Fig. 1 と同様に *c* 軸方向に重なる積層構造が観測さ

Table 1 Summary of results and synthetic conditions of *Nij*DS-intercalated products.

| <i>Nij</i> DS | $l_m^{(a)}$ /nm | $l_i^{(b)}$ /nm | $[NijDS/CO_3]^{(c)}$ | Zn : Al : <i>Nij</i> DS <sup>d</sup> | M/M'  | notes                |
|---------------|-----------------|-----------------|----------------------|--------------------------------------|-------|----------------------|
| N26DS         | 1.266           | 1.23            | 0.67                 | 4 : 2 : 5                            | Zn/Al | 17 Å phase this work |
|               |                 | 1.06            | 0.56                 | 4 : 2 : 1                            |       | 15 Å phase [5]       |
|               |                 | 1.21            | 0.56                 | 4 : 2 : 1                            | Zn/Al | 17 Å phase [5]       |
|               |                 | 1.04            | 0.39                 | 4 : 2 : 1                            |       | 15 Å phase this work |
| N15DS         | 1.205           | 1.03            | —                    | —                                    | Mg/Al | 15 Å phase [4]       |
|               |                 | 1.03            | —                    | —                                    | Zn/Al | 15 Å phase [9]       |
|               |                 | 1.04            | —                    | —                                    | Zn/Cr | 15 Å phase [9]       |
|               |                 | 1.08            | —                    | —                                    | Ca/Al | 15 Å phase [9]       |
| N27DS         | 1.208           | 1.17            | 0.26                 | 4 : 2 : 1                            | Zn/Al | 17 Å phase [5]       |

<sup>a)</sup> Molecular size: twice the anionic radius of oxygen (0.28 nm) plus the interatomic distance between two anionic groups of an aromatic dianion whose geometry is optimized in MO calculation.

<sup>b)</sup> Interlayer distance: the interplanar spacing  $d(001)$  obtained in XRD patterns minus the thickness of a layer (0.48 nm).

<sup>c)</sup> Molar ratio of intercalating *Nij*DS and  $CO_3^{2-}$  based on the chemical analysis of intercalated products with the composition of the layer  $[ZnAl_{0.50}(OH)_{3.00}]$  and with compositions of the interlayer are  $(CO_3)_{0.15}(N26DS)_{0.10}$ ,  $(CO_3)_{0.10}(N26DS)_{0.09}$ ,  $(CO_3)_{0.16}(N15DS)_{0.09}$ ,  $(CO_3)_{0.18}(N15DS)_{0.07}$  for the 17 Å phase and for the 15 Å phase of N26DS-intercalated products and of the N15DS-intercalated products and  $(CO_3)_{0.20}(N27DS)_{0.05}$  for the 17 Å phase of the N27DS-intercalated product; water and chloride are omitted.

<sup>d)</sup> Molar/atomic ratio in preparation.

れる。17 Å相中にはFig. 1bと同様に出発物質のシーケンスが観測された。Table 1に示すように、N15DSをインターカレートした固体では、17 Å相と15 Å相とはいずれも仕込比N15DS: Al = 1 : 1で合成したが、後者は前者の14倍の反応物を用いた時に生成した（例えばN15DSの仕込量は17 Å相では約2.5 mmolであるのに対し15 Å相では約35 mmol）。これら二つの固相は、N26DS/Zn/Al-LDHの二つの固相と同様に、大気中で約1か月間放置してもXRD像が変化しない安定相である。また、N15DS/Zn/Al-LDHの15 Å相は、いったんXRDを測定後、再度ろ液に戻して40日後に再度濾過、乾燥してXRDを測定しても、そのXRD像に変化はなかった。一方、N27DSをインターカレートした固体（有機塩仕込量約2.4 mmol）のXRD像には17 Å相のみが観測された（Table 1,  $c_0 = 1.654$  nm）。このように、中間層中の*Nij*DS分子内の $SO_3^-$ 基の相対位置により、得られる固相の格子定数 $c_0$ 値が2通り観測される場合とそうでない場合があることは興味深い事実であり、以下に更なる検討を加えた。

