



Title	Synthesis of chemically-modified layered-phosphates and physicochemical investigation on the intercalation of environmental pollutants into the interlayer nanospace
Author(s)	林, 亜紀
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48798
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	林 亜 紀
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 5 9 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 9 月 26 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	Synthesis of chemically-modified layered-phosphates and physicochemical investigation on the intercalation of environmental pollutants into the interlayer nanospace (化学修飾した層状リン酸塩の合成とそのナノ層空間への環境汚染物質の取り込みに関する物理化学的探求)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 江 口 太 郎 (副査) 教 授 稲 葉 章 教 授 今 野 巧 神戸薬科大学教授 中山 尋量

論 文 内 容 の 要 旨

無機層状化合物は、その層状構造を保持したまま層間に有機分子やイオンなどを挿入（インターカレーション）することにより、層空間を化学修飾でき、新しい物性や機能を発現する。本研究では、環境汚染物質を効率よく除去するために、層状リン酸塩（ α -ZrP、 γ -ZrP、 γ -TiP、AlP）の層空間をどのように修飾して組成及び構造設計するかについて、構造物理化学の観点から検討した。

タバコの煙に含まれるカルボン酸及びシックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒドガスを吸着するために、diethylenetriamine (2E3A) のインターカレーションを行った。2E3A は α -ZrP へインターカレートされ (2E3A/ α -ZrP)、2つの異なる層間距離を示した。これは層間での 2E3A の配列が異なることを示しており、その配列は末端の amino 基がリン酸基と相互作用した straight 型と imino 基で折れ曲がった bent 型であることを明らかにした。この配列は 2E3A と α -ZrP との反応時間又は 2E3A の濃度によって制御できた。straight 型の 2E3A/ α -ZrP はカルボン酸ガスをよく吸着したのに対して、bent 型はギ酸以外のカルボン酸をほとんど吸着しなかった。これは 2E3A の配列による層間距離及び層間の酸性度の違いが関係している。さらに、straight 型はカルボン酸ガスの吸着により層間距離が広がることから、末端の amino 基との相互作用により吸着されていることが明らかになった。又、ホルムアルデヒドガスは、バルクでは起こり得ない自己酸化還元反応が、層間では特異的に起こることを見つけた。一方 AlP は、低温で層間をアンモニウムイオンで修飾することによって、カルボン酸やホルムアルデヒドガスを 2E3A/ α -ZrP と同様に吸着できた。

有害物質である水溶液中のフェノール類 (C_6H_5OH 、 $C_6H_4(OH)Cl$ 、 $C_6H_3(OH)Cl_2$) は、 α -ZrP の層間を *n*-butylamine (C_4N) で修飾し疎水性にすることによって吸着が可能となった。その際、層間距離は増加し、吸着量は層間の C_4N 量が 66% までは増加したが、それ以上では減少した。このことから、フェノール類の吸着にはアルキル鎖との疎水性相互作用だけでなく、アルキル鎖間の空隙も必要であることがわかった。

同様にして他の環境汚染物質の吸着除去について検討した結果、水溶液中からの有害重金属イオン (Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+}) は、 γ -TiP への 2-aminoethanethiol のインターカレーションにより層間に mercapto 基を導入すると、いずれの重金属イオンもほぼ完全に吸着できた。又、 Ag^+ イオン交換型 AlP を用いると、悪臭物質のチオ

ール及びスルフィドガスを Ag^+ との相互作用によって吸着できた。その吸着量及び吸着後の層間距離は、ガスの種類や mercapto 基の数に依存して変化することがわかった。

以上のように、層状リン酸塩の層空間が有機化合物によって容易に修飾できることを利用して、幅広い吸着質に対応できる新しい選択的吸着剤としての層状リン酸塩の可能性を構造化学的に明らかにした。

論文審査の結果の要旨

林亜紀氏は、層状リン酸塩の層空間が有機化合物によって容易に化学修飾できることを利用して、幅広い吸着質に対応できる新しい選択的吸着剤としての層状リン酸塩の可能性を構造化学的に明らかにした。

無機層状化合物は、その層状構造を保持したまま層間に有機分子やイオンなどを挿入することにより、層空間を化学修飾でき、新しい物性や機能を発現する。本研究では、種々の環境汚染物質を効率よく除去するために、層状リン酸塩 (α -ZrP、 γ -ZrP、 γ -TiP、AlP) の層空間をどのように修飾して組成及び構造設計するかについて、構造物理化学の観点から検討した。

ジエチレントリアミンを挿入した α -ZrP は、アミンの吸着量によって 2 種の構造をとることがわかった。一つは、アミン分子が折れ曲がって、他方は、直線形で挿入されていることを、XRD および固体 NMR の手法を用いて攻めた。とくに、層間のリン酸基とアミンとの結合状態を ^{31}P 固体 NMR の化学シフトの違いによって区別する経験的手法を確立した。後者の化合物は、アミンとの反応性に富み、カルボン酸やアルデヒドを効率よく吸着することを明らかにした。

また、 α -ZrP の層間を *n*-ブチルアミンで修飾し疎水性にすることによって、有害物質のフェノール類を吸着することが可能となった。同様に、水溶液中の有害重金属イオン (Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+}) は、 γ -TiP の層間にメルカプト基を導入するとほぼ完全に吸着できることを突き止めた。

本論文は、取り扱っている系が複雑系、すなわち、化学吸着と物理吸着が混在した系であり、網羅的な実験により、いくつかの新しい経験則を演繹し、さらに、環境汚染物質の効率的な除去を大きな目的として据えており、その研究の意義を明確に示している。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。