



Title	種々の層間陽イオンを含むモンモリロナイトとベンゾニトリルとの複合体
Author(s)	綱島, 群; Tsunashima, Atsumu; 立木, 勝 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 87-94
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41525
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_87-94.pdf



種々の層間陽イオンを含むモンモリロナイトと ベンゾニトリルとの複合体

網島 群* 立木 勝**
小平 紘平* 松下 徹*

(昭和53年7月8日受理)

Complexes of Benzonitrile and Montmorillonites Saturated with Various Interlayer Cations

Atsumu TSUNASHIMA Masaru TACHIKI
Kohei KODAIRA Toru MATSUSHITA

(Received July 8, 1978)

Abstract

The benzonitrile complexes with montmorillonites containing various interlayer cations have been investigated to clarify the role of interlayer cations in the formation of clay-organic complexes.

The perturbation of CN stretching frequency of benzonitrile in complexes increases proportionately with polarizing power (charge/ionic radius²) of the interlayer cations. This indicates that montmorillonites saturated with more strongly polarizing cations form more stable complexes.

1. 緒 言

粘土鉱物は八面体配位群と四面体配位群よりなる層状構造をもっている。モンモリロナイトでは一つの八面体層と二つの四面体層が結合して9.4Åの厚さをもつアルミノ珪酸塩層を形成し、層間に交換性陽イオンと種々の量の水分子を含んでいる。しかも、層面の電荷が雲母に比べてかなり小さいので、各層間の構造は非常に開放的であり、これが有機化合物が珪酸塩層間に侵入することを容易にしている。

モンモリロナイトの有機複合体については、これまで、その生成機構、構造および物理化学的性質についてきわめて詳細に研究されてきた¹⁾。現在ではある粘土鉱物と有機化合物の組み合わせに対して与えられた条件下でどのような反応が起き、その結果としてどのような複合体が生ずるかについて、ある程度予測を行なえる段階までになっている。

モンモリロナイトと有機化合物との反応はアルコール、アセトンなどのような極性分子が双極子モーメントによって粘土鉱物と結合する場合と、アミンなどのような有機陽イオンがイオン交

* 応用化学科 第五講座

** 現在, 日東産業株式会社

換反応によって粘土鉱物と結合する場合の二つに大きく分けられる。極性有機分子との複合体形成には、無機層間陽イオンの種類が大きな影響を与える。

Yamanaka et al.²⁾はアクリルニトリルとモンモリロナイトの複合体について詳細な研究を行ない、アクリルニトリルがCN基で層間陽イオンに配位し、陽イオンの静電場によって分極された分子は、陽イオンの分極能の大きさに応じた安定性で、酸塩層間に保持されていることを明らかにしている。また、Serratos³⁾はベンゾニトリルとモンモリロナイトとの複合体を初めて作成し、珪酸塩層間におけるベンゾニトリルの配列および安定性について検討しているが、数種類の層間陽イオンを含むモンモリロナイトの複合体についてのみしか研究を行っていないため、この複合体における層間陽イオンの影響については十分明らかにしていない。

そこで、本研究では、10種類の陽イオン(Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})をそれぞれ含むモンモリロナイトとベンゾニトリルとの複合体を作成し、複合体におけるベンゾニトリルの含有量、複合体の層間距離、層間におけるベンゾニトリル分子の分極の程度などを測定し、層間陽イオンが粘土有機複合体の形成に果たす役割について検討した。

