

## 多層二分子膜を利用する無機化合物の組織化と次元・構造制御に関する研究

一ノ瀬, 泉

<https://doi.org/10.11501/3106977>

---

出版情報：九州大学, 1995, 博士（工学）, 論文博士  
バージョン：  
権利関係：

## 第6章 多核錯体の層状固定化(1)

## 6-1 序

これまで、キャストフィルム層間でのイオン交換法による金属錯体の規則配列とそれらの構造・反応制御について述べてきた。既に、カチオン性二分子膜層間に導入された銅ハライド錯体が原子レベルの配列秩序性を有し、著しいESRスペクトルの異方性を示すことを明らかにした。また前節では、カドミウムハライド錯体の配位構造や配列状態を二分子膜の表面構造を用いて制御することが可能であり、これらがCd-Sクラスターの形成に大きな影響を与えることを示した。本研究で用いた二本鎖型両親媒性化合物は、キャストフィルム状態での1分子あたりの分子占有面積が約 $70 \pm 30 \text{ \AA}^2$ と見積られ、層間の金属錯体の大きさと比較して著しく大きい<sup>1,2)</sup>。また、電荷の釣り合いから金属錯体の導入量が規制されているため、層間で形成される無機クラスターのサイズは二分子膜の表面電荷密度によりほぼ決定される。即ちイオン交換法は、金属錯体の規則配列、架橋ハライド錯体、超微粒子やクラスターの形成には好都合な手法であるが<sup>3,4)</sup>、一次元もしくは二次元に広がった無機材料を作成する手法としては充分とは言えない。

キャストフィルム層間で二次元に広がった無機層(無機超薄膜)を作成するために、既に多くの研究が行なわれてきた。実際、坂田らはメチルトリメトキシシランを含んだ二分子膜水溶液からキャストフィルムを作成し、これをアルカリ処理することで約 $20 \text{ \AA}$ の厚みのシロキサン超薄膜を作成している<sup>5)</sup>。堤らは、 $80 \text{ \AA}$ の酸化セリウム粒子を含む二分子膜キャストフィルムを $300^\circ\text{C}$ で数時間焼成することで、規則的に積み重なった金属酸化物の多層膜を作成している<sup>6)</sup>。また森口らはタングステンのポリオキソ酸とカチオン性二分子膜水溶液とを混合することで、これらの層状複合体を作成している<sup>7)</sup>。二分子膜水溶液からのco-cast法(第4章参照)は、キャストフィルム層間に様々な金属錯体を任意量導入できるため、無機超薄膜の作成には好都合な手法である。しかしながら、前述した研究例では、有機/無機界面の構造が曖昧なものが多く、二分子膜の多重層構造を単なる二次元の”仕切り”として利用しているに過ぎない。

無機超薄膜の作成に関する第二の手法として、フィルム層間に金属イオンを逐次導入する方法がある。君塚らは、イオン交換法を用いて $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンをキャストフィルム層間に導入し、これを $\text{Cu}^{2+}$ イオンで架橋することで二次元シアノ架橋クラスターを作成している<sup>8)</sup>。アラキジン酸カドミウムのLB膜中でのCdS微粒子の形成と層間への $\text{Cd}^{2+}$ イオンの導入を繰り返すことで半導体超薄膜を作成した例もある<sup>9)</sup>。金属錯体の逐次導入法は、先のco-cast法と比較してキャストフィルム本来の規則構造が保持される場合が多く、また複数種の金属錯体の組合せやそれらの導入順序を

選択することにより、様々な無機合成が可能であると考えられる。しかしながら、この方法は、フィルム層間での複数種の無機錯体の拡散制御が困難であり、現時点では、金属錯体から不溶性固体が形成される場合やそれ自身が高い架橋能を有する場合に限定されている。

本章ならびに次章では、無機超薄膜を作成する第三の手法として、事前に合成された構造が明確な多核金属錯体を直接二分子膜のキャストフィルム層間に導入することを検討した。近年の多核錯体研究の進歩には目ざましいものがあり、既に体系化されている遷移金属酸化物クラスター<sup>10-13)</sup>や金属カルコゲナイトクラスター<sup>14, 15)</sup>に加えて、様々な元素を含んだ複雑かつ多様な多核錯体が次々と見出されている<sup>16-19)</sup>。これらは、それ自身、有機合成や高分子の重合触媒として実用化されているだけでなく、多様な酸化状態や蛍光、クロミズム特性を利用した分子素子として、あるいは磁性や導電性を有する無機材料を作成するための分子性構築材料として多くの注目を集めている<sup>13)</sup>。

本章では、特に水溶液中で安定であり、構造に関する多くの分光学的知見が集積されている多核錯体に着目し、これらのキャストフィルム中での層状固定化を検討した。具体的には、アニオン性ポリ酸の一つであるデカバナジン酸([V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>)<sup>6-</sup>)もしくはカチオン性多核錯体であるCd(II)-チオール多核錯体([Cd<sub>10</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>16</sub>)<sup>4+</sup>)を用いた。本章で用いた膜化合物の構造を以下に示す。

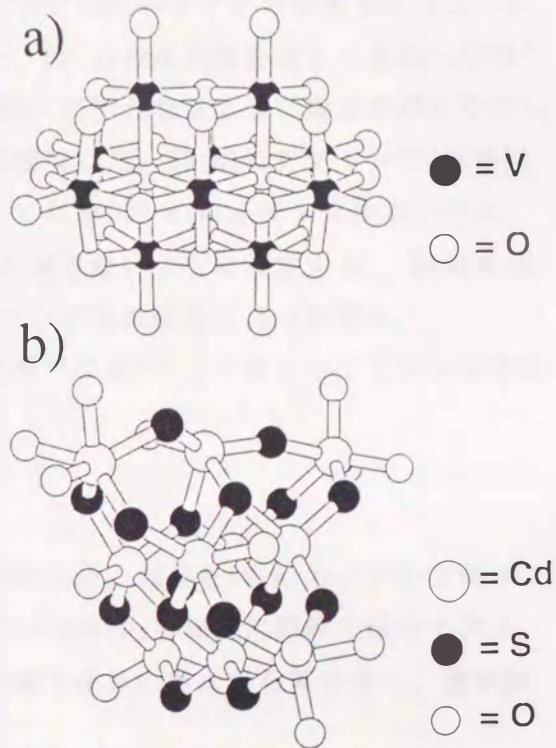
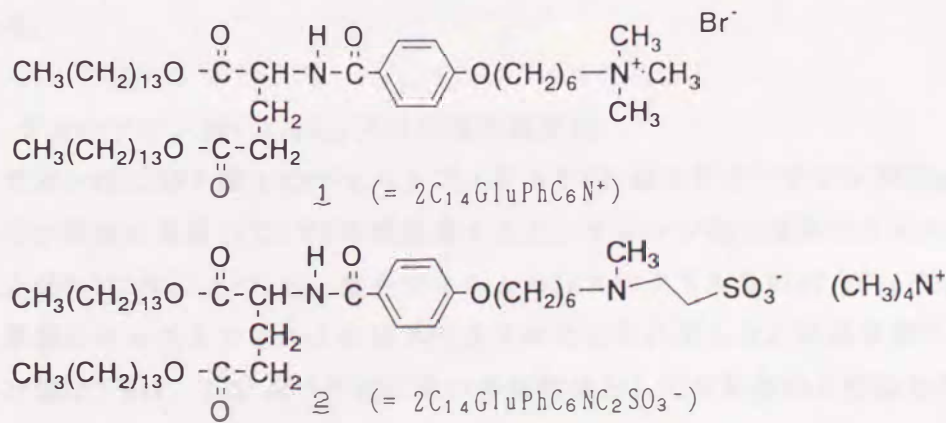


図6-1 本章で用いた多核錯体の構造  
(a) Na<sub>6</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub> · 18H<sub>2</sub>O、  
(b) [Cd<sub>10</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>16</sub>]<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>  
(炭素、水素原子は省略した)



## 6-2 多核錯体の合成

(1) デカバナジン酸ナトリウム ( $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) の合成<sup>20,21)</sup>

22.2 g の  $\text{NaVO}_3$  (MW: 121.93) と 2 倍モルの  $\text{NaOH}$  を 100 ml のイオン交換水に加え、均一溶液になるまで加熱攪拌した。この溶液に、50 ml の水酢酸を激しく攪拌しながら 15 分で滴下した (このとき反応溶液の温度が  $30 \sim 35^\circ\text{C}$  となるように適宜容器を冷却した)。 $25^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した後、生じた結晶を濾別した。50 ml のアセトンで 4 回洗浄した後、風乾させ、約 25 g の粗結晶を得た。これを 100 ml のイオン交換水に加え、約  $50^\circ\text{C}$  に加熱して結晶の大半を溶かし (加熱し過ぎないように注意する)、熱時濾過後、 $0^\circ\text{C}$  で 12 時間冷却して結晶化させた。オレンジ色の結晶 17.5 g を得た。

単結晶のみを単離したこと、収率や結晶形態が文献<sup>21)</sup> と一致したことから目的化合物が合成されたと判断した。

(2)  $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]4\text{ClO}_4$  の合成<sup>22)</sup>

3.6 g の 2-メルカプトエタノール、6.3 g の  $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を 50 ml のイオン交換水に溶かした。一方、20 ml のイオン交換水に 15 g の  $\text{NaClO}_4$  を加えた溶液を温めておき、これを先の溶液に加えて放置した。生じた沈澱を少量の熱水から再結晶し、無色結晶を得た。

## [元素分析結果]

	C %	H %	N %
実測値	13.50	3.08	0
計算値	13.59	3.12	--

(ただし  $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]4\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、MW: 2827.86 として)

元素分析 (C, H, N) 結果ならびに UV スペクトルの極大吸収波長や  $^{113}\text{Cd}$  MAS-NMR スペクトルの化学シフトが文献値<sup>23)</sup> と一致したことから目的化合物が合成されたと判断した。

6-3 デカバナジン酸 ( $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ) の層状固定化

カチオン性二分子膜 1 のキャストフィルムを 10 mM のデカバナジン酸 ( $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液に低温 ( $5^\circ\text{C}$ ) で 5 日間浸漬すると、オレンジ色の透明なフィルムが得られた。図 6-2 には、1- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  複合フィルムの IR スペクトルを  $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ならびに 1 単独のキャストフィルムの IR スペクトルとともに示した。結晶状態でのデカバナジン酸は、 $845, 955 \text{ cm}^{-1}$  付近にその多核錯体としての特徴的な吸収を示す。1-

$V_{10}O_{28}$  複合フィルムは、 $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$  と  $\perp$  単独のフィルムのIRスペクトルを重ね合わせたスペクトルを示し、本来の多核錯体構造を保持したままデカバナジン酸が導入されていると考えられる。即ち、キャストフィルム層間でも10個のオクタヘドラルの $VO_6$ 単位が稜を共有した $V_{10}O_{28}^{6-}$ 構造が保持されていると考えられる。

図6-3には、 $\perp$  単独のキャストフィルムと  $\perp$ - $V_{10}O_{28}$  複合フィルムの反射X線回折の結果を示した。 $\perp$  単独のフィルムは、66.2 Åの長周期構造に基づく回折ピークを14次まで示した。CPKモデルから見積られた  $\perp$  の分子長

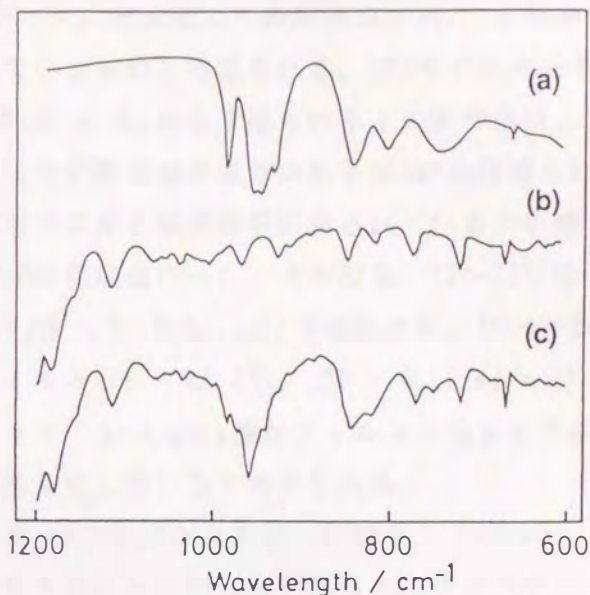


図6-2 IRスペクトル (a)  $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$  (b)  $\perp$  単独のキャストフィルム (c)  $\perp$ - $V_{10}O_{28}$  複合フィルム

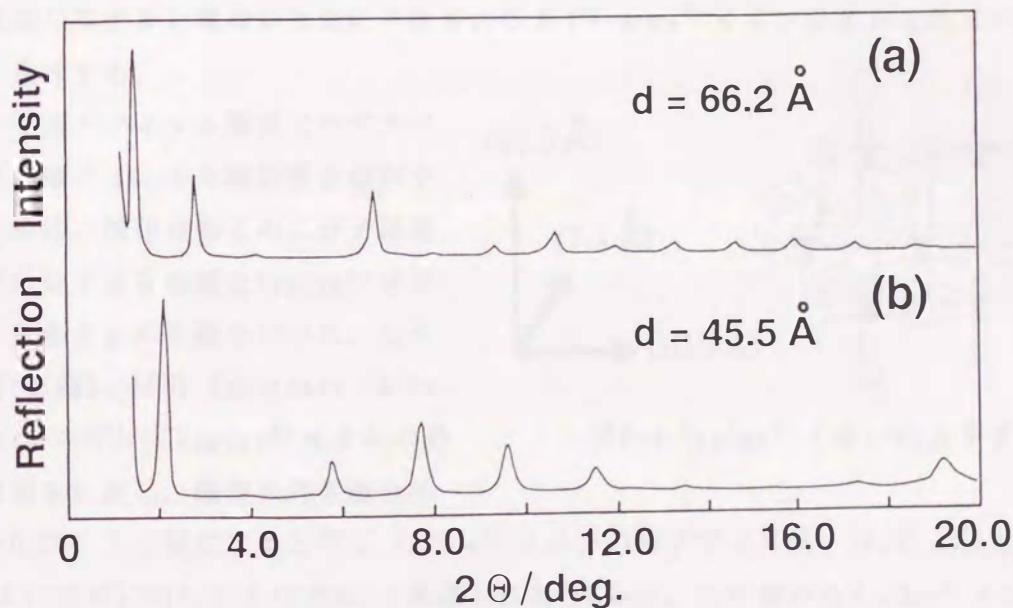


図6-3 キャストフィルムの反射X線回折

(a)  $\perp$  単独のキャストフィルム、(b)  $\perp$ - $V_{10}O_{28}$  複合フィルム

が約42 Åであることを考慮すると、 $\perp$  は二分子膜面の垂直方向から約30°傾いた配向をとっていると考えられる<sup>2)</sup>。 $\perp$ - $V_{10}O_{28}$  複合フィルムでは、45.5 Åの長周期構造に基づく回折ピークが10次まで観察され、浸漬前と比較して全く異なる回折パターンを示した。このことから、 $\perp$  単独のキャストフィルムの規則的な多重層構造を損なわずに層間にデカバナジン酸が導入されていることは明らかである<sup>24)</sup>。一方、

1- $V_{10}O_{28}$ 複合フィルムでは、1単独のフィルムと比較して長周期長が20.7 Å減少しており、膜分子が著しく傾いて配向しているものと考えられる。CPKモデルの分子長(約42 Å)ならびにX線回折での長周期(45.5 Å)から予想される1の配向角は、デカバナジン酸層の厚みを無視すると、二分子膜面の垂直方向から約60°と見積られる。このように著しく傾いた分子配向状態で二分子膜構造が形成されているかを確認するために、1- $V_{10}O_{28}$ 複合フィルムのDSC測定を行った。その結果、52~73°Cにゲル-液晶相転移に由来する吸熱ピーク( $\Delta H = 55.8$  kJ/mol)が確認され、ピークがブロード化しているものの、1単独のフィルム( $T_c = 68.2^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 55.7$  kJ/mol)と同様なエンタルピー変化を与えた。従って、1- $V_{10}O_{28}$ 複合フィルムの場合もアルキル鎖が密にパッキングした二分子膜構造を有していると考えられる。

複合フィルム中でのバナジウムの含有量をICP測定から見積った結果、1- $V_{10}O_{28}$ 複合フィルムが9.42 wt%の $V^{5+}$ イオンを有することが明らかとなった。デカバナジン酸イオン( $V_{10}O_{28}^{6-}$ )と膜分子1の分子量がそれぞれ958、764であることを考慮すると、先の値はデカバナジン酸イオンが1: $V_{10}O_{28}^{6-} = 6:1$ の組成比で導入されていることを示している(この組成での $V^{5+}$ イオンの含有量は9.19 wt%)。即ち、二分子膜表面のカチオン電荷が完全に中和されるまで $V_{10}O_{28}^{6-}$ イオンが導入されていることを意味する。

キャストフィルム層間でのデカバナジン酸イオンの充填状態を検討するために、膜化合物1の二分子膜層内での分子占有面積と $V_{10}O_{28}^{6-}$ イオンの大きさとの比較を行った。分子力場法(MM2, SONY Tektronix CAChe System)を用いて $V_{10}O_{28}^{6-}$ イオンの最適構造を計算し、酸素の共有結合半

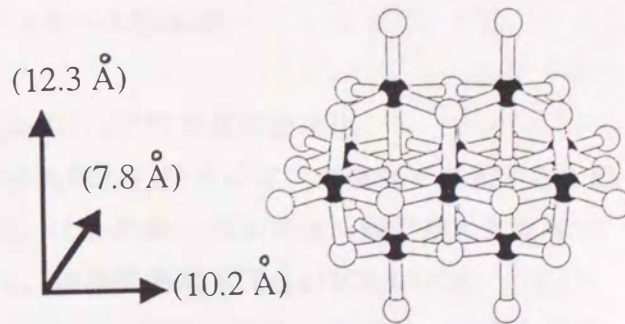


図6-4  $V_{10}O_{28}^{6-}$ イオンの分子サイズ

径を0.906 Åと仮定すると<sup>25)</sup>、 $V_{10}O_{28}^{6-}$ イオンの分子サイズは、10.2 Å(X方向)×7.8 Å(Y方向)×12.3 Å(Z方向)と見積られた(図6-4)。この値から $V_{10}O_{28}^{6-}$ イオンの分子断面積は $105 \pm 25$  Å<sup>2</sup>と計算された。一方、1- $V_{10}O_{28}$ 複合フィルム中での膜分子1の配向角は、X線回折の長周期(45.5 Å)から約60°と求められた。この値と直鎖状メチレンの分子断面積(40 Å<sup>2</sup>)から推定される膜分子1の二分子膜中での分子占有面積は $75 \pm 5$  Å<sup>2</sup>と計算できる。ICP測定から見積られた複合フィルム組成(1: $V_{10}O_{28}^{6-} = 6:1$ )は、3個の膜分子1の分子占有面積( $225 \pm 15$  Å<sup>2</sup>)に1個のデカバナジン酸イオン(断面積: $105 \pm 25$  Å<sup>2</sup>)が導入されていることを意味しており、デカバナジン酸イオンはキャストフィルム層間で格子状に存在していると考えられる。