Table 1には半経験的分子軌道計算により求めた有機分子イオンの大きさを示す。得られた有機分子イオンの大きさ( $l_m$ )は、いずれの*Nij*DSにおいても17 Å相の層間距離( $c_0$ 値からZn/Al-LDH層一枚の厚みである0.48 nm)<sup>1)</sup>を差し引いた値； $l_i$ )にほぼ等しいということは注目す

べきである。このことは重要な知見を含んでいると考えるので、後に再度議論する。

### 3.2 拡散反射スペクトル, X線光電子スペクトルおよび熱分析

N26DS/Zn/Al-LDHの17 Å相のDRスペクトル (Fig. 3) 中には277 nmと314 nmに極大波長を持つ二つの吸収が観測され、それらは各々ナフタレン環の $B_{2u}(\pi, \pi^*)$ および $B_{3u}(\pi, \pi^*)$ への遷移による光吸収であると帰属した<sup>19)</sup>。この吸収帯は、すべての*Nij*DS/Zn/Al-LDHのスペクトル中に観測された。従って固体中の*Nij*DSは中間層中で分解等することなく安定に存在していると結論した。

N15DS/Zn/Al-LDHの15 Å相のXPSスペクトルをFig. 4に示す。図中には、この層状化合物を構成するZn, Al, C, SおよびO等の原子からの光電子ピークが観測される<sup>16)</sup>。中間層に存在する*Nij*DSは、LDH層中の過剰な正電荷を補償するために存在するのであるから、この陰イオンは複水酸化物層中の $Al^{3+}$ と静電的に引力を及ぼしあっていると考えられる。そこで、Alの2p電子の結合エネルギー( $E_b(Al/2p)$ )を比較した。中間層に $CO_3^{2-}$ を有する出発物質では $E_b(Al/2p) = 74.2 \pm 0.6$  eV (1 eV =  $1.602 \times 10^{-19}$  J)であった。この値は、八配位 $Al^{3+}$ の $E_b(Al/2p)$ の文献値とよく一致する<sup>17)</sup>。*Nij*DSをインターカレートした固体での値は以下の通りである；N26DS/Zn/Al-LDHの15 Å相および17 Å相では $74.9 \pm 0.6$

eVおよび $75.0 \pm 0.6$  eV, N15DS/Zn/Al-LDHの15 Å相および17 Å相では $74.6 \pm 0.7$  eVおよび $74.9 \pm 0.6$  eV, N27DS/Zn/Al-LDHでは $74.4 \pm 0.6$  eV。この結果からすると、 $E_s(\text{Al}/2p)$ は中間層中のNijDSの種類に依存しないばかりでなく、 $c_0$ 値にも依存せず、ほぼ一定の値をとることがわかった。結合エネルギーは、化合物を構成する原子の原子価状態を反映する値である<sup>16)</sup>。従って、

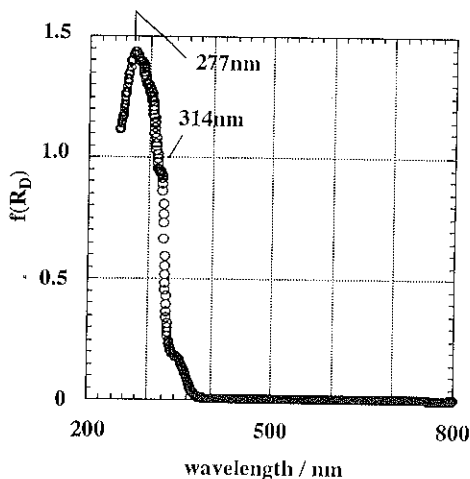


Fig. 3 DR spectrum of the 17 Å phase of N26DS/Zn/Al-LDH. The relative reflectance ( $R_D$ ) of the solid sample to that of  $\text{BaSO}_4$  is analyzed by using the Kubelka-Munk equation  $f(R_D) = (1 - R_D)^2 / (2R_D)$ .