2. 実験方法

2.1 複合体の作成

用いたモンモリロナイトは米国ワイオミング産のベントナイトで、その陽イオン交換容量は91 meq/100 g モンモリロナイトであった。層間陽イオンをあらかじめNaで置換するために、1 NのNaCl(特級試薬)水溶液中にモンモリロナイトをよく攪拌し分散させ、24時間放置した。粒子が沈殿したら上澄液を取り去り、新しい1 N NaCl水溶液を加え、同じ操作を3回繰り返した後、遠心分離によりモンモリロナイトとNaCl水溶液を分離し、モンモリロナイトに蒸溜水を加えて洗浄した。10回洗浄した後、試料を透析膜に入れて蒸溜水に浸漬し、塩素イオンが完全なくなるまで、蒸溜水を取り変えて洗浄し、Na-モンモリロナイトを得た。他の九種類のイオンを含むモンモリロナイトは、Na-モンモリロナイトをそれぞれの塩化物(いずれも特級試薬)の1 N水溶液中に分散させ、上述のNa-モンモリロナイトの作成と同様な方法で作成した。以上の操作によって得られた10種類のモンモリロナイトの懸濁液をそれぞれプラスチック容器中で自然乾燥させ、モンモリロナイトフィルム(4~8 mg/cm²)を作成し、これらをP₂O₅の入ったデシケータ中で乾燥し、モンモリロナイト試料とした。

ベンゾニトリルとの複合体は、各種のイオンを含むモンモリロナイトフィルムをベンゾニトリル中に24時間放置して作成した。得られた複合体を30分間真空デシケータ(10⁻¹ mmHg)中に入れ、過剰のベンゾニトリルを取り除いた後、X線回折および赤外分光分析用試料とした。

2.2 X線回折

モンモリロナイトフィルムおよび複合体フィルムを試料板にセロテープで固定し粉末X線回折を行なった。装置としては東芝ディフラクトメーター(ADG-301)を用い、ターゲット: Cu, フィルター: Ni, 管電圧: 30 KVP, 管電流: 20 mA, スリット系: 1°-0.30 mm-1°, 時定数: 2秒, 走査速度: 2°および1°/min, チャート速度: 2 cm/minの条件で測定を行なった。

2.3 赤外分光分析

(1) 複合体の赤外吸収スペクトル 日立製作所製回折格子分光光度計(EPI-G 2形)により、400 cm⁻¹から4000 cm⁻¹の波数領域の赤外吸収スペクトルを測定した。測定の際、光源からの2本の光束のうちの試料側には複合体フィルムを取り付け、標準側にはなにも置かなかつた。また、

ベンズニトリルの CN 伸縮振動による 2250 cm^{-1} 付近の吸収については、拡大操作をして、正確な吸収波数を決定した。

(2) 複合体中におけるベンズニトリルの定量 複合体フィルムをアセトン中に浸し、アルミノ珪酸塩層間のベンズニトリル分子をアセトン分子で完全に置換した後、アセトン中に溶出したベンズニトリルを赤外分光分析により定量した。つまり、一定重量の複合体を 10 ml のアセトン中に 1 時間放置した後、溶出したベンズニトリルの量を、岩塩セルを使用して、 685 cm^{-1} および 760 cm^{-1} に現われるベンズニトリルの吸収の吸光度を測定することにより定量した。そのために、あらかじめ既知の量のベンズニトリルをアセトン 10 ml に稀釈して、その溶液の 685 cm^{-1} および 760 cm^{-1} の吸収の吸光度を測定して、検量線を作成した (Fig. 1)。検量線からわかるように、ベンズニトリルの含有量は濃度が小さい範囲では、吸光度とほぼ直線関係にあった。なお、複合体中のベンズニトリルがアセトンで完全に置換したことは、アセトンと反応させた後のフィルムの赤外吸収スペクトルにベンズニトリルによる吸収がまったく現われないことから確認した。

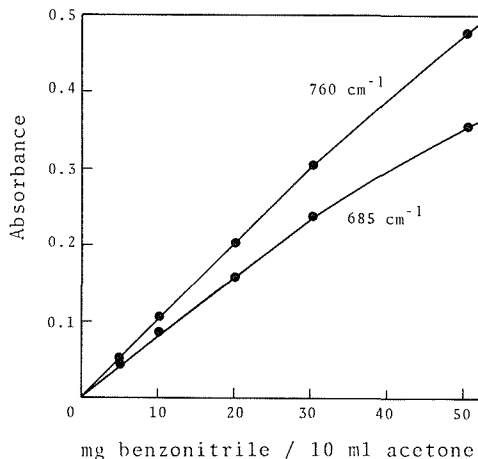


Fig. 1 Calibration curves for the determination of benzonitrile concentration in acetone by infrared absorption bands.