図6-5には、1- $V_{10}O_{28}^{6-}$ 複合フィルムの構造を模式的に示した。反射X線回折測

定、IRスペクトル、ICP測定、DSC測定から、カチオン性二分子膜のキャストフィルム層間に $V_{10}O_{28}^{6-}$ イオンを規則的に導入できることが明らかとなった。この場合、デカバナジン酸イオンは、フィルム層間で本来の多核錯体構造を保持したまま格子状に存在し、二次元に広がった金属酸化物超薄膜が得られているわけではない。

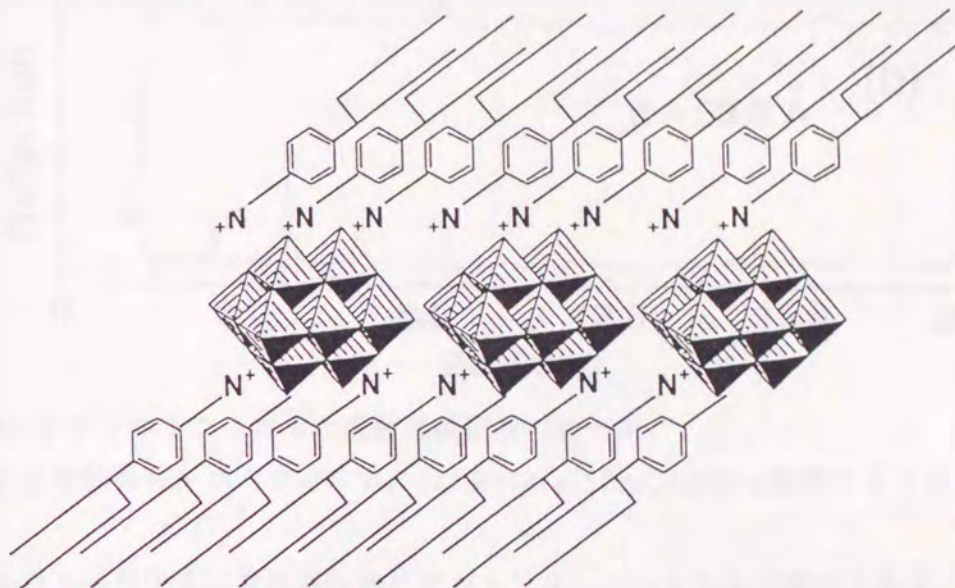


図6-5 1- $V_{10}O_{28}$ 複合フィルムの模式図

#### 6-4 デカカドミウム錯体( $[Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}]^{4+}$ )の層状固定化

カチオン性多核錯体である $[Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}]^{4+}$ をイオン交換法で導入するためには、アニオン性二分子膜が必要となる。このため、スルホン酸型親水部を有する化合物②のキャストフィルムを作成し、窒素雰囲気下 $[Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}]ClO_4$ 水溶液(10 mM)に5日間浸漬することで、②- $Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}$ 複合フィルムを作成した。キャストフィルム層間でのデカカドミウム錯体の導入は、 $^1H$ -NMRスペクトルならびにICP測定(Cd)から確認された。

ICP測定から、②- $Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}$ 複合フィルム中での $Cd^{2+}$ イオンの含有量は、15.2 wt%と見積られた。対イオンを除いた化合物②と $[Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}]^{4+}$ イオンの分子量がそれぞれ880、2374であることを考慮すると、この値は②: $[Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}]^{4+} = 5.7:1.0$ の組成比でデカカドミウム錯体が導入されたことを示している。一方、複合フィルムの $^1H$ -NMRスペクトル(250 MHz,  $CDCl_3$ )から、②の親水部のテトラメチルアンモニウムに基づく3.36 ppm(TMS)のピークが完全に消失し、新たに多核錯体に由来するピークが2.95、3.85 ppm付近に現れることが示された。従って、デカカドミウム錯体が親水部対カチオンとのイオン交換で導入されていることは明らかである。しかしながら、先のICP測定の結果は、二分子膜表面のアニオン電荷と $[Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}]^{4+}$ 錯体との電気的中性条件を満たしていない。このため②の親

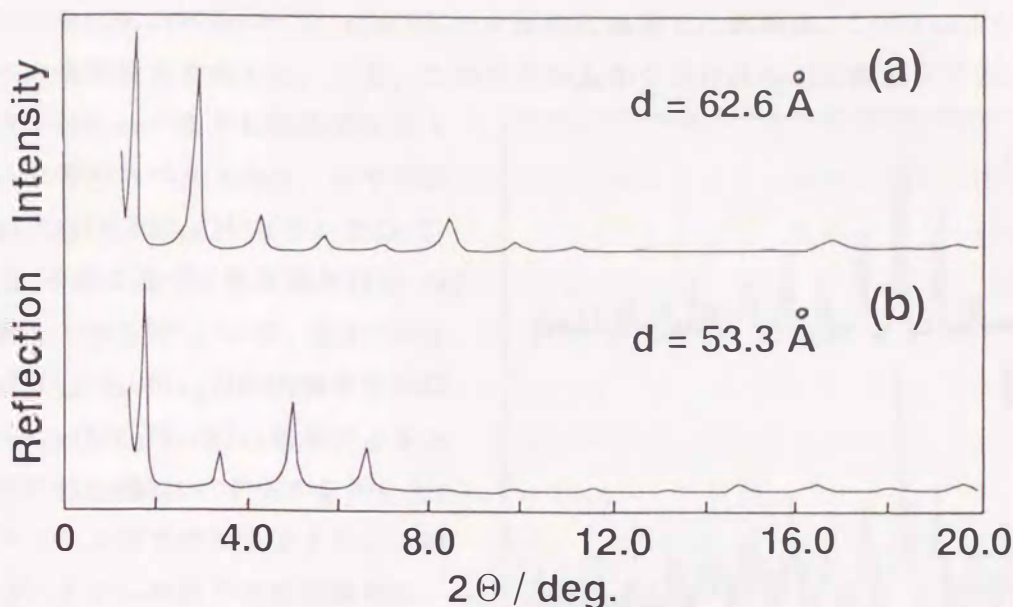


図6-6 キャストフィルムの反射X線回折パターン

(a)  $\text{Zn}$ 単独のキャストフィルム、(b)  $\text{Zn-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルム

水部のフリーなアミノ基は部分的にプロトン化しているものと考えられる。

図6-6には、 $\text{Zn}$ 単独のキャストフィルムと $\text{Zn-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルムの反射X線回折測定の結果を示した。 $\text{Zn}$ 単独のキャストフィルムは、62.6 Åの長周期構造に基づく回折ピークを14次まで示した。一方、 $\text{Zn-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルムでは、53.3 Åの長周期構造に基づく回折ピークが12次まで観察され、浸漬前と比較して長周期長が約9 Å減少した。いずれのフィルムも高次の回折ピークまで観察されており、秩序正しい多重層構造を有することが確認できる。即ち、デカバナジン酸が $\text{Zn}$ 単独のキャストフィルムの規則的な多重層構造を損なわずに導入されていることは明らかである。 $\text{Zn-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルムでは、多核錯体の導入にもかかわらず長周期長が減少しており、先の $1-\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ 複合フィルムと同様、膜分子が著しく傾いて配向しているものと考えられる。

$\text{Zn-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルム中での二分子膜構造を確認するために、DSC測定を行った。 $\text{Zn}$ 単独のフィルムは、64.2°C ( $\Delta H = 60.3 \text{ kJ/mol}$ )にゲル-液晶相転移に基づく吸熱ピークを有する。一方、多核錯体導入後のフィルムでは63.4°Cと67.8°Cに鋭い吸熱ピークが観察され、構成分子の秩序正しい配列構造が確認された。また、両ピークを合わせたエンタルピー変化量( $\Delta H$ )は56.4 kJ/molであった。このことから、 $\text{Zn-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルムの場合もアルキル鎖が密にパッキングした二分子膜構造を有していると結論できる。

$\text{Zn-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルム中での多核錯体の構造は、UVスペクトルならびに $^{113}\text{Cd}$  MAS-NMRスペクトルから確認された。石英基板上に作成した $\text{Zn}$ のキャスト



フィルムを $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]\text{4ClO}_4$ の水溶液に浸漬した試料は、260 nmにUVスペクトルの吸収極大を示した。一方、このフィルムをクロロホルムに溶解すると、吸収極大が256 nmへ僅かに短波長シフトした。後者のスペクトルは、水中での $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ イオンのLMCT遷移(S $\rightarrow$ Cd)に基づく吸収極大(256 nm)と一致している<sup>23)</sup>。一方、図6-7には $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]\text{4ClO}_4$ 錯体ならびに $\geq\text{-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルムの $^{113}\text{Cd}$  MAS-NMRスペクトルを示した。複合フィルム中でのデカカドミウム錯体の $\text{Cd}^{2+}$ イオンの回りの配位環境は、結晶中での $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]\text{4ClO}_4$ のそれと極めてよく一致している。UVスペクトル、 $^{113}\text{Cd}$  MAS-NMRスペクトルの結果から、デカカドミウム錯体が本来の多核錯体構造を保持したままキャストフィルム層間に導入されていることは明らかである。

膜分子 $\geq$ の二分子膜内での分子占有面積と $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ イオンの大きさを比較することで、キャストフィルム層間でのデカカドミウム錯体の充填状態を検討した。分子力場法(MM2)を用いて計算した $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ イオンの最適化構造を図6-8に示す。この多核錯体は直径15 Åのほぼ球状の構造を有しており、この値から多核錯体の分子断面積は約180 Å<sup>2</sup>と見積られた。一方、X線回折の長周期(53.3 Å)から推定される両親媒性化合物 $\geq$ の分子占有面

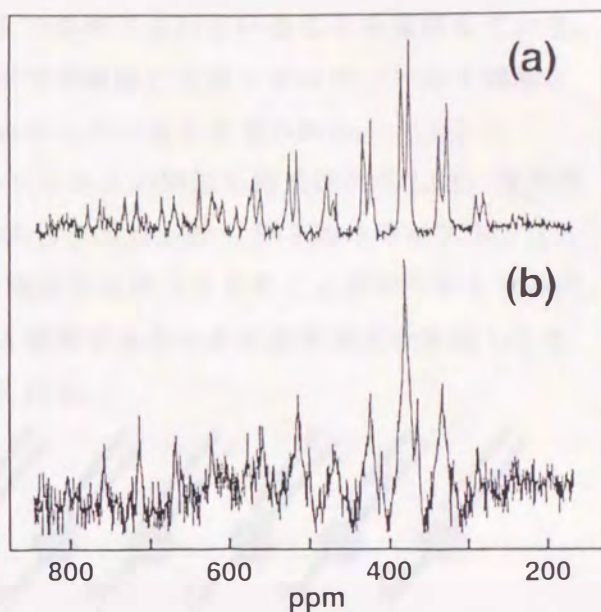


図6-7  $^{113}\text{Cd}$  CP-MAS NMRスペクトル  
(a)  $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]\text{4ClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
(b)  $\geq\text{-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$  複合フィルム  
( spinning speed; 2500 Hz,  
reference;  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  )

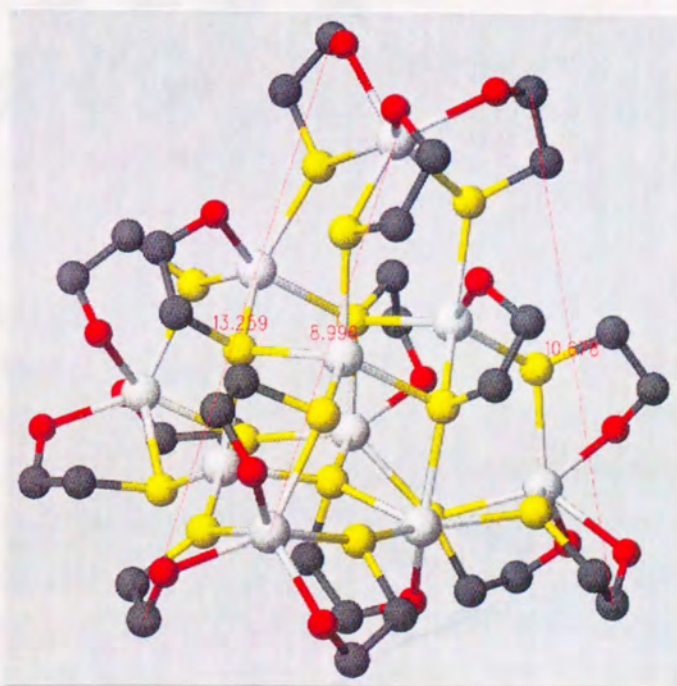


図6-8  $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ の最適化構造  
(水素原子は省略した)

積は $65 \pm 5 \text{ \AA}^2$ と計算できる。ICP測定から見積られた複合フィルム組成( $\Sigma: [\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+} = 5.7:1.0$ )は、3つの膜分子 $\Sigma$ の分子占有面積( $195 \pm 15 \text{ \AA}^2$ )に1つのデカカドミウム錯体(断面積:約 $180 \text{ \AA}^2$ )が導入されていることを意味している。従って、多核錯体がキャストフィルム層間で高密度に充填しており、二分子膜層と多核錯体層との精密な交互多層構造が形成されていると考えられる。

図6-9には、 $\Sigma\text{-Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ 複合フィルムの構造を模式的に示した。反射X線回折、 $^{113}\text{Cd}$  MAS-NMR、DSC、ICP測定から、アニオン性二分子膜のキャストフィルム層間に $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ イオンを規則的に導入できることが明らかとなった。この場合デカカドミウム錯体は、フィルム層間で本来の多核錯体構造を保持したまま二次元に高密度に充填していると考えられる。

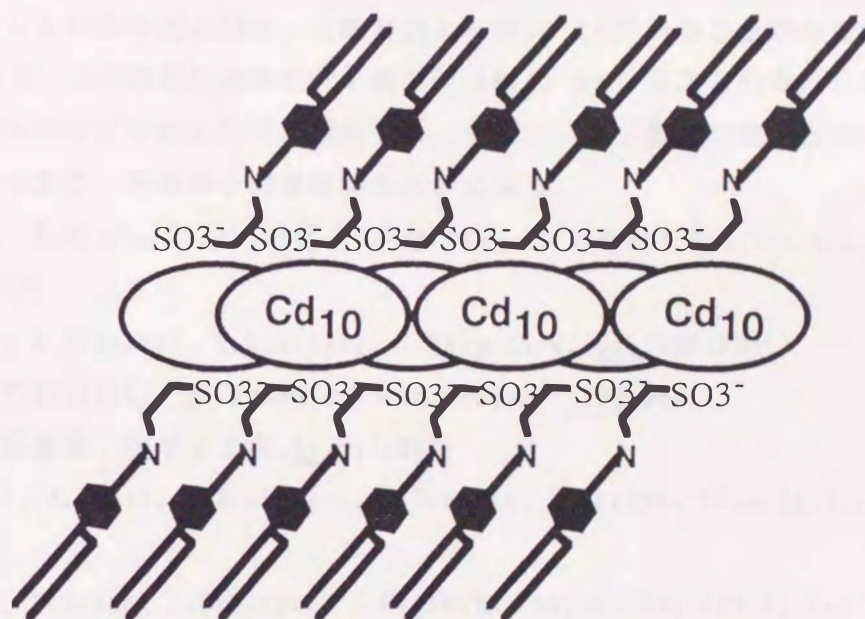


図6-9  $\Sigma\text{-}[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ 複合フィルムの模式図

#### 6-5 考察

アニオン性もしくはカチオン性親水部を有する二分子膜キャストフィルムを用いることで、それと反対電荷の多核錯体( $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{6-}$ 、 $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ )を極めて規則的に配列できることが明らかとなった。前者では、デカバナジン酸イオンがキャストフィルム層間で格子状に導入され、二次元に広がった金属酸化物超薄膜が得られているわけではない。しかしながら、この問題は、膜表面の電荷密度がさらに大きくなるような二分子膜を分子設計することで、あるいは電荷密度の小さな酸化物クラスターを用いることで解決できると考えられる。一方、後者では、直径約 $15 \text{ \AA}$ にも及ぶ大きな多核錯体が二分子膜の規則的多重層構造を壊すことなく導入されることが示された。分子サイズや電荷の大小にかかわらず多核錯体の精密な二次元配列化が可能であることは、二分子膜層間でのイオン交換法を広く一般化する意

味でも非常に重要である。キャストフィルムの多重層構造はそれぞれ独立して安定な二分子膜層から構成されており、さらにその二分子膜は自己組織的な分子集合体である。このため、多核錯体との複合化に伴い、構成分子の分子配向を変化させながら安定な複合構造を形成することが可能であり、同時に本来の規則的な多重層構造が保持されるものと考えられる。これらの結果は、無機超薄膜作成のための二分子鑄型法の広範囲な応用を期待させるだけでなく、層間での固体形成や化学的な反応を設計する上での重要な指針を与えるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) Y. Ishikawa, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 621 (1991)
- 2) 直鎖状メチレンの分子断面積は、X線回折より約20 Å<sup>2</sup>であることが知られている。従って、二本鎖型化合物の分子断面積は約40 Å<sup>2</sup>と考えられる。しかしながら、キャストフィルム中での膜分子は、一般に二分子膜面の垂直方向から大きく傾いており、その分子占有面積も大きくなる。
- 3) N. Kimizuka, T. Maeda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 15A, 595 (1994)
- 4) I. Ichinose, N. Kimizuka, T. Kunitake, *J. Phys. Chem.*, 99, 3736 (1995)
- 5) K. Sakata, T. Kunitake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 504
- 6) 堤信夫, 国武豊喜, *化学と工業*, 45, 74 (1992)
- 7) I. Moriguchi, K. Hanai, A. Hoshikuma, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 1994, 691
- 8) N. Kimizuka, T. Handa, I. Ichinose, T. Kunitake, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 2483 (1995)
- 9) I. Moriguchi, I. Tanaka, Y. Teraoka, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1401
- 10) M. P. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 34 (1991)
- 1) A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," Clarendon Press, Oxford, pp 514-530 (1984)
- 12) M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates," Springer Verlag, Berlin (1983)
- 13) 日本化学会編, "季刊化学総説20, ポリ酸の化学," 学会出版センター (1993)
- 14) I. G. Dance, *Polyhedron*, 5, 1037 (1986)
- 15) B. Bernt, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 769 (1991)
- 16) D. Hou, K. S. Hagen, C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 426
- 17) H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.*, 128, 209 (1993)

- 18) S.M.Bradley, R.A.Kydd, J.Chem.Soc.Dalton Trans.,1993,2407
- 19) D.Gatteschi, A.Caneschi, L.Pardi, R.Sessoli, Science,265,1054(1994)
- 20) D.L.Keper, "The Early Transition Metals," Academic Press, London/New York, pp 181-187(1972)
- 21) D.F.Shriver, "Inorganic Syntheses," Wiley-Interscience,19,pp 140-145 (1979)
- 22) G.Schwarzenbach, K.Gaulschi, J.Peter, K.Tunaboyler, Trans.R.Inst. Technol.Stockholm,271,295(1972)
- 23) R.A.Haberkorn, L.Que, W.O.Gillum, R.H.Holm, C.S.Liu, R.C.Lord, Inorg. Chem.,15,2408(1976)
- 24) Y.Wakayama, T.Kunitake, Chem.Lett.,1993,1425
- 25)  $O^{2-}$ イオンと $V^{5+}$ イオンが $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 多核錯体内で互いに接していると仮定した場合、 $O^{2-}$ の共有結合半径は、 $0.906 \text{ \AA}$ と見積られる。この値は、酸素の通常の共有結合半径( $0.7 \sim 0.8 \text{ \AA}$ )とは異なっている。