$E_s(\text{Al}/2p)$ が、本研究で合成した層状化合物の中間層中の陰イオンの種類や $c_0$ 値によらず一定であることは、これら固体中で、八配位 $\text{Al}^{3+}$ の化学的な状態に差はないと結論できる。

Fig. 5にはN27DS/Zn/Al-LDHの17 Å相のDTA/TG熱分析曲線を示す。DTA曲線中には二つの吸熱ピーク（約195 °Cと約283 °C）および二つの発熱ピーク（約520 °Cと約570 °C）が観測される。既に報告されたN26DS/Zn/Al-LDHの15 Å相の熱分析によれば、185.3 °Cと308.4 °Cに観測された二つの吸熱ピークは $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CO}_2$ の脱離によると帰属され、486.8 °Cおよび564.7 °Cに観測された二つの発熱ピークは二つの異なるサイトに位置するN26DS陰イオンの熱分解によると帰属された<sup>3)</sup>。その結果と、Fig. 5中のDTA曲線との類似から、Fig. 5のDTA曲線中の四本のピークを以下のように帰属した。二つの吸熱ピークは水および $\text{CO}_2$ の脱離によるものである。約520 °Cおよび約570 °Cに観測された二つの発熱ピークは、①NijDSをインターカレートしない場合には観測されない②DTA曲線中520 °Cのピーク付近から高温側に試料の熱分解によると思われるノイズ状の揺れが観測される③TG曲線中430 °C付近から始まる緩やかな重量減少と550 °C付近の大きな重量減少とが観測される等の結果から、二つの異なるサイトに位置するN27DSの熱分解によるものであると考えられるが、急激な質量変化を伴わない約520 °Cのピークが構造変化に起因する可能性は完全には否定できない。N26DSの場合と同様に

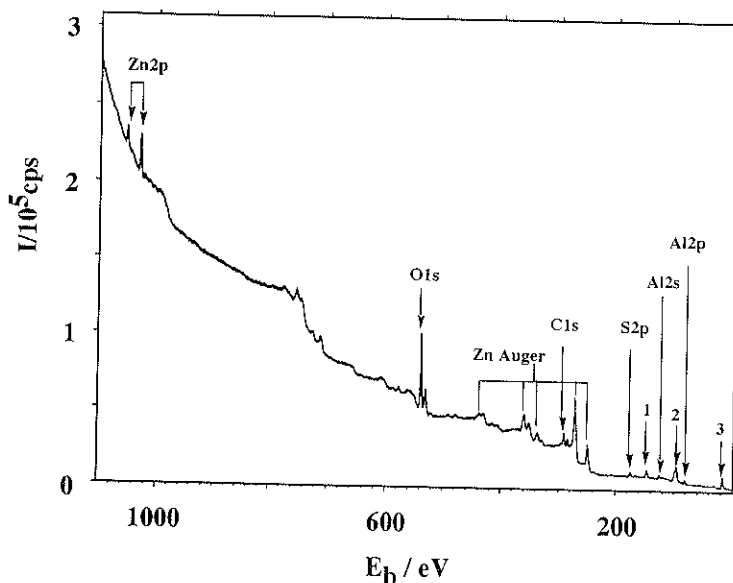


Fig. 4 A wide scan XPS spectrum of the N26DS-intercalated product with peak assignment indicated by arrows. 1, Zn 3s; 2, Zn 3p and 3, Zn 3d.

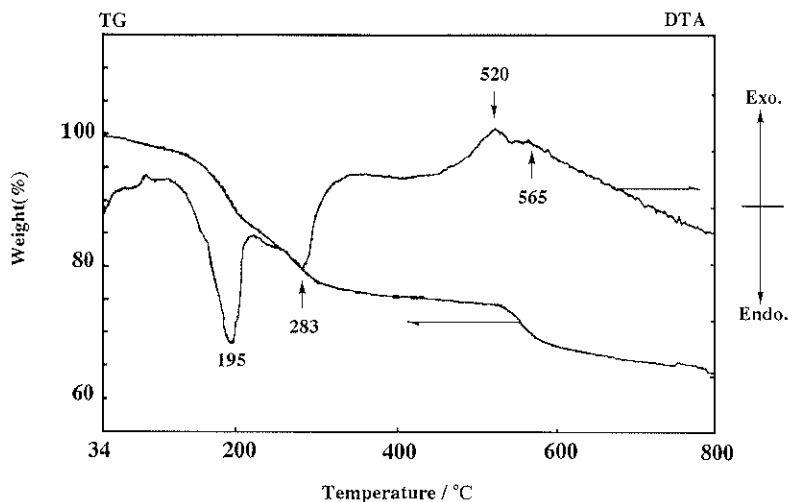


Fig. 5 DTA/TG analysis of the N27DS-intercalated product. Temperature values are also included for major peaks which are indicated by arrows.