3. 結果および考察

3.1 複合体中のベンズニトリルの含有量

複合体に含まれるベンズニトリルの量を Table 1 に示す。Fig. 1 の検量線を使って、 685 cm^{-1} と 760 cm^{-1} の 2 つの吸収の吸光度から求めた値はほぼ一致したので、それらの値を平均して、100 g のモンモリロナイトに含まれるベンズニトリルの m mole 数を求めた。含有量は、層間陽イオンの種類により、かなりの差が認められるが、157 m mole から 214 m mole の範囲にあった。本実験に用いたモンモリロナイトの陽イオン交換容量が 91 meq/100 g モンモリロナイトであること

Table 1 Amounts of benzonitrile in complexes.

Interlayer cation	Weight of complex (mg)	Amount of benzonitrile (mg)			m mole/100g montmorillonite
		760 cm^{-1} band	685 cm^{-1} band	Average	
Na	203	32.0	30.5	31.3	177
K	354	50.5	50.0	50.3	161
NH ₄	72	10.0	10.0	10.0	157
Mg	272	43.0	42.5	42.8	181
Ca	165	26.5	26.0	26.3	184
Ba	76	12.0	11.7	11.9	180
Mn	206	31.7	30.3	31.0	172
Co	146	25.0	25.0	25.0	201
Ni	141	25.5	25.5	25.5	214
Cu	170	27.3	25.5	26.5	179

から、複合体中における層間陽イオンとベンズニトリル分子のおよその割合は、1価の陽イオン1個に対しては2分子のベンズニトリルが、2価の陽イオン1個あたり4分子のベンズニトリルが含まれていることがわかる。この結果は、2価の陽イオンを含むモンモリロナイトとベンズニトリルとの複合体に関しては、Serratosa³⁾の結果と一致している。

NH₄およびKを含むモンモリロナイトの複合体におけるベンズニトリルの含有量は他のイオンを含むものに比較して小さく、また、これらの複合体を真空デシケータ中に2~3時間放置すると、ベンズニトリルの含有量が20~30%減少することが認められた。これに対して、他の陽イオンが層間にある場合には、真空デシケータ中に長く放置してもベンズニトリルの含有量は変化しなかった。このことは、イオン半径の大きい1価の陽イオンはベンズニトリル分子を強く保持することが困難であり、複合体中におけるベンズニトリルの安定性には層間イオンが大きな影響を与えていることを示している。

3.2 モンモリロナイトおよび複合体の層間距離

種々の層間陽イオンを含むモンモリロナイトおよびそれらのベンズニトリル複合体の層間距離をTable 2に示す。代表的な粉末回折線図形をFigs. 2および3に示す。試料フィルムは(001)面をフィルム面と平行に配列した微細な板状結晶からなっているため、そのX線回折図形には底面反射のみが現われ、二次元回折線は認められなかった。

モンモリロナイトの層間距離は含まれる層間陽イオンの大きさと水の含有率の違いのためいろいろな値を示し、K、NH₄およびCoを含むものは不規則混合層からなっていた。

KおよびNH₄を除いた8種類の層間陽イオンを

Table 2 Basal spacings of montmorillonites and complexes.