## 第7章 多核錯体の層状固定化(2)

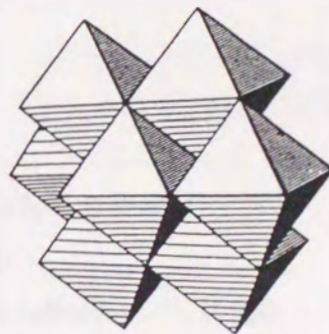
## 7-1 序

前章では、金属錯体のイオン交換法をより大きな多核錯体へと拡張できることを述べた。実際、アニオン性のバナジウム錯体( $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ )やカチオン性のカドミウム錯体( $[Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}]^{4+}$ )は、それぞれ反対電荷を有する二分子膜のキャストフィルム層間に、本来の多核錯体構造を保持したまま導入される。また、キャストフィルム自身の規則的な多重層構造は、これらの多核錯体の導入前後で全く損なわれないことも示された。このような多核錯体の層状固定化は、分子的な厚みの無機超薄膜を作成するための新しい手法として期待された。しかしながら、デカバナジン酸の場合、その導入量が二分子膜の表面電荷密度により厳密に規制されていた。このため、四級アンモニウム型親水部を持つ二本鎖型両親媒性化合物との組合せでは、 $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ イオンがフィルム層間に格子状に導入されるに過ぎなかった。一方、 $[Cd_{10}(SCH_2CH_2OH)_{16}]^{4+}$ 錯体では、中心のカドミウムクラスターが多くのアルキル基で覆われており、無機超薄膜が作成されているとは言い難い。

本章では、キャストフィルム層間へ多核錯体を高密度に導入することを目指した。具体的には、デカバナジン酸( $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ )より少ない電荷を有するオクタモリブデン酸( $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ )に着目し、エチレンジアミン型親水部を持つ二本鎖型両親媒性化合物 $1$ との複合化を検討した。

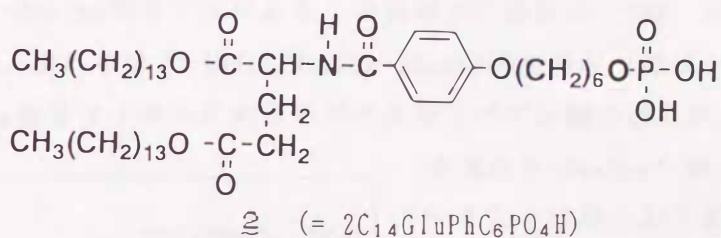
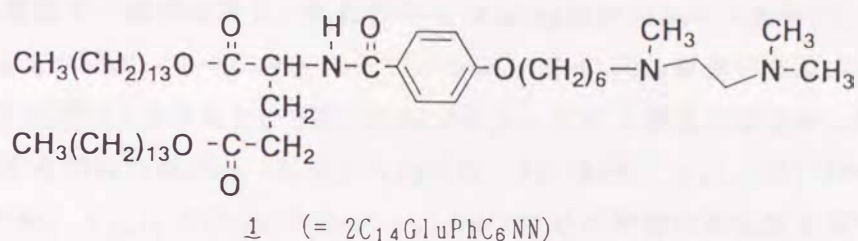
さらに本章では、キャストフィルム層間に層状固定化された $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 錯体の化学的還元に関する検討も行った。一般に、酸化モリブデンなどの遷移金属酸化物は、結晶構造や酸化状態の違いにより絶縁体から良導体までの幅広い電気伝導特性を示すことが知られている<sup>2,3)</sup>。特に、混合原子価状態の酸化モリブデンは、優れたエレクトロクロミック特性を示すことが知られており、調光ガラスや大面積表示素子などへの利用が期待されている<sup>4,5)</sup>。このため本章では、二分子膜- $Mo_8O_{26}$ 複合フィルムを硫酸ヒドラジン水溶液を用いて化学的に還元し、キャストフィルム層間での混合原子価酸化モリブデン超薄膜の形成をUV-VIS-NIRスペクトル、XPSスペクトル、ESRスペクトルから詳細に検討した。

一方、モリブデン酸は、ジルコニウムイオンやタングステン酸などと同様、リン酸と高い親和性を有することが知られている<sup>6-8)</sup>。実際、リン酸の定量分析には古くからモリブデン酸との縮合反応が利用されており<sup>9)</sup>、また、リン酸とモリブデン

図7-1  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ の構造<sup>1)</sup>

酸からなる多くの層状化合物が実存している<sup>10,11)</sup>。本章では、静電的相互作用によらない多核錯体の集積化手法として、リン酸とモリブデン酸との縮合に着目した。即ち、リン酸親水部を有する両親媒性化合物 $\cong$ のキャストフィルムをオクタモリブデン酸水溶液に浸漬することで、フィルム層間への酸化モリブデンの共有結合的な導入を検討した。

用いた化合物を以下に示す。



## 7-2 多核錯体の合成

### (1) オクタモリブデン酸アンモニウム $((\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ の合成<sup>12)</sup>



100 gの強酸性イオン交換樹脂(Dowex 50<sup>W</sup>×8, H form, 5.2 meq/g)をカラムにつめ、流出液が完全に中性になるまでイオン交換水を流した。このカラムに200 mlのイオン交換水に溶かした14.52 gの $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を約2時間かけて流し、さらに流出液が完全に中性になるまでイオン交換水(約1500 ml)を流した。一方、100 mlのイオン交換水に14.83 gの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (キシダ化学特級)を溶かしておき、これに先のカラムから流出する $\text{H}_2\text{MoO}_4$ 溶液を順次加えた。この溶液(約1800 ml)をシャーレに移し、風を送って濃縮した(約50 mlに濃縮すると結晶化がはじまる)。生じた約2 mmの結晶をピンセットで集め、ヌッチェ上で少量のイオン交換水を用いて洗浄した後、風乾させた。白色立方晶18.5 gを得た。

単結晶のみを単離したこと、ならびにIRスペクトル<sup>13)</sup>から目的化合物が合成されたと判断した。

[ IRスペクトル ]

941.4, 906.7, 852.6, 719.5, 657.8, 555.6, 520.8  $\text{cm}^{-1}$

7-3 オクタモリブデン酸( $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ )の層状固定化(1)  $1-\text{Mo}_8\text{O}_{26}$  複合フィルムの作成と多重層構造の確認

エチレンジアミン親水部を有する二本鎖型化合物 **1** を当量の塩酸を含む水溶液中で超音波照射し、二分子膜水溶液(50 mM)を作成した(5章参照)。この二分子膜のキャストフィルムを10 mMのオクタモリブデン酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )の水溶液に室温で一週間浸漬し、乳白色の  $1-\text{Mo}_8\text{O}_{26}$  複合フィルムを得た。図7-2には、 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $1-\text{HCl}$ キャストフィルム、 $1-\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムのFT-IRスペクトル(KBr錠剤法)を示した。8個の $\text{MoO}_6$ オクタヘドラル構造が稜を介して縮合した構造を有する $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $\beta$ -type)は、941( $\text{Mo}=\text{O}$ ,  $\nu_s$ )、907( $\text{Mo}=\text{O}$ ,  $\nu_{as}$ )、853( $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ,  $\nu_{as}$ )、720( $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ,  $\nu_s$ )  $\text{cm}^{-1}$ にその特徴的な吸収を有する<sup>13,14)</sup>。一方、 $1-\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムのこの領域での吸収は、943、905、847、718  $\text{cm}^{-1}$ に観察され、これらは $\beta-(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の特性吸収とほぼ一致していた。従って、 $1-\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムにおけるオクタモリブデン酸の導入が、稜を介して縮合した

本来の $\beta-\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 構造を崩さずに起こっていることは明らかである。

図7-3には、 $1-\text{HCl}$ キャストフィルムと  $1-\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの反射X線回折測定

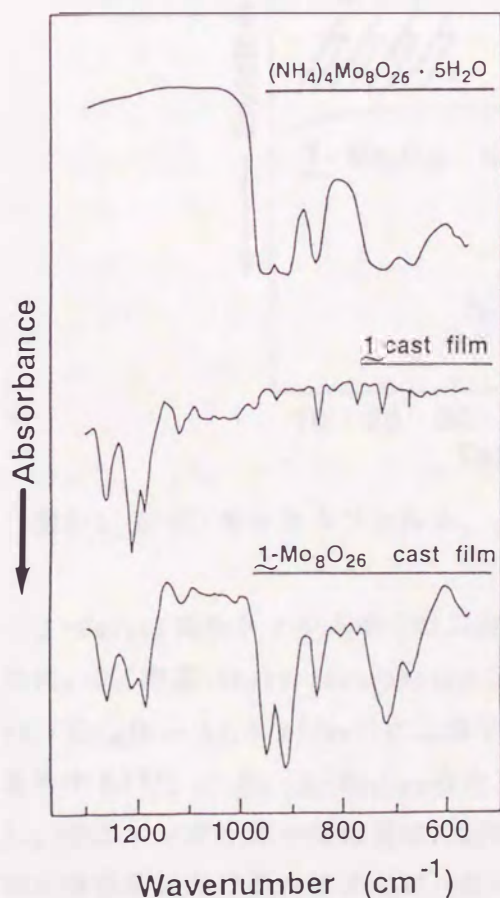


図7-2  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $1-\text{HCl}$ キャストフィルム、 $1-\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムのIRスペクトル

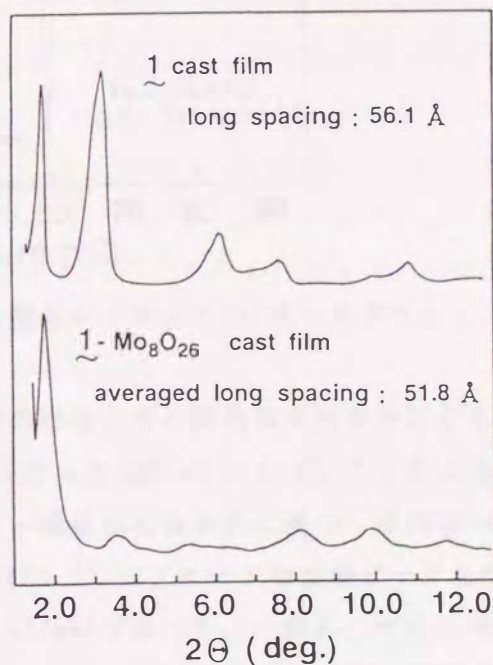


図7-3  $1-\text{HCl}$ キャストフィルム、 $1-\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの反射X線回折パターン

結果を示した。1単独のキャストフィルムは、平均56.1 Åの長周期構造に基づく回折ピークが7次まで観察された。CPKモデルから見積られた1の分子長が約45 Åであることを考慮すると、観察された長周期(56.1 Å)はその分子長の2倍よりもかなり小さい。このことは、キャストフィルム中での膜分子がフィルム面に対して傾いて配向していることを示している。一方、 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 水溶液に浸漬後のフィルムは、1単独の場合と全く異なる回折パターンを示し、その長周期は約52 Åと見積られた。 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 錯体がキャストフィルム本来の多重層構造を保持したまま導入されていることは明らかである。しかしながら、その長周期長は導入前と比較して約4 Å減少した。1- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルム中に二分子膜構造が維持されていると仮定した場合、その構成分子の配向は著しく傾いているものと考えられる。

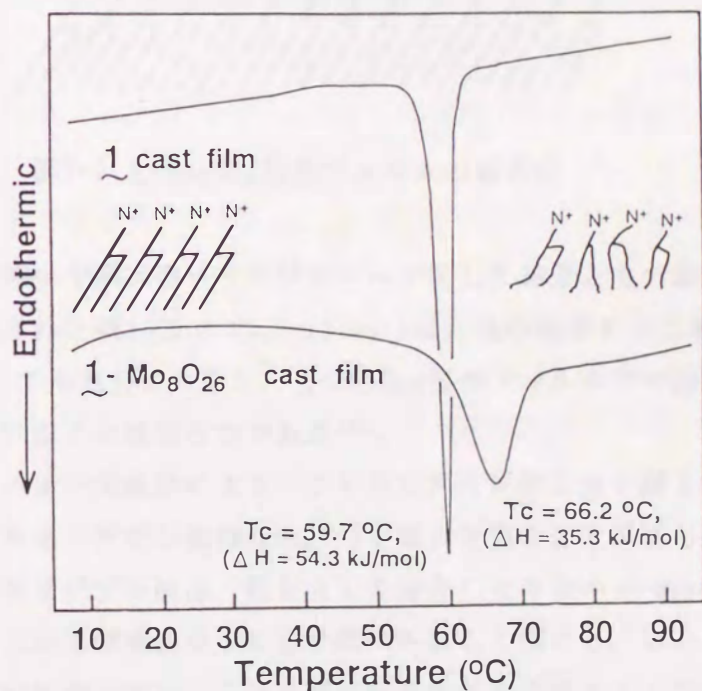
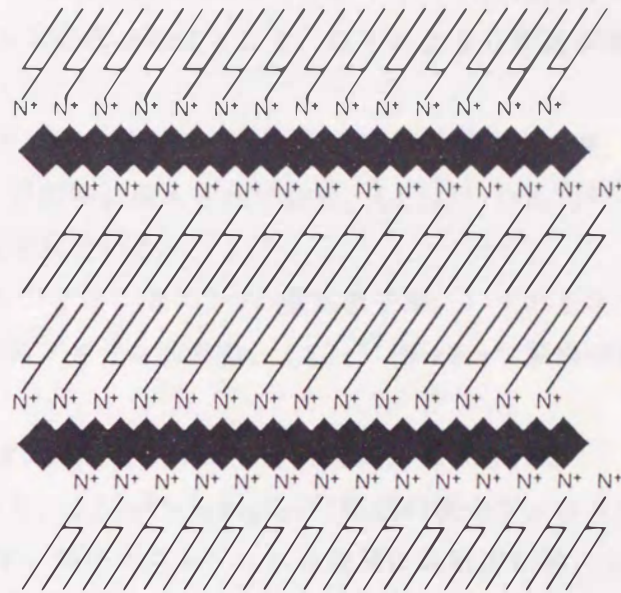


図7-4 1-HClキャストフィルム、1- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムのDSCサーモグラム

1- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルム中での二分子膜構造の存在とその配列秩序性を検討するために、DSC測定(Seiko Instruments SSC/560)を行った(図7-4)。1-HClフィルムは、 $59.7\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 54.3\text{ kJ/mol}$ )に二分子膜のゲル-液晶相転移挙動に基づく吸熱ピークを有する<sup>15)</sup>。一方、1- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムは $66.2\text{ }^\circ\text{C}$ にブロードな吸熱ピークを示し、そのエンタルピー変化量は、 $\Delta H = 35.3\text{ kJ/mol}$ であった。一般に、ゲル-液晶相転移温度におけるエンタルピー変化量( $\Delta H$ )は、ゲル状態での二分子膜の配列秩序性に深く関係している<sup>16)</sup>。1単独のフィルムと比較して1- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの $\Delta H$ 値が減少していることは、フィルム層間への $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 錯体の導入により二分子膜の配列秩序性が幾分低下したことを示している。このことは、反射X線回折測定で



図7-5 1-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムの模式図

のピーク強度の減少や高次のピークがブロード化した結果とも一致している。しかしながら、観察された値( $\Delta H = 35.3 \text{ kJ/mol}$ )は、他の関連する二本鎖型二分子膜での $\Delta H$ 値と比較しても十分に大きく、1-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルム中で規則的な二分子膜構造が存在していることは明らかである<sup>16)</sup>。

以上の結果、イオン交換法によりエチレンジアミン型二分子膜1のキャストフィルム層間にオクタモリブデン酸(Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>)を導入可能なことが明らかとなった。この場合、オクタモリブデン酸は、稜を介して縮合した本来の $\beta$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>構造を崩さずに導入され、二分子膜構成分子の分子配向を著しく傾ける。しかしながら、このように著しく傾いた場合でも、二分子膜の配列秩序性やキャストフィルムの多重層構造は維持される。図7-5には、1-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムの構造を模式的に示した。

## (2) 1-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムの構造解析

ICP測定(Mo)から、1-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルム中での酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)の含有量は、39.0 wt%と見積られた。化合物1の分子量(MW: 844.3)とオクタモリブデン酸(Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>)の分子量(MW: 1183.5)とを考慮すると、この結果は、1:Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> = 2:1の複合フィルムが形成されていることを意味している<sup>17)</sup>。先のIRスペクトルから、キャストフィルム層間での酸化モリブデンは、8個のオクタヘドラルユニットが縮合した $\beta$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>構造をその基本構造単位として持つことが示されている(図7-2)。しかしながら、ICP測定から見積られた(1)<sub>2</sub><sup>2+</sup>·Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>の複合組成は、フィルム全体での電気的中性条件を満たしていない。

酸化モリブデンの含有量(39.0 wt%)とフィルムの電気的中性条件とを説明可能な  $1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$  フィルムの複合様式として、以下のような構造が考えられる。

- ①  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  イオンがキャストフィルム層間に導入される際、対イオンとしてアンモニウムイオンが同時に導入されており、 $(1)_2^{2+} \cdot (\text{NH}_4)_2^{2+} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  組成の複合フィルムが形成されている。
- ② 1のエチレンジアミン基の2つの窒素原子が、いずれもオクタモリブデン酸水溶液への浸漬時にプロトン化され、 $(1)_2^{4+} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  組成の複合フィルムが形成されている。
- ③  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  イオンがキャストフィルム層間に導入されると、それ自身へのプロトン化が容易になり、 $(1)_2^{2+} \cdot \text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$  組成の複合フィルムが形成されている。
- ④  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  イオンがキャストフィルム層間に高密度に導入されると、多核錯体間の縮合が容易になり、 $(1)_2^{2+} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{25}^{2-}$  組成の複合フィルムが形成されている。

これらの複合様式の中で最も確からしい構造を推定するために、 $1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$  フィルムの元素分析(C, H, N)ならびに $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。

$1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$  複合フィルム中での炭素、水素、窒素の重量パーセントを元素分析から見積った結果、 $\text{C} = 42.19$ ,  $\text{H} = 6.77$ ,  $\text{N} = 2.90$  wt%の値が得られた。この場合の窒素に対する炭素の重量比( $\text{C}/\text{N} = 14.5$ )は、両親媒性化合物1のみから計算される値( $\text{C}/\text{N} = 14.6$ )と極めて一致していた。即ち、複合フィルム中のすべての窒素原子は両親媒性化合物1に由来しており、浸漬時にアンモニウムイオンが導入されていないことが明らかとなった。従って、①の $(1)_2^{2+} \cdot (\text{NH}_4)_2^{2+} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  組成の複合フィルムの形成は否定できる。