N27DSにおいても、有機物の複数の吸着サイトが熱的に観測されたのは興味深い。TG曲線によれば、Fig. 5中の全温度範囲における試料の重量減少は35.8%であった。この値は、Table 1に示すこの試料の組成式において、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ およびN27DSの含有量の和(36.0%)にほぼ一致した。本研究で合成したすべてのNi/DS/Zn/Al-LDHは、DTA曲線中の四本のピークの位置に若干の相違( $\pm 17^\circ\text{C}$ )はあるものの、いずれも類似した熱分析結果を与え、従って、 $c_0$ 値および層間の有機分子の種類は熱分析の結果に有意の相違を生じないことがわかった。

### 3.3 中間層中でのナフタレンジスルホン酸イオンの構造

Allmanによる初期の結晶学的研究によれば、LDH層は、中心の金属イオンを六個の水酸基( $\text{OH}^-$ )が配位する正八面体の単位構造が稜を共有して二次元の広がりを作っている<sup>14)</sup>。また、中間層中の $\text{CO}_3^{2-}$ はその分子面をLDH層の内部表面と平行にして存在するので、層間距離は $\text{O}^{2-}$ のイオン径にほぼ等しい。有機物を中間層に含む場合には、有機物イオンの方向はLDH層の内部表面に対して垂直であるとする報告<sup>4, 6, 7)</sup>もある。しかし、近年、分子モデルから推測した分子の大きさよりも層間距離が小さな例が多数報告され、それらにおいては、中間層の有機分子イオンは層の内部表面に対して傾いていると解釈されている<sup>5, 8~10)</sup>。

前述のように、Table 1中のいずれの17 Å相の層間距離( $l_c$ )も分子軌道計算により求めた各々の陰イオンのサイズ( $l_m$ )にほぼ一致する。また、中間層中のNi/DS中の $\text{SO}_3^-$ 基は、隣接する二層のZn/Al-LDH層中の各々一

個の $\text{Al}^{3+}$ とイオン結合をしていると考えられる。従って、17 Å相における $l_c$ と $l_m$ とが等しいということは、中間層のNi/DSは、その両端の $\text{SO}_3^-$ 基により、隣接した二層のZn/Al-LDH層に対して橋架け構造をとっているのみならず、これら二つの $\text{SO}_3^-$ 基中の酸素イオンを結ぶ線(O-Oライン)は、Zn/Al-LDH層に対してほぼ垂直であると考えられる。つまり、17 Å相においては、O-Oラインはc軸に平行であると結論できる。一方、15 Å相においては、Table 1に見られるように、 $l_c < l_m$ であるから、中間層の有機分子が、二層のZn/Al-LDH層に対して橋架け構造をとっているとしても、最早、O-OラインはZn/Al-LDH層に対して垂直ではなく、傾いた構造をとっていると考えられる。このように、N26DSおよびN15DSのZn/Al-LDH層間へのインターカレーションにより生じる17 Å相および15 Å相の異なる $c_0$ 値は、Zn/Al-LDH層間の距離が異なるために生成すると考えている。

N15DS/Zn/Al-LDHの15 Å相でのN15DSの模式図をFig. 6に示す。図中、N15DSが橋架けする二つの $\text{Al}^{3+}$ は、隣接する二層のLDH層中で互いに正対して位置するのでなく、層の内部表面に沿って $R = 0.60 \pm 0.09$  nm離れている。この値は、既に報告されているN26DS/Zn/Al-LDHの15 Å相における値 $R = 0.68 \pm 0.05$  nmとほぼ一致する<sup>9)</sup>。また、これらの値は、Mg/Al-LDH層中の二つの金属イオン間の距離 $R_0 = 0.312$  nm<sup>18)</sup>のほぼ二倍である。一方、17 Å相では、Ni/DSの種類にかかわらず、前述のように、O-Oラインは層に対して垂直であるから $R = 0$ である。Zn/Al-LDH層中における二つの金属イオン間距離 $R'$ には測定値がないが、もしそれがMg/Al-LDH層中で