Interlayer cation	Montmorillonite	Complex
Na	9.5 Å	15.0 Å
K	10*	12*
NH ₄	11*	12*
Mg	14.4	14.8
Ca	12.5	14.9
Ba	12.0	14.9
Mn	12.4	14.9
Co	14*	14.9
Ni	13.9	14.8
Cu	12.4	14.9

*Mixed layer

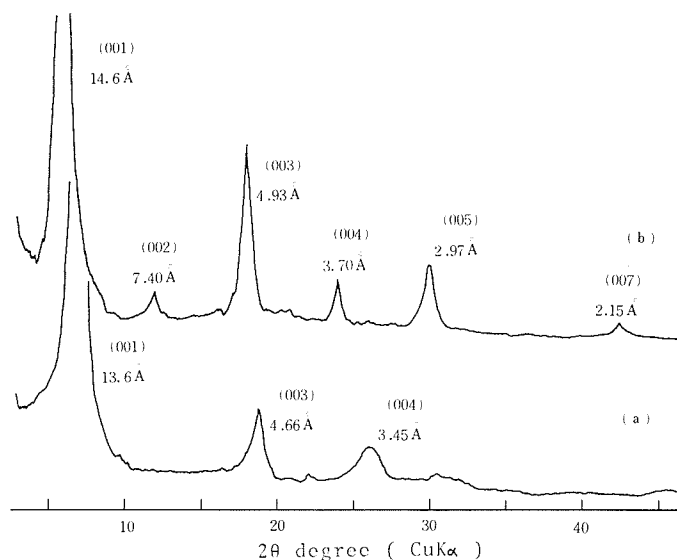


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ni-montmorillonite(a) and benzonitrile-Ni-montmorillonite complex(b).

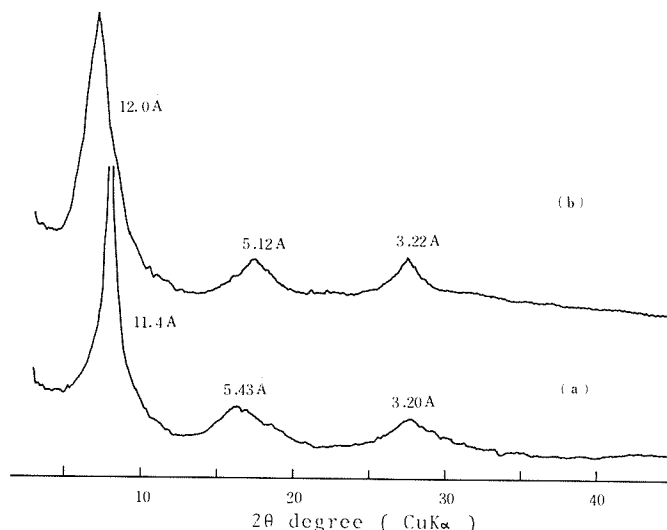


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of NH_4 -montmorillonite (a) and benzonitrile- NH_4 -montmorillonite complex (b).

含むものの複合体は陽イオンの種類にかかわらず $14.8 \sim 15.0 \text{ \AA}$ の層間距離を持つので、その層間距離から複合体中におけるベンズニトリル分子の配列を考えてみよう。ベンズニトリル分子の大きさを Fig. 4 に示す。ここで、ベンゼン環の C-C および C-H 結合距離をそれぞれ 1.40 \AA および 1.06 \AA 、珪酸塩層間におけるベンズニトリルの水素のファンデルワールス半径を 0.7 \AA とした。モンモリロナイト層格子の厚さを 9.4 \AA とすると、層間隔離距離は 5.5 \AA となる。したがって、ベンズニトリル分子はモンモリロナイト層間で、その分子対称軸をモンモリロナイトの (001) 面に平行になるように配列しており、さらに、分子面は (001) 面と約 15° の傾きを持っていると考えられる。

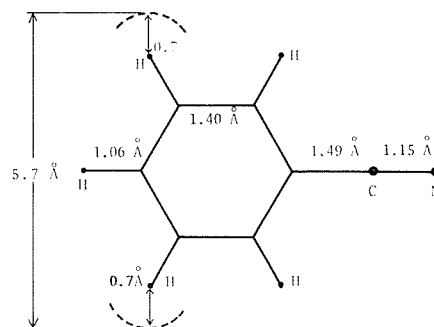


Fig. 4 Dimensions of benzonitrile molecule.