一方、エチレンジアミン部位のプロトン化の程度を確認するために、複合フィルムの $^1\text{H-NMR}$ の測定を行った。 $1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$  フィルムは、僅かに加熱するだけで $\text{CDCl}_3$ に溶解し、透明な溶液を与えた。しかしながら、その $^1\text{H-NMR}$ 測定では、スペクトルが著しくブロード化し、エチレンジアミン部位の構造に関する情報を得ることができなかった。このため、 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ の10 mM水溶液( $\text{pH} = 3.5 - 4.0$ )と同様な弱酸性の塩酸水溶液( $\text{pH} = 3.0$ )に1単独のキャストフィルムを浸漬させ、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行

[元素分析結果]

( $1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルム)	C %	H %	N %	$\text{MoO}_3$	C/N
実測値	42.19	6.77	2.90	39.0	14.5
計算値	42.20	6.70	2.90	39.7	14.6

(ただし $(1)_2^{2+} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{25}^{2-} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ として)

った。その結果、 $\text{pH} = 3.0$ 程度の酸性では、エチレンジアミン部位の片方の窒素原子のみがプロトン化されることが明らかとなり、②の $(1)_2^{4+} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 組成の複合フィルム形成が困難なことが示された。

$1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルが著しくブロード化したこと、ならびに次節で述べる $1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ フィルムの還元特性や透過型電子顕微鏡の観察結果を考慮すると、多核錯体間の縮合により高分子化した④の構造が、 $1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの最も妥当な構造であると考えられる。本論文では、 $1\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの最適組成として、 $(1)_2^{2+} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{25}^{2-} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ を提案する。この組成から見積られる元素の重量比は、 $\text{C} = 42.20$ ,  $\text{H} = 6.70$ ,  $\text{N} = 2.90$ ,  $\text{MoO}_3 = 39.7 \text{ wt}\%$ であり、実測された値、 $\text{C} = 42.19$ ,  $\text{H} = 6.77$ ,  $\text{N} = 2.90$ ,  $\text{MoO}_3 = 39.0 \text{ wt}\%$ と極めて一致している。

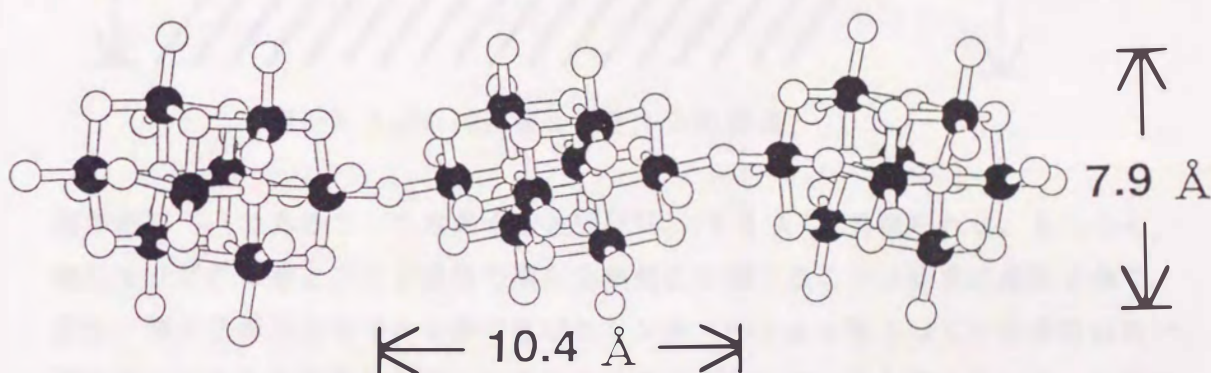


図7-6 一次元に架橋したオクタモリブデン酸の構造

キャストフィルム層間に形成された酸化モリブデン層の充填状態、あるいは二分子膜表面と酸化モリブデン層との電荷密度の適合を評価することは、組成の決定と同様、複合フィルムの構造解析において極めて重要である。このため、分子力場法を用いて一次元に架橋したオクタモリブデン酸の最適化構造を計算し、その結果と前節での反射X線回折測定の結果から複合フィルムの全体構造を推定した。

図7-6には、末端の酸素原子を共有して一次元に架橋したオクタモリブデン酸の構造を示した。分子力場法(MM2, SONY Tektronix CAChe System)による計算から、この一次元架橋構造での $\text{Mo}_8\text{O}_{25}^{2-}$ 単位の間隔は、 $10.443 \text{ \AA}$ と見積られた。また、この一次元架橋構造を円筒構造と見なした場合のvan der Waals直径は、約 $7.9 \text{ \AA}$ と見積られた。従って、この架橋構造での $\text{Mo}_8\text{O}_{25}^{2-}$ 単位は、二分子膜表面に対して約 $82.5 \text{ \AA}^2$ の占有面積を有している。一方、反射X線回折測定での長周期構造( $51.8 \text{ \AA}$ )から酸化モリブデン層の厚み( $7.9 \text{ \AA}$ )を差し引いた距離は、 $43.9 \text{ \AA}$ と計算される。化合物1の伸びたコンフォメーションを仮定し、CPKモデルから見積られた1の分子長( $45 \text{ \AA}$ )を考慮すると、1はフィルム面に対して約 $30^\circ$ 傾いていると考えられる。また、このような配向での1の分子占有面積は、2つのメチレン鎖の断面の分子占有面

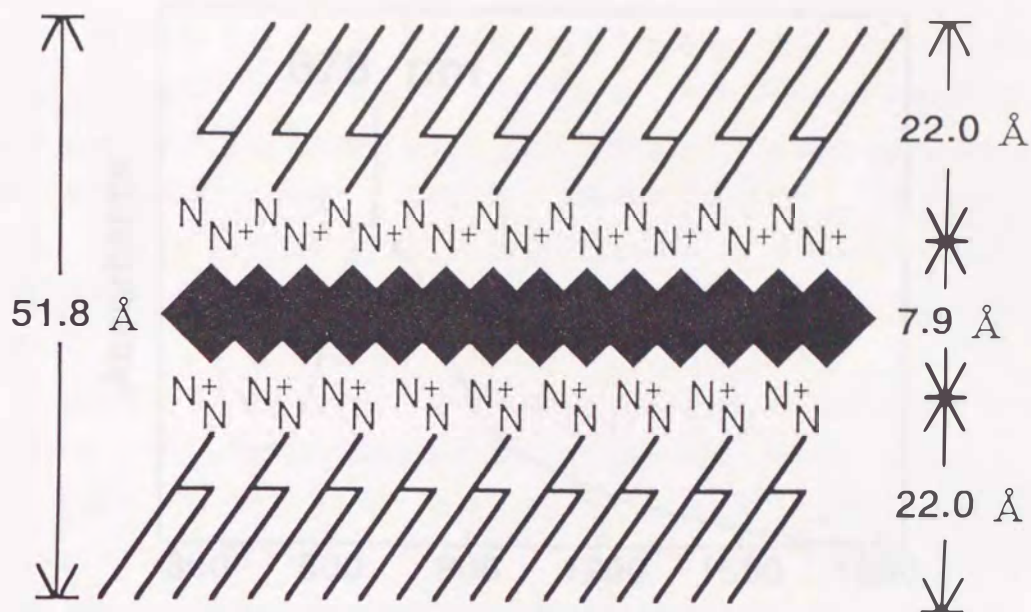


図7-7  $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムの構造

積が約  $37 \text{ \AA}^2$ であることを考慮すると<sup>18-20)</sup>、 $75.8 \text{ \AA}^2$ と見積られる。もちろん、酸化モリブデン層と二分子膜層の厚みを単純に分割することは非常に危険であり、また、膜分子が複合フィルム中で延びたコンホメーションをとっている保証はない。従って、これらの計算結果は、いくらかの誤差を含んでいると考えられる。しかしながら、一次元架橋構造での  $\text{Mo}_8\text{O}_{25}^{2-}$  単位の占有面積 ( $82.5 \text{ \AA}^2$ ) と膜分子 1 の分子占有面積 ( $75.8 \text{ \AA}^2$ ) とが非常に近い値を示していることは、キャストフィルム層間でオクタモリブデン酸の一次元架橋ポリマーが密に充填していることを示している。即ち、 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルム中での二分子膜層と酸化モリブデン層とは互いに独立しており、有機と無機との交互多層構造が形成されていると考えられる。図7-7には、 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムの構造を模式的に示した。

#### 7-4 混合原子価酸化モリブデン超薄膜の作成

##### (1) $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルムの還元挙動

$1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムを  $100 \text{ mM}$  の硫酸ヒドラジン水溶液に浸漬して還元すると、約1時間で濃い紫色に変色した。この場合、複合フィルムの膨潤や溶解などの形状変化は観察されず、また硫酸ヒドラジン水溶液の着色も認められなかった。室温で一日浸漬して還元した複合フィルムは、種々の物理化学的測定に用いられた。

還元後の  $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムをクロロホルムに溶解し、UV-VIS-NIRスペクトルを測定した結果を図7-8に示す。モリブデン錯体の電気化学的な還元挙動は、その配位構造に密接に関係している。一般に、cis位に2つの架橋していない酸素が配位

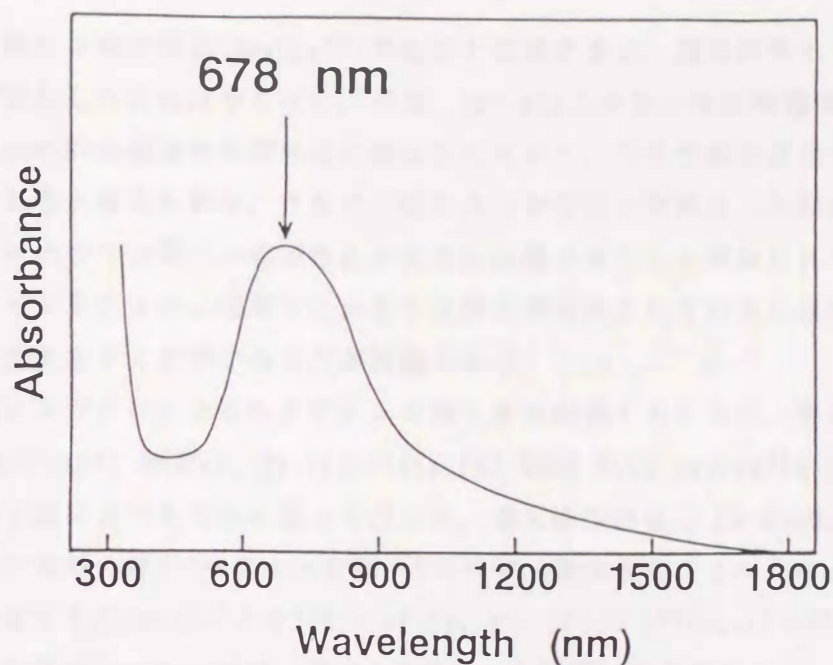


図7-8 還元後の $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルムのUV-VIS-NIRスペクトル  
(1.9 mg/3 ml, in  $\text{CHCl}_3$ )

したオクタヘドラル構造( $\text{MoO}_6$ 構造)のモリブデン錯体(cis-dioxo type)は、非常に還元されにくく、架橋していない酸素を1つだけ有する $\text{MoO}_6$ 構造(mono-oxo type)の錯体は、容易に還元されることが知られている<sup>21, 22)</sup>。本章で用いた $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 錯体は、cis-dioxo typeの $\text{MoO}_6$ 構造のみから構成される典型的なインポリ酸であり、それ自身還元可能なサイトを持っていない<sup>23)</sup>。しかしながら、硫酸ヒドラジン(pH = 2)などの酸性の還元剤を用いると、多核錯体間の縮合や構造変化が生じ、容易に混合原子価状態の青色酸化物を形成する。実際、 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ の水溶液に硫酸ヒドラジンを加えると、730 nm、1100 nm付近に吸収を持つ濃紺色の溶液を与えた。関連するモリブデン錯体のデータから推定すると、730 nmでの吸収は、おそらくMo(V)サイトのd-d遷移に、1100 nmでの吸収は、Mo(V)-Mo(VI)の原子価間電荷移動(Intervalence Charge Transfer)遷移に由来すると考えられる<sup>21, 24)</sup>。Popeらは、このような青色酸化物の構造としてmono-oxo typeの多核錯体( $\text{H}_2\text{Mo(V)}_2\text{Mo(VI)}_4\text{O}_{19}^{2-}$ )を推定しているが、残念ながら多核錯体の詳細な構造は報告されていない<sup>22)</sup>。一方、 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルムを還元した場合、678 nmに唯一の強いピークが観察され、明らかに水溶液中で還元したオクタモリブデン酸のそれとは異なっていた(図7-8)。従って、キャストフィルムの構造的な摂動が層間のオクタモリブデン種の還元に強い影響を与えていることは明らかである。また、IVCT遷移に由来するピークが認められないことは、 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルム中でのモリブデンの還元サイトが1個の八面体サイトに局在化していることを示している<sup>2)</sup>。複合フィルム中でのオクタモリ

ブデン酸を単量体構造( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ )であると仮定すると、還元に伴って多核錯体構造が必ず変化しなければならない。一方、図7-6のような一次元架橋構造では、mono-oxo typeの $\text{MoO}_6$ 構造が架橋部位に形成されており、大きな構造変化を伴わずに還元可能であると考えられる。さらに、稜を共有することで縮合した個々の $\text{Mo}_8\text{O}_{25}^{2-}$ 単位は、その中での電子の非局在化が非常に困難であることが知られている<sup>2)</sup>。従って、キャストフィルム層間でこのような構造が保持されていると仮定すると、IVCT遷移の消失を旨く説明することが可能である。

硫酸ヒドラジンによるモリブデンの還元量を確認するために、複合フィルムのXPS測定を行った。測定は、Perkin Elmer PHI 5300 ESCA system(15 kV, 300 mA)を用い、第4章に述べた方法に従って行った。還元操作前後の $\perp_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ フィルムのモリブデン領域のXPSスペクトルを図7-9に示す。還元前のフィルムは、6価のモリブデンに由来する2つのピークを232.4 eV( $3d_{5/3}$ )、235.6 eV( $3d_{2/3}$ )に示した<sup>25)</sup>。一方、還元後の複合フィルムでは、新たに5価のモリブデンに由来するピークが231.2 eV( $3d_{5/3}$ )、234.4 eV( $3d_{2/3}$ )に現れた。後者のフィルムのスペクトルのカーブフィットより、複合フィルム中の約3分の1のモリブデンが5価に還元されていることが明らかになった。従って、 $\perp_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルムの還元により、Mo(V)-Mo(VI)の混合原子価酸化モリブデンが形成されていることは明らかである。

還元後の複合フィルムのICP測定では、32.9 wt%の酸化モリブデンを含んでいることが明らかとなった。一方、このフィルムの元素分析(C, H, N)を行った結果、各元素の重量比は、C = 42.68、H = 6.93、N = 2.99 wt%であり、還元前のフィルムの値と比較的一致していた。ICP測定からは約18%、元素分析からは約5%のモリブデンイオンの漏れ出しが推定された。残念ながら、両者の値は幾分異なってお

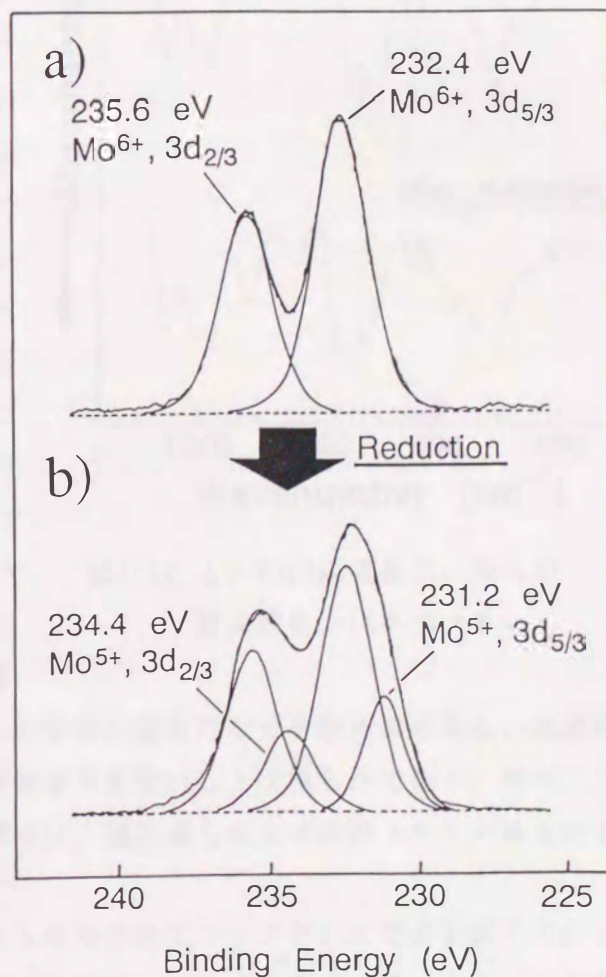


図7-9  $\perp_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルムのXPSスペクトル (a)還元前、(b)還元後

## [元素分析結果]

	C %	H %	N %	MoO <sub>3</sub>	C/N
$1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	42.19	6.77	2.90	39.0	14.5
還元後	42.68	6.93	2.99	32.9	14.3

おり、還元後の複合フィルムの正確な組成を決定することはできない。しかしながら、酸化モリブデンの多くが還元操作後もフィルム層間に保持されていることは明らかである。

還元後の $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルム中での酸化モリブデン層の構造や二分子膜層の配列秩序性を検討するために、IRスペクトル、DSC測定、反射X線回折測定を行った。

還元後のフィルムのIRスペクトルは、ややブロード化するものの、還元前のフィルムの $900\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 、 $700\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収とほぼ同一の領域に吸収ピークを示した(図7-10)。また、還元後の $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルムのDSCサーモグラムは、 $60.6^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 46.8\text{ kJ/mol}$ )にゲル-液晶相転移を示し、還元前のフィルム( $T_c = 66.2^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 35.3\text{ kJ/mol}$ )と同様な二分子膜の配列秩序性を有することを示した。このことは、還元後のフィルムの反射X線回折測定において $51.8\text{ \AA}$ の長周期構造に由来するピークが7次まで観察され、還元前のフィルムの長周期長( $51.8\text{ \AA}$ )と一致していたことから確認された。これらの結果、硫酸ヒドラジン水溶液による還元が、複合フィルムの多重層構造や二分子膜の規則的な分子配列構造あるいは層間での酸化モリブデンの構造に大きな影響を与えないことは明らかである。即ち、二分子膜/酸化モリブデンの交互多層構造は、還元後も完全に保持されているものと考えられる。

複合フィルムの還元、即ち、フィルム層間の酸化モリブデンに電子が導入されるためには、電気的中性条件を補うだけの正電荷の導入が必要となる。もちろん硫酸ヒドラジン水溶液中には、多くのヒドラジニウムイオンがカチオン種として存在する。しかしながら、還元前後の複合フィルムの元素分析結果を比較した場合、窒素

