



| | |
|--------------|--|
| Title | Studies on Lamellar Inorganic Compounds Intercalated with Organic and Organometallic Compounds |
| Author(s) | 奥野, 昌二 |
| Citation | 大阪大学, 1995, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/39161 |
| 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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|------------|--|
| 氏名 | 奥野昌二 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 第11847号 |
| 学位授与年月日 | 平成7年3月23日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻 |
| 学位論文名 | Studies on Lamellar Inorganic Compounds Intercalated with Organic and Organometallic Compounds (有機および有機金属化合物を挿入した無機層状化合物に関する研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 松林 玄悦 教授 足立 吟也 教授 池田 功 教授 野村 正勝 教授 福住 俊一 教授 米山 宏 教授 永井 利一 |

論文内容の要旨

本論文は、層状構造を有する無機化合物の層間に有機物、金属錯体あるいは有機金属錯体を挿入し、その層間化合物におけるゲスト分子の配向、電子状態、さらにその分子の光吸収や発光ならびに磁気的性質を調べ、層間空間における分子の構造的・電子的特徴ならびに物性を明らかにすることを目的として行った研究をまとめたものであり、緒言、本文3章および結論から構成されている。

第1章では、フェロセニルアルキルアンモニウムヨウ化物塩およびアルキレン架橋二核フェロセン化合物を用いて、バナジルホスフェイト、混合バナジル／ニオビルホスフェイトあるいはゲル状五酸化バナジウムの固体層間へ酸化還元反応による挿入を行い、得られた層間化合物におけるゲスト分子の配向と電子状態を調べている。ホスト層における還元部位である5価バナジウムイオン間の距離とともに、ゲスト分子のフェロセニル核とアンモニウム基あるいは二核のフェロセニル核間の距離の違いがゲスト分子の配向とフェロセニル核の電子状態を規定する重要な因子になっていることを明らかにしている。

第2章では、種々のN-アルキルーキノリニウム、N-アルキルーアソキノリニウムおよびN-アルキルーアクリジニウムカチオンのヨウ化物塩を用いて、これらのカチオンを α -ジルコニウムホスフェイト層間に挿入し、この層間化合物の生成がヨウ化物イオンの酸化をともなう酸化還元反応によることを見出している。その層間化合物の光吸収および発光スペクトルを調べ、特にこれらのカチオンの蛍光寿命が溶液中のときと異なり非常に短くなることを明らかにしている。また、4-シアノピリジニウムあるいはイソキノリニウムカチオン基がジルコニウムホスホネットに結合した層状構造を有する化合物を合成し、カチオンとその近傍に存在する臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンとの間の明確な電荷移動吸収帯を観測し、層間化合物の特徴を示している。

第3章では、2-(アミノメチル)ピリジン-鉄(II)錯体およびピリジン環を有するシップ塩基-鉄(III)錯体をモンモリロナイト粘土層間に挿入し、限られた層間空間に閉じこめられた錯体のスピンクロスオーバー現象を調べている。温度変化のもとでこれらの層間化合物の磁化率を測定し、室温から液体ヘリウム温度に至るまでに少なくとも3種の錯体成分のスピンクロスオーバー挙動があることを明らかにし、その熱力学的諸量を推定してこれらの錯体が溶液中や結晶状態で示すスピンクロスオーバー現象とは著しく異なることを見出している。

論文審査の結果の要旨

無機層状物質の層間に有機化合物、有機金属化合物あるいは金属錯体を挿入して生成する層間化合物において、その限られた層間空間における分子は溶液中や結晶状態とは異なる特徴ある性状を示す。したがって、層間分子はその特異な物性や機能において多方面から注目されているが、層間でのゲスト分子の配向や電子状態については不明な点が多い。本研究は、無機層状物質に種々のフェロセン誘導体を挿入して分子配列と電子状態を調べ、また、有機化合物イオンを挿入したときの光吸収や発光過程を検討し、さらに金属錯体を挿入したものについてはその磁気的性質を研究している。その成果を要約すれば次の通りである。

- (1) 数種のフェロセニルアルキルアンモニウムヨウ化物塩を、ヨウ化物イオンの酸化とともにバナジルホスフェイトの層間に挿入し、そのゲスト分子の配向と電子状態を決定し、ホスト層の5価バナジウムイオンへのフェロセン核の接近の度合いによってその酸化状態が著しく異なることを見出している。
- (2) バナジルホスフェイト層間にアルキレン架橋の二核フェロセン化合物を挿入し、得られた層間化合物におけるフェロセン核の酸化状態を調べ、フェロセン核を有する上記のヨウ化物塩の層間化合物と同様に、層間にあるフェロセン核が5価バナジウムイオンに接近できるかどうかによって酸化状態が決定されることを確証している。
- (3) バナジルホスフェイトよりもホスト層内で5価バナジウムイオン間距離の短いゲル状五酸化バナジウムを用いて上記のフェロセニル化合物を層間に挿入させたところ、すべてのフェロセン核が酸化されることを明らかにし、(1)および(2)で見られた現象の裏付けとしている。さらに、混合ニオビル／バナジルホスフェイトを用いてフェロセニル誘導体の層間化合物を得て、層間でフェロセン核の酸化される条件を確定している。
- (4) N-アルキルキノリニウムなどのカチオンのヨウ化物塩を用いて、酸化還元反応によって α -ジルコニアムホスフェイト層間化合物が生成することを見出している。これらの光吸収および発光挙動を調べ、特に蛍光寿命が層間に保持されたとききわめて短くなることを見出している。また、N-アルキルイソキノリニウムカチオンなどを結合して層状構造を有するジルコニアムホスホネートを新たに合成してその光吸収挙動を明らかにしている。
- (5) これまでに例のない試みとして、スピンクロスオーバー現象を示す鉄(II)および鉄(III)錯体をモンモリロナイト粘土層間に挿入し、温度変化のもとでのそれら錯体の磁化率を測定し、限られた層間空間における錯体の挙動を調べた結果、これら錯体が溶液中あるいは結晶固体状態で示すものとは大きく異なり、少なくとも3種の錯体成分のスピンクロスオーバー現象を見出している。これらの錯体種間の平衡を解析し、熱力学的諸量を求めて層間の特徴を明らかにしている。

以上のように本論文は、分子中に二つの酸化される部位を有するゲスト分子を巧みに用いて、層間化合物におけるホスト層間でのゲスト分子の配向と電子状態を規定する要因を明らかにしており、また、いくつかのピリジニウム誘導体カチオンの無機層間における光吸収と発光挙動における特徴を明らかにしている。さらに、これまで例を見ない層間空間での金属錯体の特異な磁性を見出している。これらの結果は、無機層状物質をホストとする層間化合物に関する研究の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。