K および NH_4 を層間陽イオンとして含む複合体の場合、底面反射は整数系列をとらず一番低角度側に現われる回折線は 12 \AA と小さい値を示しているが、複合体の X 線回折図形とベンズニトリルの含有量から、これらの複合体は珪酸塩層のほぼ一層おきにベンズニトリル分子を含んだ複合体と考えられる。つまり、層間陽イオンを含んだ約 10 \AA の層とベンズニトリル複合体の約 15 \AA の層からなる約 25 \AA の層間距離をもつ複合体に近い構造を持つものと考えられる。

3.3 複合体の赤外吸収スペクトル

ベンズニトリル-モンモリロナイト複合体の 1200 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の波数領域における代表的な赤外吸収スペクトルを Fig. 5 に示す。このスペクトルには、モンモリロナイトによる 1630 cm^{-1} (δHOH), 3330 cm^{-1} (νOH) および 3630 cm^{-1} (νOH) の吸収帯と、ベンズニトリルによる 1290 cm^{-1} , 1443 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} および 2250 cm^{-1} 付近の吸収帯が認められた。 2250 cm^{-1} 付近の吸収は CN 伸縮振動に帰属される強い吸収で⁴⁾、複合体中の層間陽イオンの種類によって 2232 cm^{-1} から 2270 cm^{-1} の範囲で変化し、層間陽イオンとして Mg, Co, Ni および Cu を

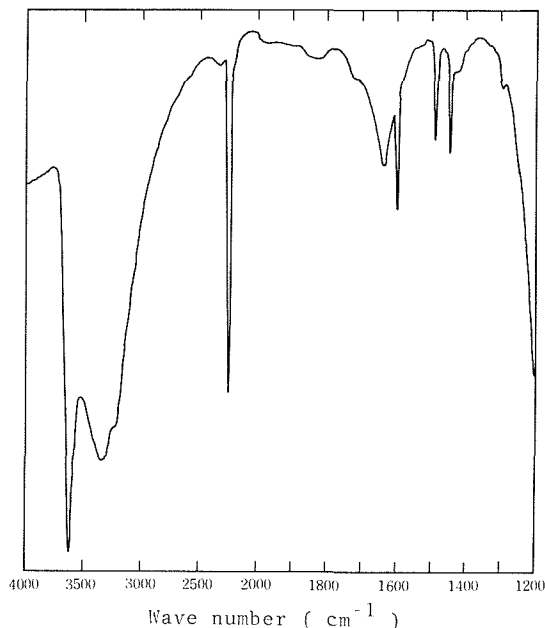


Fig. 5 Infrared spectrum in 4000-1200 cm^{-1} region of benzonitrile-montmorillonite complex.

Table 3 The polarizing power of interlayer cations and CN stretching frequency of benzonitrile in complexes.

Interlayer cation	Ionic radius (r, Å)	Charge (z)	Polarizing power (z/r^2)	CN frequency (cm^{-1})	
				Main band	Shoulder band
Na	0.95	+1	1.11	2240	—
K	1.33	+1	0.57	2232	—
NH_4	1.48	+1	0.46	2233	—
Mg	0.65	+2	4.73	2262	2236
Ca	0.99	+2	2.04	2242	—
Ba	1.35	+2	1.10	2236	—
Mn	0.80	+2	3.13	2250	—
Co	0.72	+2	3.86	2262	2247
Ni	0.70	+2	4.08	2267	2246
Cu	0.73	+2	3.75	2270	2244

含む複合体ではこの吸収と共に低波数側に肩状の吸収が認められた。また、複合体中のベンゾニトリルによる他の吸収は陽イオンの種類が異なっても変化しなかった。

各層間陽イオンに対する CN 伸縮振動の吸収波数を Table 3 に示す。この表から明らかのように、陽イオンの分極能が大きくなるにしたがって、CN 振動は高波数側にシフトした。ここで、イオンの分極能は(イオン電荷)/(イオン半径)²で与えられ、イオン半径としては Pauling⁵⁾および Shannon and Prewitt⁶⁾の値を用いた。イオンの分極能と CN 振動波数の間にはほぼ直線関係が認められ(Fig. 6)、ベンゾニトリル分子は CN 基で層間陽イオンに配位し、分極されたベンゾニトリルは、イオン-双極子の相互作用により、陽イオンの分極能の大きさに応じた安定度でモンモリロナイト層間に保持され、複合体を形成していると考えられる。