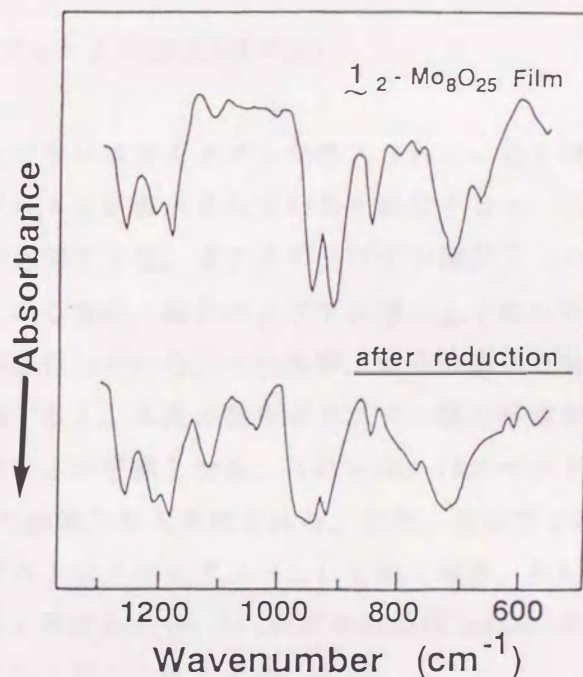


図7-10  $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルムの還元前後のIRスペクトル

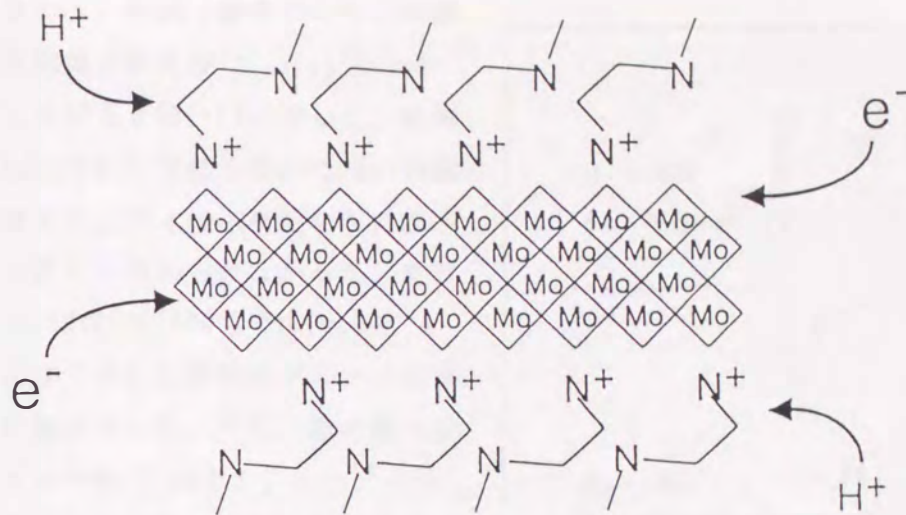


図7-11  $1,2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムの還元(模式図)

の含有量はほとんど変化しておらず、ヒドラジニウムイオンが導入されているとは考えにくい。一方、カチオン種としてプロトンが導入されていると仮定すると、これまでの実験結果を旨く説明することが可能である。オクタモリブデン酸がフィルム層間で一次元架橋ポリマーを形成している場合、酸化モリブデン層の上下にはモノプロトン化したエチレンジアミン基が存在している。これらが、電子の導入と協同的にプロトンアクセプターとして機能すると、本来の酸化モリブデン層の構造を保持したまま混合原子価状態へ還元することが可能となる。これらは、IRスペクトル、元素分析、DSCや反射X線回折測定の結果からも支持される。また、複合フィルム中での全てのエチレンジアミン基がプロトンアクセプターとして働く場合、約4分の1のモリブデン原子が5価に還元されると考えられる。XPS測定から見積られた5価のモリブデンの存在比(約3分の1)は、この予想と大きく矛盾しない。

## (2) 混合原子価酸化モリブデン超薄膜

$1,2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルム中での混合原子価酸化モリブデン超薄膜の配向や構造を評価するためにESRスペクトルを測定した(第4章参照)。複合フィルムを平面セルに固定し、フィルム面と磁場とのなす角度を変化させて測定すると、著しい角度異方向性が観察された(図7-12)。フィルム面と磁場とが平行にある場合、 $\text{Mo(V)}$ の垂直成分( $g_{\perp} = 1.933$ ,  $A_{\perp} = 39$  gauss)の強い吸収が観察された。一方、フィルム面と磁場とを垂直に置いた場合、平行成分( $g_{\parallel} = 1.899$ ,  $A_{\parallel} = 70$  gauss)が確認できる。これらの結果は、混合原子価状態の酸化モリブデン超薄膜がフィルム面と平行に規則的な層構造を形成しており、その中で5価に還元されたモリブデンが一定の配向を有することを示している。



還元後の  $\perp_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムの断面を走査型電子顕微鏡(Hitachi S-900)で観察した結果を図7-13に示した。低倍率のSEM像( $\times 200$ )では平滑かつ均一な断面が観察され、フィルム表面からの深さ方向での変化は認められなかった。また高倍率のSEM像( $\times 16000$ )では、 $1000 \text{ \AA}$ 程度のかかなり乱れた層構造がフィルム面に平行に観察された。一方、還元後の複合フィルムの約10 mgを0.5 mlのクロロホルム中に加えて $30\sim 40^\circ\text{C}$ に加熱すると透明な溶液を与えた。この溶液をカーボンコートした銅グリット上に落とし、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察すると、極めて規則的な多重層構造が観察された(図7-14)。TEM観察に用いた試料は染色処理を行っていない。従って、層状構造中の黒い部分は酸化モリブデン層が、また間の白い部分は二分子膜 $\perp_1$ が占めていると考えられる。TEM観察で確認できる

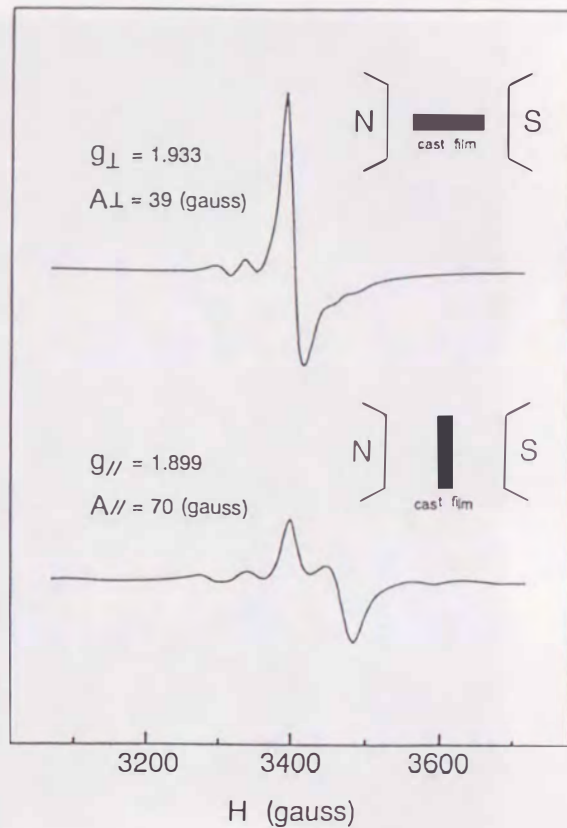


図7-12 還元後の  $\perp_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムのESRスペクトル

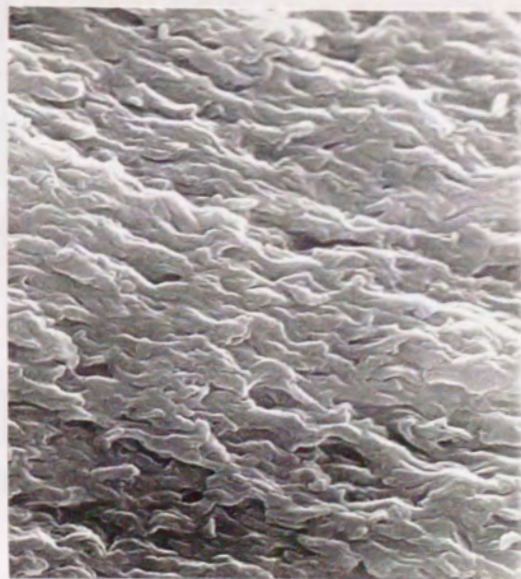
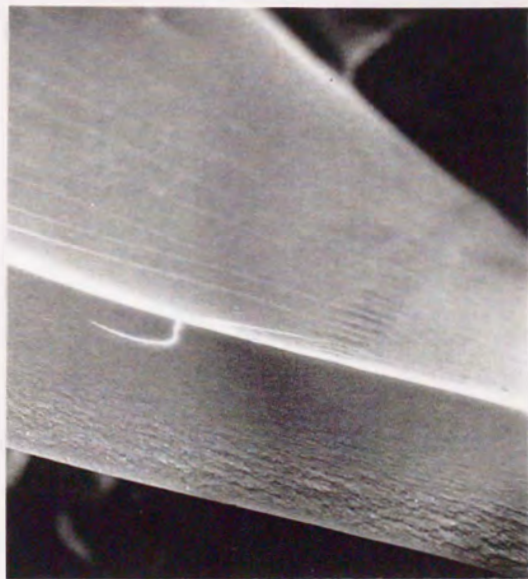


図7-13 還元後の  $\perp_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムの断面のSEM像 (左) 200倍 (右) 16000倍、(20  $\text{\AA}$ のPtをコーティングし、加速電圧25 kVで観察)

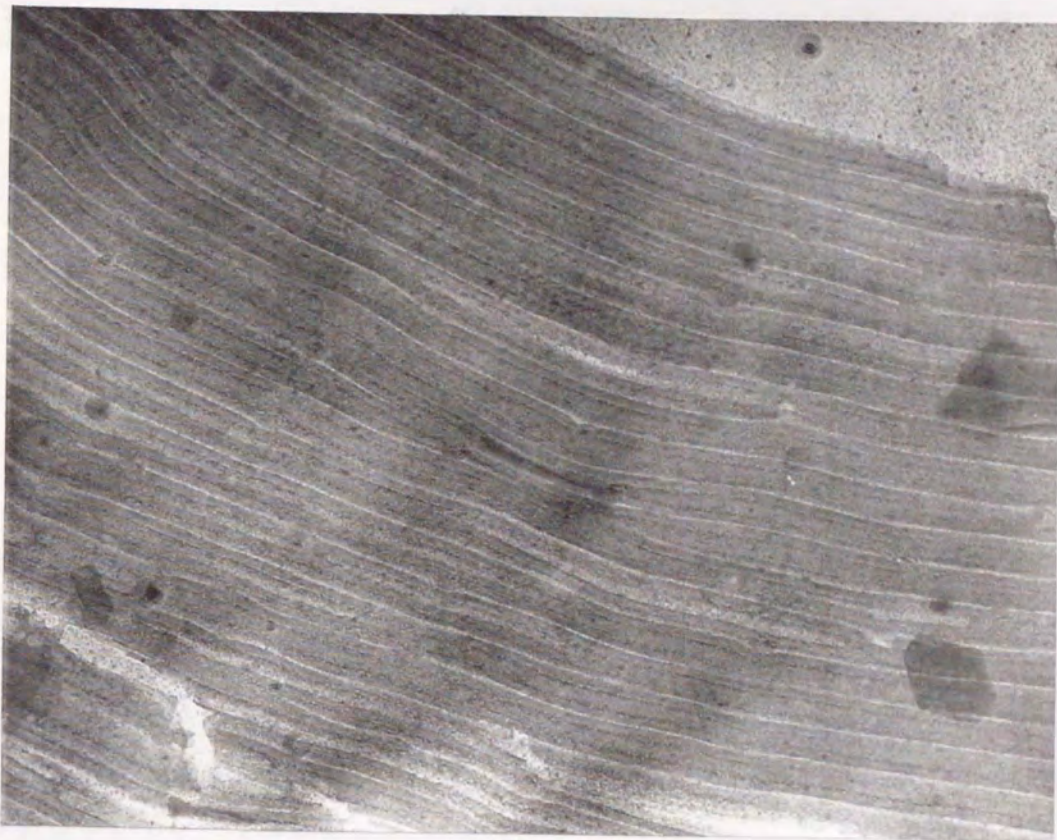


図7-14  $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルムの透過型電子顕微鏡写真 ( $\times 60000$ )  
(Hitachi H-600, 加速電圧75 kV)

最も薄い層構造の厚みは、約50~70 Åである。この厚みは、複合フィルムの反射X線回折測定での長周期長(51.8 Å)と良く一致していた。従って、 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  複合フィルム中に二分子膜と混合原子価酸化モリブデン超薄膜の交互多層構造が形成されていることは明らかである。一方、図7-14の電子顕微鏡写真では、十数層のモリブデン超薄膜から構成される約1000 Åの厚みの規則的な構造も観察された。この巨大な層構造は、おそらくクロロホルム中への分散過程で形成されているものと考えられるが、その原因は不明である。

クロロホルムに分散した溶液から層構造が観察された事実は、 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$  フィルムがモノマー分散していないことを示している。酸化モリブデン層と二分子膜層とは静電的に強く結合しており、クロロホルム中に分散した場合でも互いに解離することはない。複合フィルムは、おそらく二分子膜層が膨潤することで分散し、層間での酸化モリブデン超薄膜の構造を保っている。このような超薄膜の会合体が銅メッシュ上にedge onで固定化され、図7-14のような多重層構造として観察されていると考えられる。この場合、複合フィルム中での二分子膜層は、もはや規則的な分子配列構造を有していない。実際、TEM観察に用いた溶液を再度乾燥し、得られたフィ

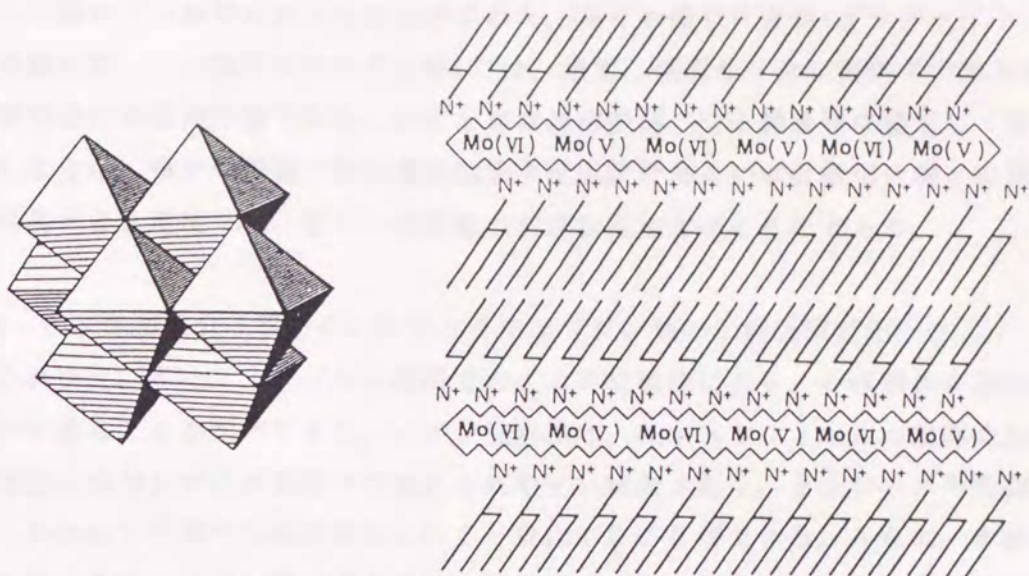


図7-15 キャストフィルム層間での混合原子価酸化モリブデン超薄膜

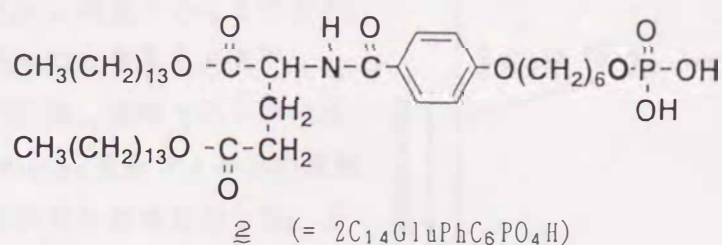
ルムのDSC測定を行うと、ゲル-液晶相転移に基づく吸熱ピークが全く観察されなかった。 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ フィルムの多重層構造の各々の層は、有機溶媒中で独立した構造安定性を有する。この結果は、複合フィルム中でのオクタモリブデン酸の一次元架橋構造を強く支持している。

図7-15には、オクタモリブデン酸の構造とキャストフィルム層間での混合原子価酸化モリブデン超薄膜を模式的に示した。エチレンジアミン型親水部を持つ二分子膜のキャストフィルム層間にイオン交換法によりオクタモリブデン酸を導入することが可能である。IRスペクトル、元素分析、反射X線回折、DSC測定の結果から、キャストフィルム層間に高密度に導入されたオクタモリブデン酸がそれ自身の8量体構造を保持しながら架橋重合し、 $(1)_2^{2+} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{25}^{2-} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 組成の複合フィルムを形成することが明らかとなった。このことは、モリブデン原子2個から3個分の厚みの究極的な金属酸化物超薄膜が形成されたことを示しており、原子レベルで構造制御された有機/無機超格子を作成する新しい手法であると言える。 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルムを硫酸ヒドラジン水溶液に浸漬すると、フィルム本来の規則的な交互多層構造を保持したまま混合原子価状態に還元することが可能であった。さらにUV-VIS-NIRスペクトル、XPSスペクトル、ESR測定から、酸化モリブデン層内での還元部位が厳密に規制されており、還元されたモリブデン原子がフィルム面に対して一定方向に配向していることが示された。キャストフィルム層間での酸化モリブデン超薄膜の還元は、膜表面のエチレンジアミン基のプロトン化と協同的に進行する。この結果は、二分子膜の表面構造を用いて無機化合物の反応制御を行うための重要なアプローチの一つとなる。さらに、 $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ フィルムの多重層構造が有機溶媒中に分

散した場合でも維持されることが示された。多くの層状化合物(グラファイト、層状金属酸化物、リン酸ジルコニウム等)では、通常、剛直な3次元固体中でのみ発達した層構造の形成が可能である。安定な無機超薄膜が二分子膜層間に独立して作成されたことは、様々な無機材料の構造制御や反応設計あるいは有機化合物との複合化を容易すると考えられ、新しい物質群の創造を期待させるものである。

#### 7-5 リン酸型二分子膜を用いたオクタモリブデン酸の二次元固定化

これまで、キャストフィルム層間でのイオン交換法により、多核錯体の層状固定化が可能であることを述べてきた。イオン交換法は、キャストフィルムの規則的な多重層構造を損なわずに多核錯体が導入されやすい傾向があり、またサイズや電荷の大小にかかわらず様々な多核錯体に広く一般化することができる。さらに、本章で述べたオクタモリブデン酸の導入では、層間に高密度に導入された多核錯体同士が架橋重合し、原子数個分の厚みの無機超薄膜が形成された。しかしながら、これまでの多核錯体の集積化では、いずれも膜表面との静電的相互作用が利用されており、フィルム層間の多核錯体自身の構造制御が達成されている訳ではない。一方、モリブデンなどの遷移金属酸化物は、リン酸との高い親和性を有し、両者が直接共有結合した多くの無機化合物が知られている<sup>10, 26)</sup>。R-P-O-Moのような親和性の高い組合せからなる結合をキャストフィルム層間で形成することができれば、静電的相互作用によらない多核錯体の新しい集積化手法となるだけでなく、層間での金属酸化物の構造を二分子膜の表面構造を用いて直接制御することが可能になると考えられる。このため、リン酸親水部を持つ両親媒性化合物 $\Sigma$ のキャストフィルム層間への浸漬法によるオクタモリブデン酸の固定化を検討した。