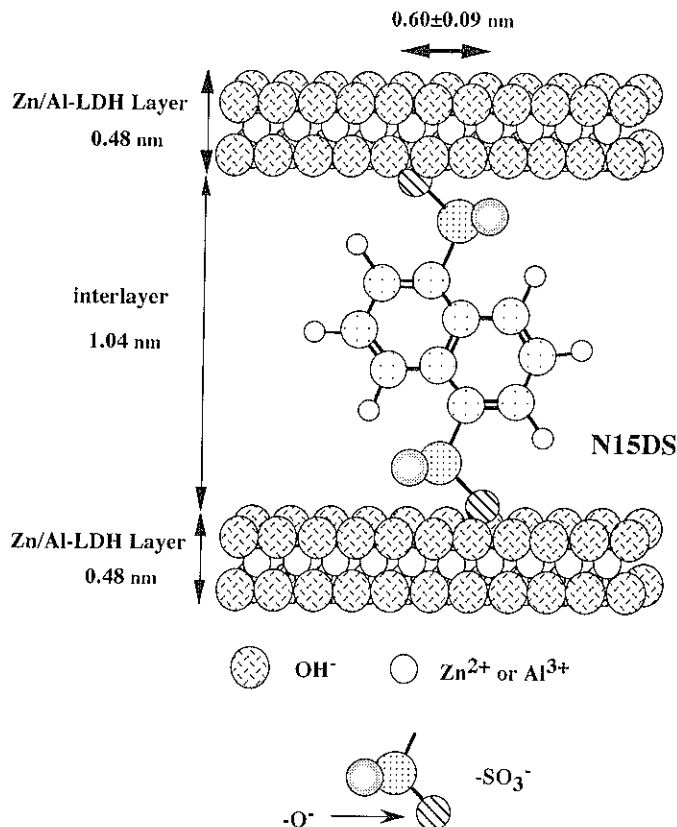


Fig. 6 A plausible orientation of the interlayer N15DS between two layers of Zn/Al-LDH in the 15 Å phase; other anions and water molecules are omitted.

の $R_0$ と等しいと仮定するならば、NijDSの種類を問わず、17 Å相では $R/R'_0 = 0$ であり、15 Å相では $R/R'_0 = 2$ である。このように、① $R/R'_0$ が簡単な整数であらわされること、② $R/R'_0 = 1$ および $R/R'_0 \geq 3$ である相がこれまでで合成されていないこと等は大変興味深い。

Table 1には中間層の組成を示す。本研究で合成した固体試料の中間層にはいずれもNijDSの外に $\text{CO}_3^{2-}$ が存在することがわかった。前述のように、 $\text{CO}_3^{2-}$ をインターカレートした固体の層間距離は約0.3 nmである<sup>1,2,14</sup>。この値は、NijDSを層間にインターカレートしたどの固体における層間距離よりも小さい。つまり、同じ中間層中にNijDSと $\text{CO}_3^{2-}$ とが共存していても、NijDSがあたかもつつかい棒 (pillar) のように働くので、XRD像中には $\text{CO}_3^{2-}$ の存在は示されない。これがN26DSおよびN15DSをインターカレートした固体の15 Å相での様子だと考えられる。一方、NijDSをインターカレートした三種の固体に共通に観測された17 Å相では、これとは対照的に、 $\text{CO}_3^{2-}$ のみをインターカレートした固体が別

に生じ、それがXRD像中に観測されたものと考えられる。Table 1中で、17 Å相と15 Å相の二つの固体が生成する場合、化学分析により得た17 Å相の中間層の分子比NijDS/ $\text{CO}_3$ は15 Å相の値よりも大きい。17 Å相として得られた固体が $\text{CO}_3^{2-}$ のみを中間層に含む固体との混合物であることを考慮すると、純粋な17 Å相においてはこの比の値はTable 1中の値より大きいと考えられる。従って、17 Å相における中間層中では15 Å相の中間層中に比べNijDSの充填密度が高いと考えられ、このことも前述の模式図 (Fig. 6) を支持する。N27DSをインターカレートした固体において何故17 Å相のみが生成するのかは不明である。