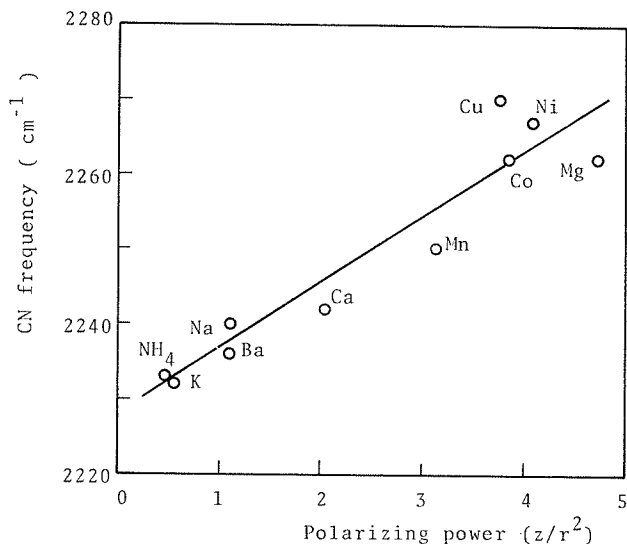


Fig. 6 Relation between polarizing power of inter-layer cations and CN frequency of benzonitrile in complexes.

Mg, Co, Ni および Cu イオンの場合に認められる 2240 cm^{-1} 付近の肩状吸収は陽イオンに直接配位している水分子と結合しているベンズニトリル分子によるもので、陽イオンから離れているため、分極される度合が小さくなっているものと考えられる。

4. ま と め

種々の陽イオン (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) をそれぞれ含むモンモリロナイトとベンズニトリルとの複合体を作成し、層間陽イオンがこの複合体の生成に果たす役割とその構造について検討した。

複合体におけるベンズニトリルの含有量から、1価の陽イオン1個に対して2分子、2価の陽イオン1個に対しては4分子のベンズニトリルがそれぞれ配位していることがわかった。分極能の大きい陽イオンが層間にある場合は、層間のベンズニトリルは安定であるが、K および NH_4 のように分極能の小さい陽イオンの場合には、減圧によりベンズニトリル分子を取り除くことができた。

複合体の赤外吸収スペクトルに現われる 2250 cm^{-1} 付近の強い吸収帯 (CN伸縮振動) は、層間陽イオンの種類により、その分極能の大きさに比例して $2232 \sim 2270 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲で低波数側から高波数側にシフトすることが認められた。したがって、ベンズニトリル分子のCN基が層間陽イオンに配位し、陽イオンの分極能の大きさに応じた安定度でモンモリロナイト層間に保持され、複合体を形成していると考えられる。

複合体の層間距離は陽イオンの種類にかかわらず $14.8 \sim 15.0 \text{ \AA}$ であった。したがって、ベンズニトリル分子はその分子対称軸をモンモリロナイトの(001)面に対して平行に、分子面を約 15 度傾けるように配列していると思われる。

参 考 文 献

- 1) Theng, B. K. G.: *The Chemistry of Clay-Organic Reaction*, (1974), Adam Hilger.
- 2) Yamanaka, S., Kanamaru, F., and Koizumi, M.: *J. Phys. Chem.*, **78** (1974), 1, p. 42.
- 3) Serratos, J. M.: *Amer. Mineral.*, **53** (1968), 7, p. 1244.
- 4) Green, J. H. S.: *Spectrochim. Acta*, **17** (1961), p. 607.
- 5) Pauling, L.: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. (1960), Cornell University Press.
- 6) Shannon, R. D. and Prewitt, C. T.: *Acta Crystal.*, **B25** (1969), p. 925.