#### (1) $\Sigma$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムの作成と構造解析

リン酸親水部を有する二本鎖型化合物 $\Sigma$ を当量のトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを含む水溶液中で超音波照射し、二分子膜水溶液(40 mM)を作成した。このキャストフィルムを10 mMのオクタモリブデン酸アンモニウム水溶液に室温で一週間浸漬し、乳白色の $\Sigma$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムを得た。図7-16には、 $\Sigma$ のキャストフィルムと $\Sigma$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムのFT-IRスペクトル(KBr錠剤法)を示した。 $\Sigma$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムは、モリブデン-酸素の結合に由来するピークを932(Mo=O,  $\nu_s$ )、909

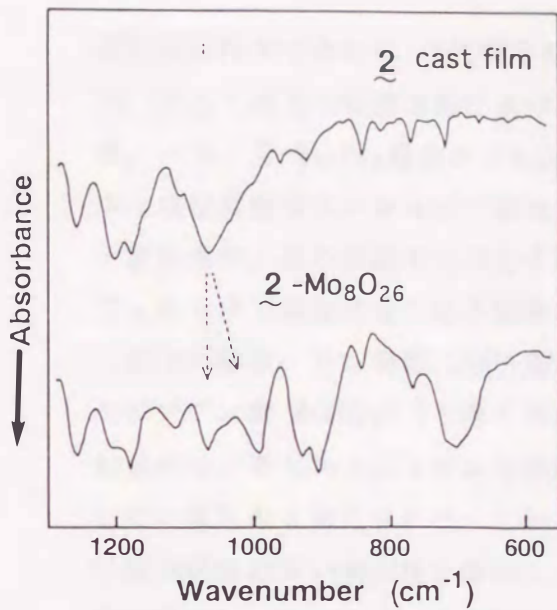


図7-16 2キャストフィルム、2-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub> 複合フィルムのFT-IRスペクトル

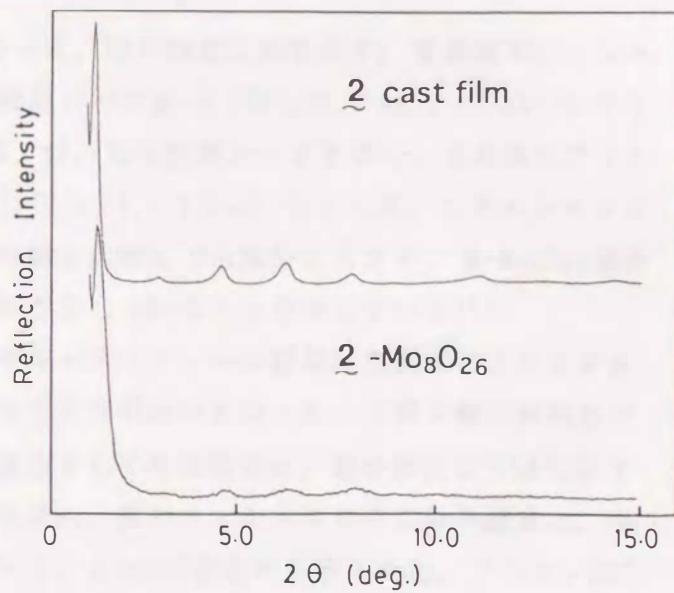


図7-17 2キャストフィルム、2-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub> 複合フィルムの反射X線回折パターン

(Mo=O,  $\nu_{as}$ )、849(Mo-O-Mo,  $\nu_{as}$ )、720(Mo-O-Mo,  $\nu_s$ ) cm<sup>-1</sup>に示し、これらはβ-(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>·5H<sub>2</sub>Oの特性吸収(941, 907, 853, 720 cm<sup>-1</sup>)とほぼ一致した<sup>13,14)</sup>。この結果、オクタモリブデン酸が2のキャストフィルム層間に導入されていることは明らかである。一方、2-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムには、997 cm<sup>-1</sup>に新たなピークが出現し、849 cm<sup>-1</sup>でのMo-O-Mo( $\nu_{as}$ )結合のピーク強度の減少が確認された。前者のピークは、おそらく2の親水部リン酸基のP-O伸縮振動(1069 cm<sup>-1</sup>)がモリブデンと縮合することで分裂しているものと考えられる<sup>21)</sup>。

図7-17には、2キャストフィルムと2-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムの反射X線回折測定の結果を示した。2単独のキャストフィルムでは、平均56 Åの長周期構造に基づく回折ピークが7次まで観察された。一方、2-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>フィルムでは、2単独の場合とほぼ同一の長周期長(56 Å)を示すものの、高次のピーク強度の減少が見られた。2-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルム中での二分子膜の配列秩

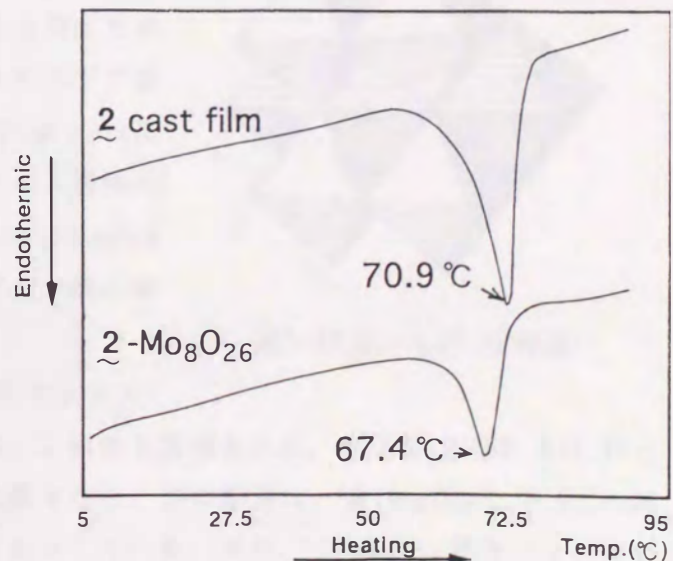


図7-18 2キャストフィルム、2-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub> 複合フィルムのDSCサーモグラム

序性を検討するために、DSC測定を行った。図7-18にこれを示す。 $\Sigma$ 単独のフィルムは、ゲル-液晶相転移挙動に基づく吸熱ピークを70.9°C ( $\Delta H = 54.0 \text{ kJ/mol}$ )に示した。一方、 $\Sigma\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムは、67.4°Cに吸熱ピークを示し、 $\Sigma$ 単独のフィルムとほぼ同様なエンタルピー変化量 ( $\Delta H = 51.6 \text{ kJ/mol}$ )を示した。このエンタルピー変化量は、他の関連する二分子膜の値と比較しても十分に大きく、 $\Sigma\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルム中で規則的な二分子膜構造が存在していることを示している<sup>16)</sup>。

以上の結果、リン酸型二分子膜 $\Sigma$ のキャストフィルム層間に浸漬法によりオクタモリブデン酸 ( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ )を導入可能なことが明らかとなった。反射X線回折測定の結果から、キャストフィルムの多層構造としての規則性は、複合化により幾分低下しているものと考えられる。しかしながら、複合フィルム中での二分子膜層は、分子配列構造の高い規則性を保持していることがDSC測定から示された。アニオン性二分子膜のキャストフィルム層間に同じくアニオン性の多核錯体 ( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ )が導入されたことから、多核錯体導入の駆動力が静電的相互作用でないことは明らかである。さらに、IRスペクトルでP-O-Mo結合に由来するピークが観察されたことから、オクタモリブデン酸と膜表面のリン酸基との共有結合の形成が強く示唆された。一般にモリブデンは、水溶液のpHが低くなるに従って順次縮合し、様々な多核錯体を形成することが知られている<sup>6)</sup>。即ち、アルカリ性水溶液では $\text{MoO}_4^{2-}$ の単核錯体種が存在し、pH = 3.0~6.5では、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 組成の多核錯体種が支配的に存在する。また、より酸性側では、 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ や $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ などの多核錯体種が形成され、最終的には $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の沈澱が生じる<sup>14)</sup>。 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ の10 mMの水溶液は弱酸性 (pH = 3.5 - 4.0)を示し、比較的縮合しやすい条件にあると考えられる。実際、 $\Sigma$ のキャストフィルムをモリブデン酸アンモニウム ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ )の水溶液 (pH = 7)に浸漬した場合、モリブデン酸がフィルム層間へ全く導入されない。また、前節での $1_2\text{-Mo}_8\text{O}_{25}$ 複合フィルム中には、オクタモリブデン酸の架橋構造が形成された。

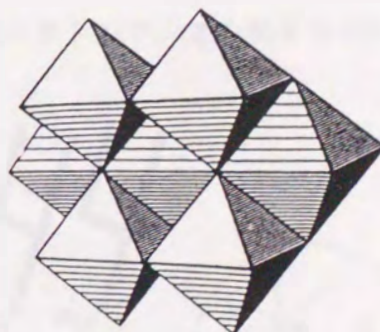


図7-19  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ の構造<sup>1)</sup>

$\Sigma\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルム中での酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )の含有量は、ICP測定から25.3 wt%と見積られた。化合物 $\Sigma$  (MW: 840.1)と $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  (MW: 1183.5)の分子量を考慮すると、この結果は、 $\Sigma:\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} = 4:1$ の組成の複合フィルムが形成されたことを示している。また、 $\Sigma\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの元素分析 (C, H, N)では、C = 47.65, H = 7.60, N = 2.94 wt%の複合組成が見積られた。このとき窒素に対する炭素の重量比 (C/N = 16.3)は、両親媒性化合物 $\Sigma$ のみから計算される値 (C/N = 39.4)よりも明らかに小さく、オクタモリブデン酸の導入に

[元素分析結果]

( $\Sigma$ - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルム)	C %	H %	N %	$\text{MoO}_3$	C/N
実測値	47.65	7.60	2.94	25.3	16.3
計算値	46.80	7.64	2.97	24.4	15.8

(ただし( $\Sigma$ ) $_4^{4-} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{2-} \cdot 6(\text{NH}_4^+) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として)

伴ってアンモニウムイオンが導入されていると考えられる<sup>27)</sup>。ICP測定(Mo)、元素分析(C, H, N)の結果と電気的中性条件を満たす最適な複合フィルムの組成は、( $\Sigma$ ) $_4^{4-} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{2-} \cdot 6(\text{NH}_4^+) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と考えられる。この組成から見積られる元素の重量比は、C = 46.80, H = 7.64, N = 2.97,  $\text{MoO}_3$  = 24.4 wt%であり、実測された値、C = 47.65, H = 7.60, N = 2.94,  $\text{MoO}_3$  = 25.3 wt%とほぼ一致した。

IRスペクトルから明らかなように、 $\Sigma$ - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルム中での酸化モリブデンは、 $\beta$ - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 構造を保持している。もちろん、オクタモリブデン酸がキャストフィルム層間の上下のリン酸基と結合するためには、 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 構造の2つの酸素原子がプロトン化した $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$ 種を形成する必要がある。一方、 $\Sigma$ のキャストフィルム層間にはモノプロトン化したリン酸基( $\text{R-PO}_4\text{H}^-$ )が配列している。これらのリン酸基の半分が $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$ 種と縮合すると、 $(\text{R-PO}_4\text{H})_2^{2-} \cdot (\text{R-PO}_4\text{-Mo}_8\text{O}_{24}\text{-O}_4\text{P-R})^{4-}$ 組成の複合化が可能である。このような複合組成では、層間の約半分の空間がオクタモリブデン酸によって占められている。残りの半分の空間を水分子と電気的中性条件を補うためのアンモニウムイオンとが占めると、( $\Sigma$ ) $_4^{4-} \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{2-} \cdot 6(\text{NH}_4^+) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 組成の複合フィルムが形成される。図7-16に示したIRスペクトルで、 $\Sigma$ の約半分のP-O伸

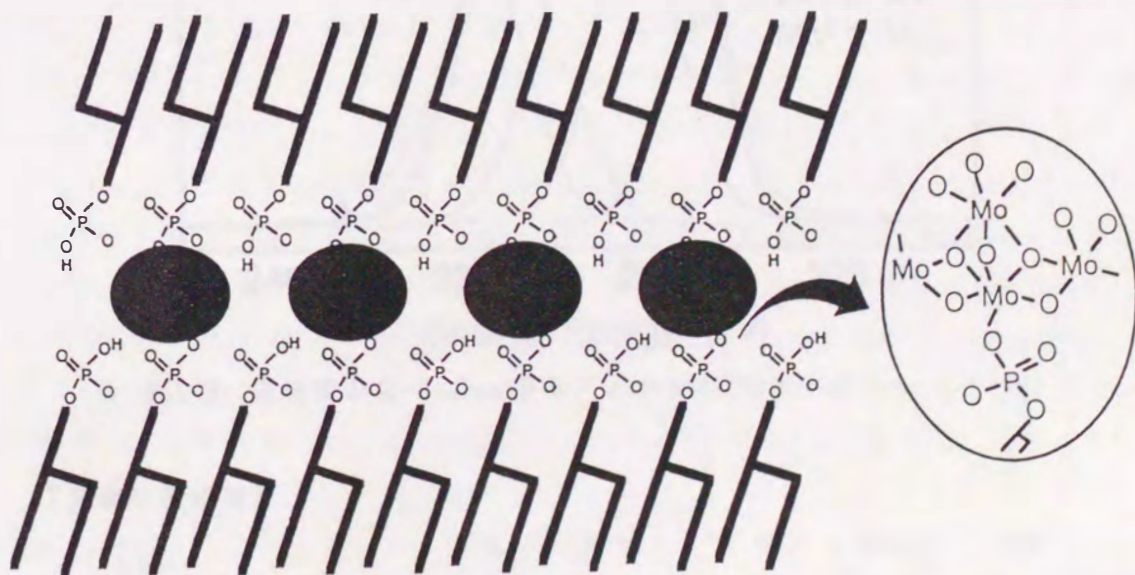


図7-20  $\Sigma$ - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの模式図 (黒丸はオクタモリブデン酸を示す)

縮振動( $1069\text{ cm}^{-1}$ )が $997\text{ cm}^{-1}$ にシフトしていることは、この複合組成を支持している。 $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの推定構造を図7-20に模式的に示した。

## (2) $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの還元挙動

$\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムを100 mMの硫酸ヒドラジン水溶液で還元すると、約1時間で黒色に変化した。このフィルムをさらに一日還元し、XPSスペクトルを測定した結果を図7-21に示す。 $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムのXPSスペクトルは、 $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{25}$ フィルムのMo(VI)、Mo(V)の結合エネルギー(232.4, 235.6, 231.2, 234.4 eV)を用いてカーブフィット可能であり、その結果、約8分の3のモリブデンが5価に還元されていることが明らかとなった。一方、還元後の $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ フィルムのUV-VIS-NIRスペクトルは、 $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{25}$ フィルムと比較してやや長波長シフトし、742 nmに唯一のピークを与えた。これらの結果、 $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの場合でも混合原子価状態の酸化モリブデンを作成できることが明らかとなった。しかしながら、ICP測定(Mo)から見積られた還元後のフィルムの酸化モリブデンの含有量は、19.0 wt%であり、また、元素分析(C, H, N)から、複合フィルム中での炭素の含有量が還元後に増加していることが示された。これらの結果、 $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ フィルムを硫酸ヒドラジン水溶液で還元した

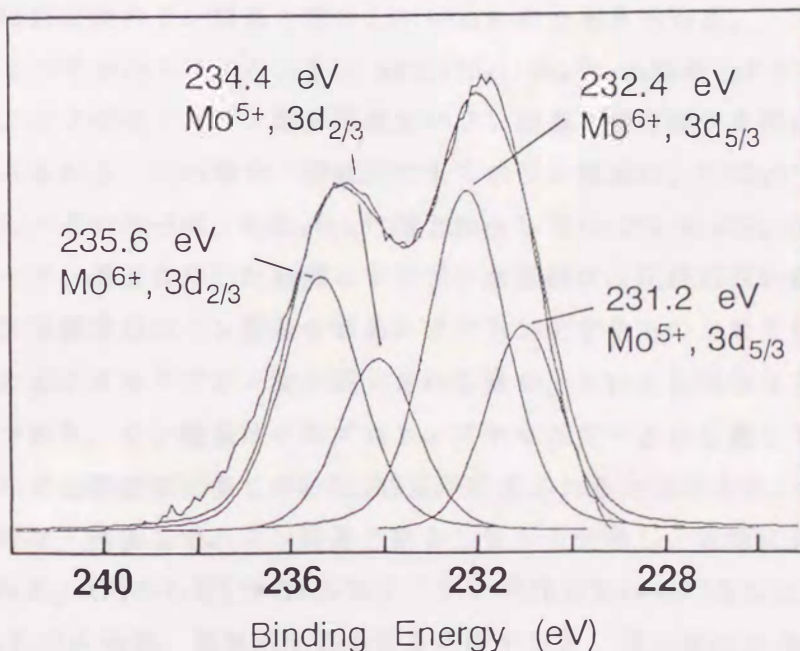


図7-21 還元後の $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムのXPSスペクトル

### [元素分析結果]

	C %	H %	N %	MoO <sub>3</sub>	C/N
$\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルム	47.65	7.60	2.94	25.3	16.3
還元後	52.61	8.00	1.88	19.0	28.0



場合、かなりのモリブデンイオン(約30%)が漏れ出していると考えられる。

還元後の $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ フィルム中での酸化モリブデンの構造を検討するためにFT-IRスペクトルを測定した(図7-22)。図7-22から明らかなように、還元後の $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ フィルムでは、還元前のフィルムの $\text{Mo=O}$ 結合の吸収(932、909  $\text{cm}^{-1}$ )が完全に消失し、これより高波数側におそらく $\text{P-O-Mo}$ 結合に由来すると考えられるブロードなピークを与えた。さらに、還元前の $\text{Mo-O-Mo}$ 結合に由来する849、720  $\text{cm}^{-1}$ でのピーク強度が著しく弱められた。これらの結果、還元後の $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムには、もはや $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}$ の構造が存在せず、モリブデン

