



Title	Mo3層空間におけるNi (II) -ルベアン酸配位高分子の合成
Author(s)	孫, 淳信
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32161
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

[10]

氏名・(本籍)	孫 淳 信
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 3 8 6 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 9 月 30 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	MoO₃層空間におけるNi(II)-ルベアン酸配位高分子の合成
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 教授 新村 陽一 教授 京極 好正

論 文 内 容 の 要 旨

有機化合物分子または有機分子陰イオンである多座配位子が配位結合により金属イオン（通常遷移金属イオン）と架橋的に結合し、線状平面網状あるいは立体網状の高分子となったものを配位高分子という。この配位高分子には半導体的電気性質、光電導性、耐熱性および触媒活性などの興味ある性質を示すことが多い。しかしながら配位高分子は一般に不溶・不融性かつ非結晶である為にその分子量や分子構造の決定が難しく、それらの性質と構造とを結びつけた議論は限られている。たとえば遷移金属イオンの分析試薬として有名なルベアン酸（ジチオオキザミド、RAと略す）とNi²⁺イオンとから通常の溶液反応法によって合成される配位高分子はNi原子に対してRA分子が平面四配位結合したものと八面体六配位したものとが複雑に混り合って三次元的に連なった構造であろうと推定されているにすぎず、両者の混り合いの比率は再現性に乏しい。

本研究では層状無機化合物の二次元的に制約された層空間を利用することにより立体規則のある配位高分子を合成することを目的としてMoO₃層間内でのNiとRAとの反応を試みた。さらに本研究ではホスト化合物だけを溶かすことによって、層間で形成された二次元立体規則のあるNi-RA配位高分子を取り出すことにも成功し、二次元立体規則のあるNi-RA配位高分子のもつ種々の性質を測定することができた。

試薬特級MoO₃粉末2gをいくつかの濃度（0.2~1.5mole/l）に調製した強還元剤Na₂S₂O₄水溶液100mlに25℃で24hrサスペンションさせると、Mo⁶⁺がMo⁵⁺に還元されるに伴い、MoO₃の層間に還元剤の濃度に比例してNa_x(H₂O)_nMoO₃の組成で最大X=0.5まで、交換性陽イオンであるNa⁺と水分子が取り込まれた。種々の組成のNa_x(H₂O)_nMoO₃(0.1<X≤0.25)を1MNiCl₂水溶液中で

100°C, 24hr 反応させると層間の Na^+ イオンが完全に Ni^{2+} イオンで置換された $\text{Ni}_x/2 (\text{H}_2\text{O})_n \text{M}_0\text{O}_3$ が生成された。

また $\text{Na}_{0.5} (\text{H}_2\text{O})_n \text{M}_0\text{O}_3$ はアンモニア, ピリジン, アニリン等の有機物を吸着して粘土と同様に Sorption type の化合物を作ることがわかった。

以上の予備的実験より, $\text{A}_x (\text{H}_2\text{O})_n \text{M}_0\text{O}_3$ ($\text{A}_x = \text{Na}, \text{Ni} \cdots$) は粘土鉱物と同様に層間に有機物を吸着することが出来, またイオン交換性および層間のイオンの濃度を任意に制御できる等の性質を有することがわかり, 本研究のためのホスト化合物として適していることがわかった。

$\text{Ni}_{0.25} (\text{H}_2\text{O})_n \text{M}_0\text{O}_3$ を RA のアセトン飽和溶液中に入れて 60°C で 3 日間反応させて得られた生成物の化学分析の結果・層間内に RA と Ni^{2+} イオンを 1 : 1 のモル比で含む複合体が形成されていることがわかった。(以後 RA-Ni- M_0O_3 複合体として表わす)

RA と Ni^{2+} イオンは化学分析値, 熱分析, 赤外スペクトルおよび複合体の示す反磁性より, 層間で配位高分子を形成していると考えられる。

この複合体 RA-Ni- M_0O_3 を $1\text{MNH}_4\text{Cl}$ 水溶液中で約 1 hr 煮沸するとホストの無機層 ($\text{H}_{0.5} \text{M}_0\text{O}_3$) は溶け, 層間に存在する配位高分子を取り出すことができた。(以後取り出した配位高分子を Ni-RA (layer) として表わす。) 化学分析の結果, この Ni-RA (layer) についても Ni と RA のモル比は 1 : 1 であることがわかった。