#### 4. 結 論

我々はこれまでにN26DS/Zn/Al-LDHでは15 Å相の生成を、また、N27DSZn/Al-LDHとN15DS/ZnAl-LDHでは17 Å相の生成を報告してきたが<sup>5, 10</sup>、本研究において、Drezdron<sup>9</sup>やMeynら<sup>9</sup>が見出したN15DSをインターカレ

ートした固体での 15 Å 相の存在が確認され、更に、N26DS をインターカレートした固体において新たに 17 Å 相の生成が観測された。このように同じ有機分子陰イオンを Zn/Al-LDH 層間にインターカレートしても、層の内部表面に対するその陰イオンの方向の違いにより層間距離に違いができ、その結果異なる XRD 像を与える固体が生成することがわかった。このことは中間層の陰イオンとして 9,10-アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸陰イオンを Mg/Al-LDH 層間にインターカレートした場合にも報告されている<sup>10)</sup>。中間層の有機分子陰イオンが、層の内部表面に対して複数の配向をとることの明確な理由は不明であるが、このことは、層間のポテンシャルが我々の予想以上に複雑であることを示すと推測される。また、同じ有機分子イオンを中間層に用いても、合成条件の制御により層間距離の異なる層状化合物が得られるのであるから、このことを利用したメソポア領域の可変な細孔径を持つ吸着剤の開発等の応用が期待される。

## 謝 辞

本研究の遂行に当たり、工業技術院四国工業技術研究所海洋資源開発部分離工学研究室長大井健太博士には XRD の測定に関して御指導戴いた。また、富田製薬株式会社技術部大久保彰博士には熱測定に関して大変お世話になった。この場を借りて御礼申し上げる。本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) よりの研究資金により遂行したものである。

## 文 献

1) F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari: *Catalysis Today* **11**,

- 173 (1991); A. Roy, C. Forano, K.E. Malki and J. Besse: "Expanded Clays and Other Microporous Solids", ed. by M.L. Occelli and H. Robson (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992) chap. 7.
- 2) S. Miyata: *Clays Clay Minerals* **23**, 369 (1975).
- 3) A. Bhattacharyya and D.B. Hall: *Inorg. Chem.* **31**, 3869 (1992).
- 4) M.A. Drezdson: *Inorg. Chem.* **27**, 4628 (1988).
- 5) E. Kanazaki, K. Kinugawa and Y. Ishikawa: *Chem. Phys. Lett.* **226**, 325 (1994).
- 6) K. Chibwe and W. Jones: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 926.
- 7) I. Y. Park, K. Kuroda and C. Kato: *Chem. Lett.* **1989**, 2057.
- 8) K.R. Franklin, E. Lee and C.C. Nunn: *J. Mater. Chem.* **5**, 565 (1995).
- 9) M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly: *Inorg. Chem.* **29**, 5201 (1990).
- 10) E. Kanazaki, M. Sugiyama and Y. Ishikawa: *J. Mater. Chem.* **5**, 1969 (1995).
- 11) JIS H1356-1972
- 12) E. Kanazaki, T. Sakamoto, A. Ookubo and K. Ooi: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 3583 (1992).
- 13) MOPAC ver. 5.00 (QCPE No.455), J.J.P. Stewart: *QCPE Bull.* **9**, 10 (1989); T. Hirano: *JCPE Newsletter* **1**, 36 (1989); revised as Ver. 5.01 by J. Toyota for Apple Macintosh.
- 14) R. Allman: *Acta Crystallogr. B* **24**, 972 (1968).
- 15) A. Streitwieser, Jr.: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" (Wiley, New York, 1961) chap. 8.
- 16) D. Briggs and M. P. Seah: "Practical Surface Analysis — Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" (John Wiley & Sons, New York, 1982).
- 17) W.T. Reichle, S.Y. Kang and D.S. Everhardt: *J. Catalysis* **101**, 352 (1986).
- 18) D.D. Elleman and D. Williams: *J. Chem. Phys.* **25**, 742 (1956).