原子の大半は膜表面のリン酸基と結合しているものと考えられる。

二分子膜 $\text{Zr}$ のキャストフィルムを10 mMの $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 水溶液(pH = 3.5 - 4.0)に浸漬すると、オクタモリブデン酸が膜表面のリン酸基と共有結合を形成しながらピラー状に導入される。この場合、膜表面の全てのリン酸基は、 $\text{R-PO}_4\text{H}^-$ のモノアニオン型で存在し、その半分は、 $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$ 種と結合して $(\text{R-PO}_4\text{-Mo}_8\text{O}_{24}\text{-O}_4\text{P-R})^{4-}$ となっている。一方、還元に用いた硫酸ヒドラジン水溶液は、比較的強い酸性(pH = 2)を示し、二分子膜表面のリン酸基を容易にプロトン化するものと考えられる。もちろん、層間のオクタモリブデン酸が還元される場合、これと協同的なプロトンの導入が不可欠であり、リン酸基はそのプロトンアクセプターとして働くであろう。このような条件では膜表面に多くの $\text{R-PO}_4\text{H}_2$ 基が形成されると推測され、層間のオクタモリブデン酸は、膜表面でのリン酸基と結合しながら分解し、同時に還元されるものと考えられる。XPSから約8分の3のモリブデンが還元されていること、ICP(Mo)や元素分析(C,H,N)の結果、電気的中性条件を考慮すると、還元後の $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムの組成は、 $(\text{Zr})_{5.8} \cdot (\text{NH}_4^+)_2 \cdot \text{HMo}_8\text{O}_{24}^{2-}$ となる<sup>28)</sup>。この結果は、複合フィルム中での化合物 $\text{Zr}$ の全てのリン酸基がプロトン化していることを示している。

#### 7-6 考察

近年、溶液中での無機合成化学の発展には目ざましいものがあり、毎年おびただしい数の多核錯体が発見され、その構造や特性が報告されている<sup>29-38)</sup>。このこと

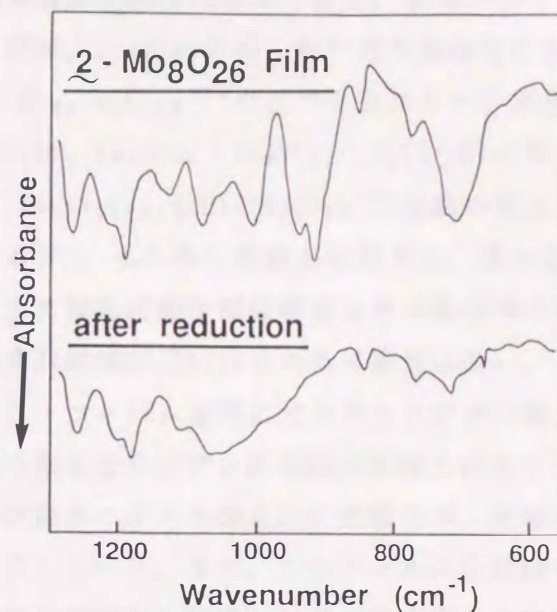


図7-22  $\text{Zr-Mo}_8\text{O}_{26}$ 複合フィルムのFT-IRスペクトル (上)還元前、(下)還元後

は、無機錯体の均一溶液からの固体形成過程が多様性に富んでおり、未知の多くの規則構造が存在することを示している。実際、Bradleyらは、 $\text{Fe}^{3+}$ の水溶液を注意深くアルカリ性にしていくと、 $[\text{FeO}_4\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ などのクラスターが形成されることを報告しており<sup>29)</sup>、またZhangらは、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ と $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ の塩酸水溶液を窒素下で加熱還流することで、 $[\text{Mo}_57\text{V}_6\text{O}_{193}(\text{NO})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{6-}$ 組成の巨大な多核錯体が形成されることを報告している<sup>30)</sup>。もちろん無機多核錯体は、様々な金属原子から作成することが可能であり、また酸化状態や配位構造などの多様性が考えられ、今後も様々な特性を持つ多くの多核錯体が見い出される可能性は高い。

本章では、カチオン性二分子膜のキャストフィルム層間にオクタモリブデン酸を高密度に導入すると、原子数個分の厚みの酸化モリブデン超薄膜が形成されることを示した。このことは、構造が明確な多核錯体の次元制御された架橋化が、究極の厚みの無機超薄膜の作成に有効なことを示している。また、このフィルムを硫酸ヒドラジンで還元すると、二分子膜との交互多層構造を保持したまま混合原子価酸化モリブデン超薄膜を作成することができた。還元後のフィルムは明確なIVCT吸収を示さず、還元サイトが1個の $\text{MoO}_6$ 八面体サイトに局在化していることが示された。従って、キャストフィルム層間での混合原子価酸化モリブデン超薄膜は、電気的には絶縁体であることが予想され、半導体超薄膜としての量子化学的な特性は期待できない。これは、稜架橋した金属酸化物に一般的に予想される特徴であり、オクタモリブデン酸自身の構造に由来している<sup>2)</sup>。今後、磁性や導電性、誘電性、圧電性など金属酸化物の多くの重要な性質を発現させるため、あるいは半導体超格子などの新しい物性材料を開発するためには、点架橋したペロブスカイト構造を持つ無機超薄膜を作成する必要がある<sup>3)</sup>。水溶液中での多様な多核錯体の構造やそれらの特性が明らかになるにつれて、この問題は解決できると考えられる。

一方、リン酸とモリブデン酸との高い親和性を利用することで、オクタモリブデン酸を層状固定化することも可能となった。アニオン性二分子膜の表面にアニオン性の多核錯体( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ )が固定化されたことは、リン酸とモリブデン酸との組合せが共有結合の形成に非常に適していることを実証している。また、有機物と金属酸化物とを直接結び付けることが可能となったことは、これらの精密複合化を行う上での重要な指針を与えるものと考えられる。リン酸は、モリブデンに限らず、他の多くの遷移金属イオン( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ 等)と高い親和性を持つことが知られている。また、最近では、リン酸とジルコニウムなどの組合せを利用して、様々な有機分子の多層構造を作成する研究が活発に行われるようになってきた<sup>39), 40)</sup>。一方、本章で得られた結果は、リン酸基が遷移金属イオンだけでなく遷移金属酸化物とのインターフェイスとしても有効に働くことを示唆している。

これらの結果は、広範囲な無機材料の組織化や有機化合物との精密複合化のため

に多くの知見を与えるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) A.F.Wells, "Structural Inorganic Chemistry," Clarendon Press, Oxford (1984)
- 2) 日本化学会編, "季刊化学総説20, ポリ酸の化学," 学会出版センター(1993)
- 3) 日本化学会編, "実験化学講座16, 無機化合物," 丸善(1993)
- 4) 日本化学会編, "季刊化学総説3, 珍しい原子価状態," 学会出版センター(1988)
- 5) 工藤徹一, 岸本昭, 高野早苗, 合川義寛, 応用物理, 61, 226(1992)
- 6) D.L.Keper, "The Early Transition Metals," Academic Press, London/New York(1972)
- 7) A.C.Dengel, W.P.Griffith, B.C.Parkin, J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1993, 2683
- 8) G.S.Kim, K.S.Hagen, C.L.Hill, Inorg.Chem., 31, 5316(1992)
- 9) 松本和子, 酒井健, 現代化学, 1990, 55
- 10) 木野村暢一, 熊田伸弘, 表面, 31, 436(1993)
- 11) L.A.Mundi, R.C.Haushalter, Inorg.Chem., 31, 3050(1992)
- 12) J.Aveston, E.W.Anacker, J.S.Johnson, Inorg.Chem., 3, 735(1964)
- 13) W.G.Klemperer, W.Shum, J.Am.Chem.Soc., 98, 8291(1976)
- 14) J.M.Coddington, M.J.Taylor, J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1990, 41
- 15) 本章での  $\perp$ -HClキャストフィルムの相転移温度(59.7°C)は、5章で述べた  $\perp$ -HClキャストフィルムの相転移温度(73°C)とは異なっている。これは、前者(59.7°C)がサンプルパンを密封した場合の値であり、後者(73°C)が密封せずに測定したことに由来している。
- 16) T.Kunitake, R.Ando, Y.Ishikawa, Memoirs Facul.Eng., Kyushu Univ., 46, 221(1986)
- 17) この組成での酸化モリブデンの含有量は、 $\text{MoO}_3 = 40.1 \text{ wt}\%$ と計算される。
- 18) 2つのメチレン鎖の断面の分子占有面積は、n-オクタン結晶では $40.29 \text{ \AA}^2$ 、ステアリン酸結晶では $36.71 \text{ \AA}^2$ 、ポリエチレン結晶では $36.48 \text{ \AA}^2$ と報告されている。
- 19) 日本化学会編, "化学便覧基礎編II", 丸善(1984)
- 20) 岡村誠三他共著, "高分子化学序論, 第2版," 化学同人(1981)
- 21) R.I.Buckley, R.J.H.Clark, Coord.Chem.Rev., 65, 167(1985)
- 22) M.T.Pope, Inorg.Chem., 11, 1974(1972)

- 23) 図7-1の構造では2つのmono-oxo typeのMoO<sub>6</sub>単位を有する。しかしながら、X線構造解析の結果では、これらのMoO<sub>6</sub>単位のcis位の2つの酸素のMo-O結合が著しく短いことが明らかとなっている。  
T. J. R. Weakley, *Polyhedron* 1, 17, 1982
- 24) C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3194 (1982)
- 25) D. Briggs, M. P. Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy," Wiley, New York (1983)
- 26) M. P. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates," Springer-Verlag, Berlin (1983)
- 27)  $\Sigma$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルム中にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンが存在しないことが、<sup>1</sup>H-NMR測定から明らかになっている。
- 28) この組成から計算される各元素の重量比は、C = 52.87, H = 8.06, N = 1.80, MoO<sub>3</sub> = 19.0 wt%であり、還元後の $\Sigma$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>複合フィルムの実測値ときわめて一致している。
- 29) S. M. Bradley, R. A. Kydd, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2407
- 30) S. Zhang, G. Huang, M. Shao, Y. Tang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 37
- 31) D. Hou, K. S. Hagen, C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 426
- 32) I. Creaser, M. C. Heckel, R. J. Neitz, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 32, 1573 (1993)
- 33) M. I. Khan, Q. Chen, D. P. Goshorn, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 32, 672 (1993)
- 34) M. I. Khan, Q. Chen, H. Hope, S. Parkin, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 32, 2929 (1993)
- 35) H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.*, 128, 209 (1993)
- 36) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. H. Smith, *Chem. Rev.*, 93, 1205 (1993)
- 37) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science*, 265, 1054 (1994)
- 38) M. I. Khan, Y. S. Lee, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 5001 (1994)
- 39) G. Cao, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.*, 25, 420 (1992)
- 40) H. C. Yang, K. Aoki, H. G. Hong, D. D. Sackett, M. F. Arendt, S. L. Yau, C. M. Bell, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11855 (1993)

## 第8章 結論

## 8-1 総括

本研究では、配位高分子、金属ハライド、金属カルコゲナイト、金属酸化物など広範囲の無機物質を取り扱い、分子膜と無機材料との精密複合化の手法を広く一般化してきた。二分子膜キャストフィルム層間で構造制御された無機材料は、いずれも興味深い物理化学的特性を有し、実用的にも有望な材料と考えられる。さらに、これらの新物質の創造を通して低次元無機固体の構造・反応制御のための多くの具体的な手法が見出されたことは、本研究の最大の成果であろう。

本章では、本研究で述べられた研究成果を総括し、今後の展望について考察する。

① 架橋配位子であるジチオオキザミド基を疎水部に持つ両親媒性化合物は、銅イオンと1:1組成で錯化し、配位高分子を形成した。この配位高分子は、水中で規則的な会合体を形成し、過剰の銅イオンの存在下でも安定に存在した。また、この水溶液をキャストすると多層分子膜構造を有する柔軟なフィルムが得られた。さらにこのフィルムの極低温での磁化率測定より、配位高分子の構造ならびに重合度に関する検討が可能となった。これらの結果は、架橋配位子に自己組織化能を付与することにより、本来アモルファスパウダーとして得られる配位高分子を規則配向させることが可能なことを示しており、配位高分子の高次構造制御を行うための新しい手法と言える。さらに、層状に独立した配位高分子内にも強力な反強磁性相互作用の存在が確認されたことから、新規磁性材料として応用が期待できよう(第3章)。

② 二分子膜のキャストフィルム層間に金属ハライド錯体( $\text{CuCl}_4^{2-}$ 、 $\text{CdBr}_4^{2-}$ 等)を導入する新しい手法として、イオン交換法ならびにco-cast法を見出した。層間に静電的に導入された金属ハライド錯体は、フィルム面内で規則的に配向しており、極めて異方的なESRスペクトルを与えた。また、配位性親水部を有する様々な膜形成化合物を用いた系統的な研究から、二分子膜の表面構造と導入された錯体の配位構造・配列様式に関する一般的知見を得ることができた(第4章)。二分子膜の表面電荷もしくは配位性基の配列構造を利用する金属錯体の構造・反応制御が可能となったことは、本研究での最も重要な成果である。

③ キャストフィルム層間に導入されたカドミウム錯体ならびに関連錯体に対して $^{113}\text{Cd}$  MAS-NMRの系統的な研究を行い、化学シフトと配位構造との関係を明らかにした(第4章)。また、カドミウムハライド錯体の配位構造と $\text{H}_2\text{S}$ ガスとの反応性に関し、 $^{113}\text{Cd}$  MAS-NMRを用いて直接評価することが可能となった(第5章)。

④ 配位性二分子膜(サイクラム、エチレンジアミン等)のキャストフィルム層間に導入されたカドミウム錯体を $\text{H}_2\text{S}$ ガスに曝すことにより、量子サイズ領域のCdS超微粒子(直径20~50 Å)を作成することが可能となった。これらの超微粒子の粒径は構成分子の分子構造や二分子膜の物理化学的状態(相転移等)によって制御することができた。一方、カドミウムハライド錯体の二層構造を有する複合フィルムからは新規イオウ架橋カドミウムハライドクラスターが形成した。即ち、層間でのカドミウムハライド錯体の配列構造を用いて $\text{H}_2\text{S}$ ガスとの反応性を制御可能なことが示された(第5章)。これらの結果は、分子集合体を利用する無機合成や反応制御に新たな設計指針を与えるものと考えられる。

⑤ イオン交換法による金属ハライド錯体の層状固定化の手法をより大きな多核錯体( $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 、 $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ )へと拡張し、本手法が電荷を有する広範囲の無機化合物へと広く一般化できることを示した。キャストフィルムの多重層構造はそれぞれ独立に安定な二分子膜層から構成されている。従ってイオン交換法による多核錯体の導入では、錯体の電荷やサイズに関わらずキャストフィルム本来の配列秩序性がほとんど失われない(第6章)。これらは、二分子膜が持つ他の層状分子集合体(LB膜、液晶)とは決定的に異なる特徴であり、キャストフィルムが二次元無機材料作成のための有効な分子鋳型であることを示している。

⑥ エチレンジアミン型二分子膜のキャストフィルム層間にオクタモリブデン酸イオン( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ )を導入すると、フィルム層間で酸化物クラスター同士が縮合し、原子数個分の厚みの無機超薄膜が得られることを見出した。また、二分子膜層間で作成された酸化モリブデン超薄膜は、それ自身独立した安定性を有し、有機溶媒に分散しても超薄膜構造を保持していることが透過型電子顕微鏡観察より明らかとなった。このフィルムを硫酸ヒドラジンで還元すると、電子の導入と協同的にエチレンジアミン部位がプロトン化し、規則的な有機・無機交互多層構造を損なわずに混合原子価酸化モリブデン超薄膜を作成することが可能となった(第7章)。

⑦ リン酸とモリブデン酸との強い結合性を利用することで、リン酸型二分子膜の層間にアニオン種であるオクタモリブデン酸イオン( $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ )を導入できることを見出した。この場合、オクタモリブデン酸は、クラスター構造を保持したまま4つの膜分子あたりに1個導入され、膜層間で周期的なピラーが形成していると考えられる。また、複合フィルムを硫酸ヒドラジンにより化学的に還元すると、膜表面のリン酸基が直接結合した $\text{Mo(V)}-\text{Mo(VI)}$ 混合原子価酸化モリブデン超薄膜を作成できた(第7章)。

8-2 今後の展望

本研究では、無機材料の分子レベルの構造制御を実現するための、有機分子膜を利用する多くの具体的な手法を見出してきた。特に二分子膜の表面設計による無機化合物の反応制御の手法は、現在のところ我々の研究以外には見あたらず、新しい観点に基づいた精密無機材料の作成手法としてさらに発展しようとしている。

以下に本論文に関連して行われた無機材料合成に関する他の研究例ならびに本研究での成果を基礎として現在活発に展開されている研究例を示す。

① 金属ハライドクラスターの次元制御

第4章で述べたカドミウム、銅ハライド錯体の配向制御の手法は、多くの金属ハライド錯体に応用することが可能である。既に著者ならびに君塚らは、様々な表面電荷密度を有するカチオン性二分子膜の層間に励起子吸収特性を持つアニオン性鉛ハライド錯体( $PbX_4^{2-}$ ,  $X = Cl^-, Br^-, I^-$ )を静電的に固定化し、大きさの異なる鉛ハライドクラスターを作り分けることに成功している<sup>1-3)</sup>。さらに近年、金属ハライド錯体と二分子膜表面との水素結合を利用して錯体の配位構造(架橋構造)を制御する手法も見出されつつある<sup>4)</sup>。これらの研究は、二次元以下での無機固体の構造制御を行うための革新的な技術と考えられるだけでなく、分子 → クラスター → 結晶(固体)へと存在状態に依存して変化する無機物質の物理的性質を理解するためにも重要であると考えられる。

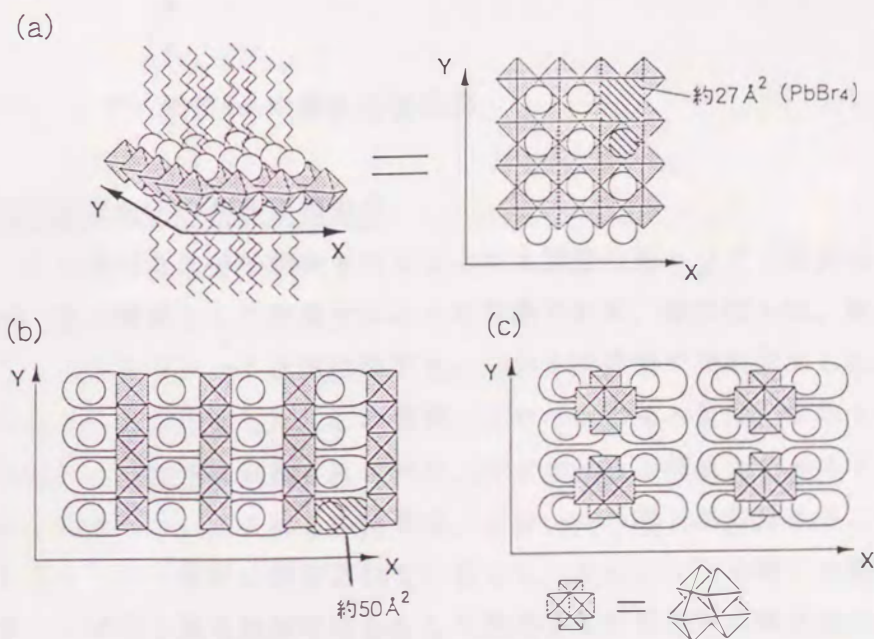


図8-1 二分子膜層間での低次元鉛ハライドクラスターの構造<sup>1-3)</sup> (a)二次元架橋ペロブスカイト (b)1次元 $PbBr_4$ 架橋ペロブスカイト(linear type) (c)0次元 $PbBr_4$ キューバンクラスター(dot type)