RA-Ni- M_0O_3 の層間距離は 9.5\AA であり, この値は M_0O_3 自身の層間距離 6.9\AA に比べ約 2.6\AA 程増大している。この層間隔より吸着された RA 分子がその分子面を M_0O_3 層面に平行な状態で配列していることがわかった。RA-Ni- M_0O_3 の熱分析の結果, 約 380°C 付近で分解することがわかったが, この温度は通常の溶液反応法で合成された Ni-RA 配位高分子 (Ni-RA (bulk) と以後表わす) に比べて約 100°C 程高かった。また Ni-RA (layer) の分解温度は約 330°C で RA-Ni- M_0O_3 よりも低かった。

赤外吸収スペクトルの測定の結果, Ni-RA (bulk) のスペクトルでは Ni に 4 配位した RA の ν_{c-s} と六配位した場合の ν_{c-s} の 2 本のピークが観測されたのに対し Ni-RA (layer) では Ni に四配位した ν_{c-s} のみが見られた。また磁気測定によると, Ni-RA (bulk) では常磁性的挙動を示すのに対し, RA-Ni- M_0O_3 及び Ni-RA (layer) では反磁性を示しており, Ni に関して RA が平面四配位結合していることが確認された。

以上の結果からわかるように層状無機化合物である M_0O_3 を利用することによって, その層空間で二次元立体規則性のある Ni-RA 配位高分子を合成することができ, その赤外吸収スペクトル, 磁気的性質および熱的性質を明らかにすることができた。

本研究はルベアン酸以外の種々の大きさをもった配位子の場合にも, 同様の方法によって, 層間内で配位子同志の接触を可能にするように層間陽イオンの量を制御すれば立体規則性のある配位高分子を合成することが可能であることを示している。

本研究によって開発された合成方法は, いくつかの構造モデルが提唱されている配位高分子に関する研究の現状において明確な規則性をもった化合物の合成を可能にし, 構造に起因する種々の性質を明らかにするうえで, 有力な手段であると考えられる。

論文の審査結果の要旨

配位高分子は通常多産配位子を含む溶液と金属イオンを含む溶液とを混合することにより生成する沈澱として得られるが、このようにして合成された配位高分子は、立体規則性に欠けることが多く、高分子特有の不溶解性、不融性および非晶質であることと相まって、その分子量および分子構造の決定が困難である。このため、構造とその配位高分子の示す性質との関連性についての研究には限界があり、立体規則性のある配位高分子の合成が久しく望まれていた。

孫淳信君は、無機層状化合物の二次元的空間を立体規則性のある配位高分子の合成に利用することに思い至り、配位子として遷移金属の分析試薬として有名なルベアン酸を層状化合物として $Ni_x Mo_3 O_{10}$ を、夫々選んでNiとルベアン酸から成る立体規則性のある配位高分子の合成を試みた。

その結果、ルベアン酸の分子の大きさに合わせて、層間の Ni^{2+} イオンの濃度を制御することにより、 MoO_3 層間において平面4配位からのみ成るNi(II)~ルベアン酸配位高分子を合成し、さらにこの配位高分子のみを層間よりとり出すことに成功した。さらに、この平面4配位のみから成るNi(II)-ルベアン酸配位高分子の熱的安定性、赤外吸収スペクトル、および磁氣的性質を明らかにすることにより、従来八面体配位の部分と平面4配位の部分とが混在する状態でしか得られなかったNi(II)-ルベアン酸配位高分子の示す諸性質の詳細な検討を行なうことが出来た。

これらの成果は、Ni(II)-ルベアン酸配位高分子の性質について貴重な知見を与えたのみでなく、立体規則性をもつ配位高分子の合成に新しい有力な方法をもたらしたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。