### ② 低次元シアン架橋錯体の逐次合成

既に君塚らは、キャストフィルム層間に静電的に固定化された種々の金属シアン錯体( $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ )を、第二の金属イオン( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )で架橋することで二次元配向した銅(II)シアン架橋錯体もしくは鉄シアノ混合原子価クラスターの作成に成功している<sup>5)</sup>。さらに、ビピリジニウム親水基を有する二分子膜を用いて、低次元シアン架橋錯体と二分子膜表面との光化学的な電子授受による混合原子価錯体の作成に関する検討が行われている。二分子膜表面と低次元シアン架橋錯体との間の電子的なコミュニケーションが可能となれば、混合原子価錯体の応用開発のための新しいアプローチとなるであろう。

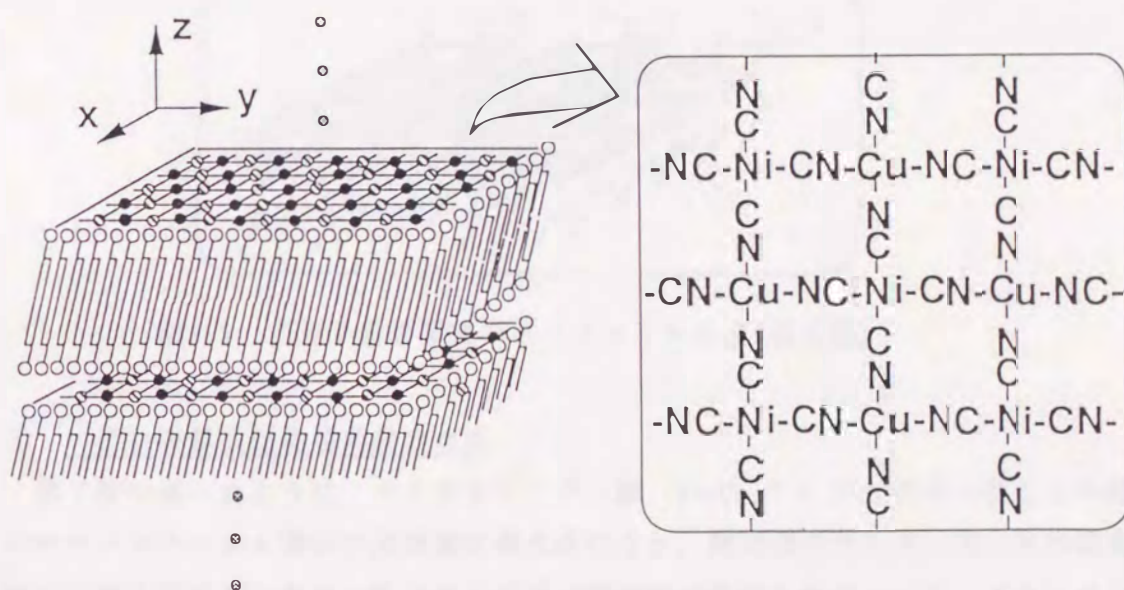


図8-2 シアノ架橋Cu-Ni錯体の模式図

### ③ 機能性高分子の精密固相重合

第4章で述べた二分子膜キャストフィルム層間の銅ハライド錯体は、機能性高分子の酸化還元触媒として利用することが可能である。最近我々は、銅ハライド錯体複合フィルムをピロール蒸気に曝すと、二分子膜層間で規則配向したポリピロールが得られることを見出した。この場合、ピロールの導入量は、ホストである複合フィルムによって厳密に制御されており、ポリピロール形成後もホストの分子配列構造は全く乱されない。これらの結果は、ピロールの還元が銅錯体が二次元配列したキャストフィルム層間に限定されていること、さらに二分子膜・無機複合フィルムを利用して遷移金属を規則的に含有した新規導電性高分子の精密重合が可能であることを示している。既に我々は、二分子膜キャストフィルム層間での銅ハライド錯体の構造や配列パターンをある程度制御することを可能にしており<sup>4)</sup>、これらの錯体の配列様式の多様性を機能性高分子合成に応用するならば、従来にはない全く新



しい電子・物性材料の設計指針が得られるものと考えられる。

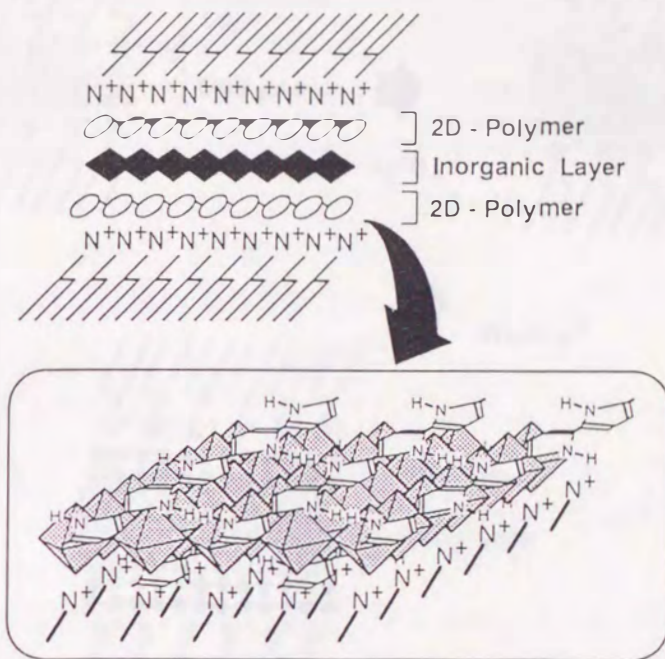


図8-3 二分子膜層間でのポリピロール合成(模式図)

④ ヘテロ金属酸化物超薄膜の作成

第7章で述べたように、オクタモリブデン酸 ( $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) がカチオン性二分子膜のキャストフィルム層間に高濃度に導入されると、酸化物クラスター同士が架橋重合し、原子数個分の厚みの酸化モリブデン超薄膜が形成される。一方、オクタモリブデン酸は、それ自身負電荷を持つにもかかわらず、リン酸型二分子膜のキャストフィルム層間にも共有結合を形成して導入される。これら2つのクラスター導入原理(静電的相互作用と共有結合形成による導入)を交互に利用することにより、任意の厚みのヘテロ金属酸化物超薄膜の作成が可能であると考えられる。実際、二分子膜-酸化モリブデン複合フィルムをリン酸水溶液に浸した後、再びモリブデン酸水溶液に浸すと、はじめの酸化モリブデン超薄膜の上下にリン酸を介した新たな酸化モリブデン層が形成されることが明らかとなっている(図8-4)。現時点では、第二の酸化モリブデンの導入量が充分ではなく、厳密に膜厚制御された金属酸化物超薄膜を得るには至っていない。しかしながら、ナノレベルで厚みが制御された金属酸化物超薄膜の作成が可能となれば、メソスコピック領域(10~100 Å)の半導体超薄膜が得られるだけでなく、その電子物性材料としての特性解明という学術的に極めて興味深い研究対象となる。さらにこれらは、実用的にも広範囲な応用が可能であると考えられる。

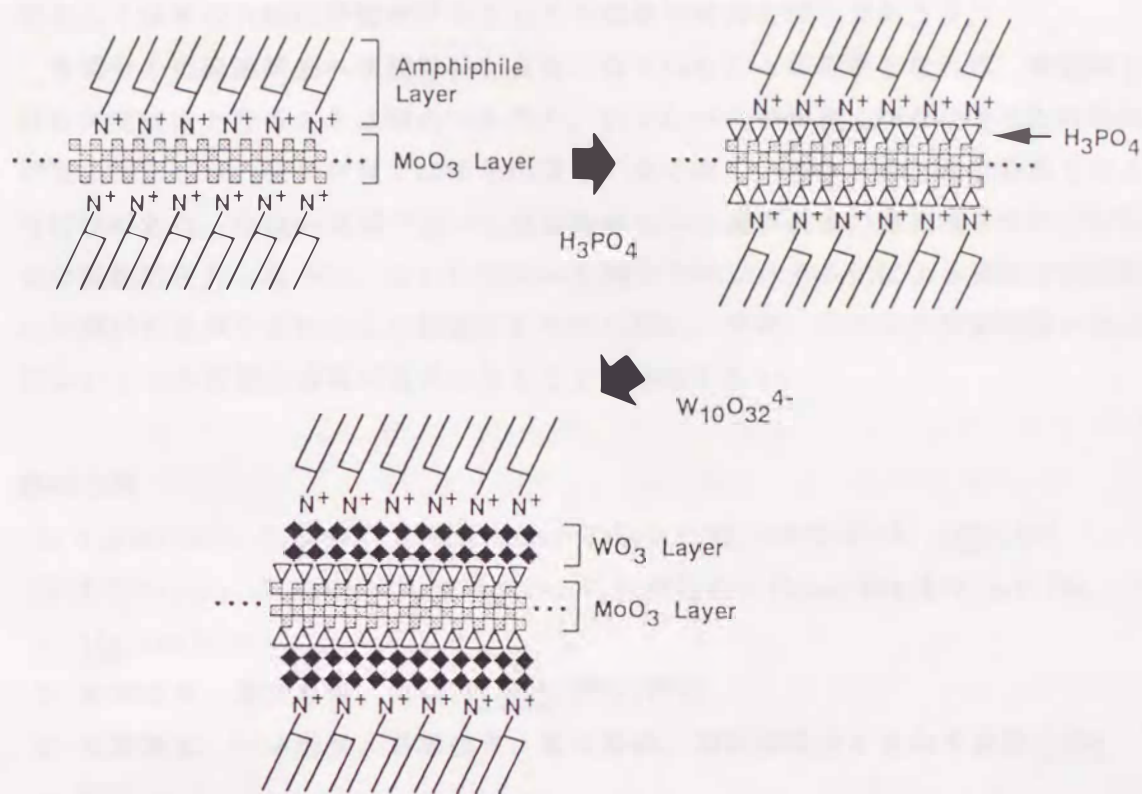


図8-4 キャストフィルム層間でのヘテロ金属酸化物超薄膜の作成

### 8-3 結言

二分子膜キャストフィルムの多重層構造は、それぞれ独立に安定な二分子膜から構成されており、金属錯体の導入や酸化物超薄膜の作成もしくはこれらを化学的に反応させた場合でも、その本来の層構造が保持される。さらに二分子膜は自己組織的な分子集合体であり、無機物との複合化に伴ってその二次元面内での分子配向を微妙に変化させ、安定な複合構造を実現する。即ち、二分子膜キャストフィルムは層内の高い構造安定性とこれと相反する層間の大きな自由度を合わせ持つ二次元の異方的構造媒体として位置づけられる。これらは、二分子膜の他の層状ホスト(グラファイト、層状金属酸化物もしくはカルコゲナイト、リン酸ジルコニウム、LBフィルム等)とは決定的に異なる分子鑄型としての最大の特徴であり、固相反応場としての二分子膜の広範囲な利用を可能にしていると考えられる。

本研究では、二分子膜キャストフィルムを分子鑄型とする多様な無機化合物の構造・反応制御手法を確立した。また、二分子膜の表面構造と無機物とを分子レベルで対応づけるインターフェイスとして、配位結合、静電的相互作用、水素結合、共有結合など多くの様式を見出した。これらは、有機化合物と比較して精密構造制御手法の立ち後れが指摘されていた無機材料に新たな設計指針を与える先駆的研究と位置づけられる。さらに、最近注目されているバイオミネラリゼーションの機構解

明もしくはその合成化学的モデルとしても重要な意味を持つであろう。

有機分子の組織構造へ無機材料を自在に取り込むことが可能となれば、飛躍的な材料開発技術となることは明白であろう。分子レベルで精密に複合化させた材料は従来の相レベルの複合材料では予想出来ない全く新しい特徴を有する物質群となる可能性がある。今後の展望で述べた導電性高分子と遷移金属の精密複合材料などはその先駆的研究となろう。さらに従来の有機分子のシステム化による機能材料設計に無機材料を取り込むことの意義は計り知れない。今後、このような新物質の創造において、本研究の成果が基礎となることを期待したい。

#### 参考文献

- 1) N. Kimizuka, T. Maeda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1993, 941
- 2) N. Kimizuka, T. Maeda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 15A, 595 (1994)
- 3) 君塚信夫, 国武豊喜, *化学*, 48(10), 730 (1993)
- 4) 北島康朗, 一ノ瀬泉, 君塚信夫, 国武豊喜, 第43回高分子学会予稿集, 1994, 695
- 5) N. Kimizuka, T. Handa, I. Ichinose, T. Kunitake, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 2483 (1995)

## 謝 辞

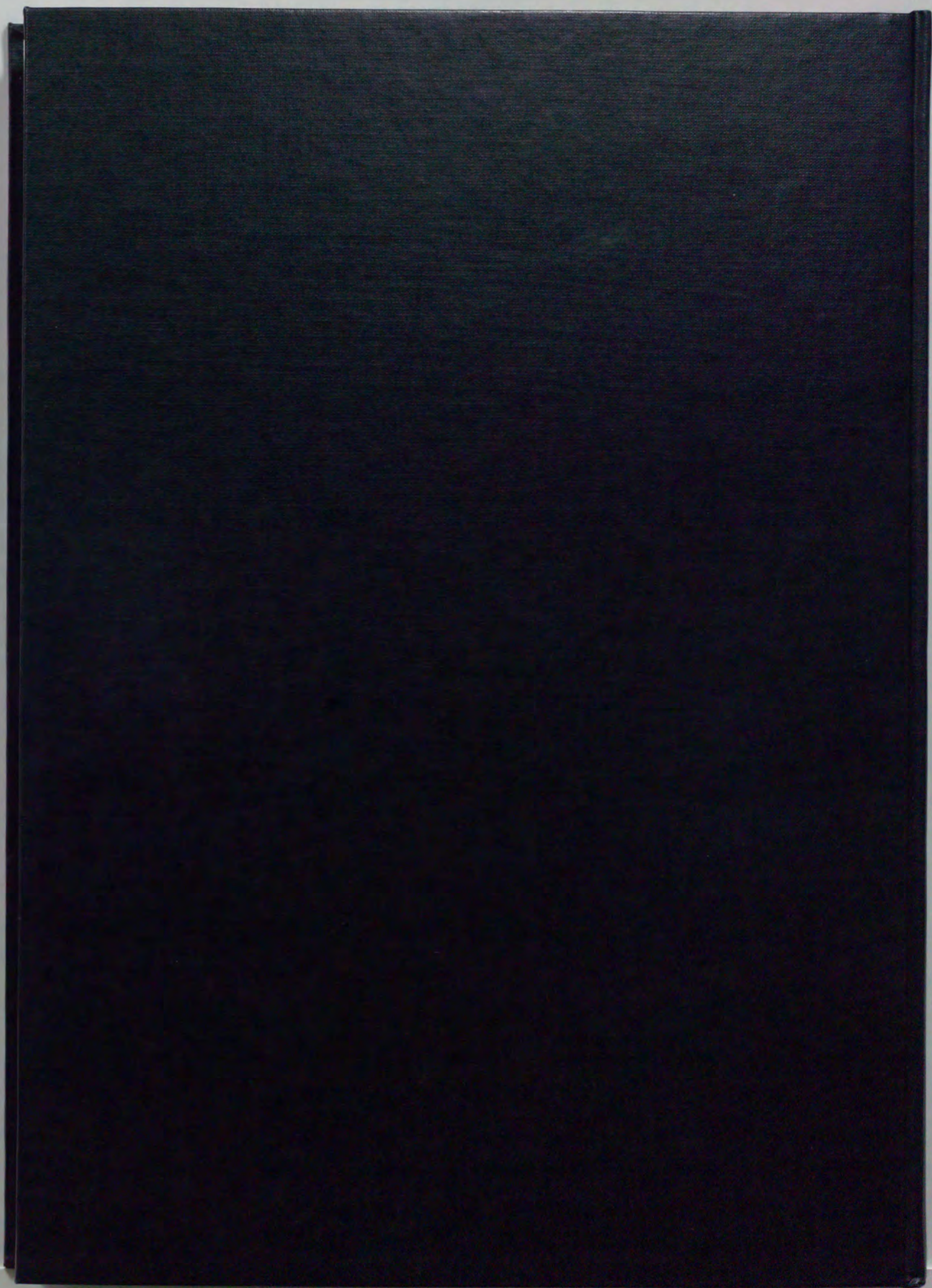
本研究を行うにあたり、終始懇切なる御指導を賜りました九州大学工学部 国武豊喜教授に心から感謝の意を表します。

本論文を執筆するにあたり有益な御教示、御助言を戴きました九州大学工学部 加藤昭夫教授、梶山千里教授、高木誠教授に厚く御礼申し上げます。さらに、本研究を進めるにあたり多くの直接的な御助言を戴き、また終始励まして戴きました九州大学工学部 君塚信夫助教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるための基礎能力を教育、指導して戴きました村上幸人教授、松尾拓教授、中塩文行教授、新海征治教授、山田淳教授をはじめとする九州大学工学部 応用物質化学科分子システム工学コースの先生方に深く感謝いたします。また、研究室において直接御指導を戴きました九州大学工学部 浜地格先生、石川雄一先生(現 大分大学)に感謝いたします。

固体NMR測定 of 技術的な面やX線構造解析の測定で大変お世話になりました福岡県工業技術センター 中嶋和昭氏、諫山宗敏氏に深く感謝致します。また、XPS測定をはじめ固定化二分子膜の構造解析において多くのご協力を戴きました新技術事業団国武化学組織プロジェクトの研究員の皆様に深く感謝いたします。

さらに、同じ研究室にあって大変お世話になりました安藤玲子教務員、津田千晶補佐員、玉井文恵補佐員、伊藤千衣補佐員をはじめ国武研究室の皆様方、特に無機クラスターの研究を共に行ってくれた学生諸氏に感謝いたします。最後に、種々研究上の便宜を与えて下さいました教室職員の皆様方に感謝いたします。

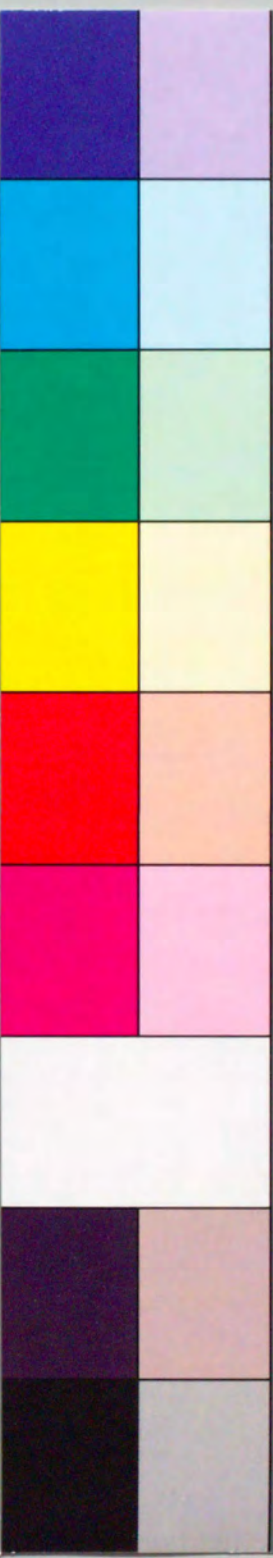


inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

