

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月27日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：2365205

研究課題名（和文） “ヤヌス”型ナノシートの作製

研究課題名（英文） Preparation of “Janus”-type Nanosheets

研究代表者

菅原 義之 (SUGAHARA YOSHIYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50196698

研究成果の概要（和文）： $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2^+$ イオンでイオン交換した  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  とフェニルホスホン酸とのグラフト反応により  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  の層間 I をフェニルホスホン酸で修飾した A-type 修飾体を作製した。未修飾の層間 II に  $C_{12}H_{25}NH_3^+$ イオンを導入した中間体とカルボキシアルキルホスホン酸 ( $COOHC_nP$ ;  $n=1-3$ ) とのグラフト反応により、層間 II のカルボキシアルキルホスホン酸による修飾を行った。生成物中のナノシートは、2つの層表面に異なる有機ホスホン酸基がグラフトしていると考えられた。

研究成果の概要（英文）： $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  ion-exchanged with  $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2^+$  ions were reacted with phenylphosphonic acid to prepare a A-type derivative possessing modified an interlayer I. Then,  $C_{12}H_{25}NH_3^+$  ions were introduced into an unmodified interlayer II and a resulting intermediate was further treated with carboxyalkylphosphonic acids ( $COOHC_nP$ ;  $n=1-3$ ). The nanosheets in the products were likely to possess two interlayer surfaces modified with different organophosphonate moieties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：層状・層間化合物

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ナノシートが積層した構造を持つ無機層状物質において、ナノシート表面に有機基をグラフトさせて有機誘導体を得ることができる。層状遷移金属酸素酸塩などのホストでは、グラフト反応によってナノシートの電荷が理想的にはゼロとなることから、官能基を選択する事によりナノシートの表面特性を制御できる。従ってグラフト反応させる官能基に応じた手法により剥離を誘発させる事が期待できる。

(2) 両半球の表面が化学的に異なっている“ヤヌス”型粒子は、最近大きな関心を集めている。ナノシートにおいて、化学的に異なる

2つの面を作製できれば、大きな意義がある。しかしながら、選択的に一方の面を反応させる事は極めて難しい。

(3) 層状ニオブ酸塩である  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  は2つの反応性が異なる層間を有し、層間 I にだけ有機イオンを導入した A-type の層間化合物と層間 I、II ともに有機イオンを導入した B-type の層間化合物を形成する。有機イオンがある層間だけホスホン酸とのグラフト反応が進行する事を利用し、層間 I の層表面だけにホスホン酸基がグラフトした A-type の有機誘導体と層間 I、II の層表面にホスホン酸基がグラフトした B-type の有機誘導体が得られる。

## 2. 研究の目的

(1)  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  の A-type の有機誘導体を中間体として、A-type の有機誘導体化の時とは異なるホスホン酸を用いる事により、異なるホスホン酸で層間 I と層間 II を修飾する。得られるナノシートは層間 I の面と層間 II の面が異なるホスホン酸基で被覆されることになるので、2つの面に異なる官能基を持つ“ヤヌス”型ナノシートを作製する事を試みる。

(2) 実際には、1)  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  の A-type 有機誘導体の層間 II への有機イオンのインターカレーション、2) 得られる中間体の層間 II での異なるホスホン酸によるグラフト反応を行う。

## 3. 研究の方法

(1)  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  は、 $K_2CO_3$  と  $Nb_2O_5$  を 2.1:3.0 のモル比でアセトン湿式混合を行い、 $1100^\circ C, 10h$  で焼成して合成した。格子定数は  $a = 7.851 \text{ nm}$ ,  $b = 40.784 \text{ nm}$ ,  $c = 6.425 \text{ nm}$  であった。

(2)  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  の層間のカリウムイオンとジオクタデシルジメチルアンモニウムイオン  $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]^+$  とイオン交換させた。得られた層間化合物の組成は  $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_{1.01}K_{0.93}Nb_6O_{17}$  であった。層間化合物とフェニルホスホン酸 (PPA) を反応させ、生成物を得た。

(3) (2) の生成物とドデシルアンモニウムイオン  $(C_{12}H_{25}NH_3^+; C_{12}N^+)$  とイオン交換させた。イオン交換生成物とフェニルホスホン酸 (PPA) を反応させ、中間体  $PPA_{C_{12}N}NbO$  を得た。中間体  $PPA_{C_{12}N}NbO$  の組成は  $PPA_{1.95}(2C_{18}2MeN^+)_{0.01}K_{0.62}Nb_6O_{17}$  となった。

(4)  $PPA_{C_{12}N}NbO$  をカルボキシアリルホスホン酸 ( $COOHC_nP$ ) と反応させ遠心分離、アセトン洗浄、風乾をすることで生成物を得た。用いたカルボキシアリルホスホン酸はカルボキシメチルホスホン酸 ( $COOHC_1P$ )、カルボキシエチルホスホン酸 ( $COOHC_2P$ )、カルボキシプロピルホスホン酸 ( $COOHC_3P$ ) であり、対応する最終生成物を  $PPA_{COOHC_nP}NbO$  ( $n=1-3$ ) とする。

## 4. 研究成果

(1) XRD 分析の結果を図 1 に示す。Repeating Distance は中間体である  $PPA_{C_{12}N}NbO$  の値  $d = 3.88 \text{ nm}$  から、 $PPA_{COOHC_1P}NbO$  では  $d = 3.16 \text{ nm}$ 、 $PPA_{COOHC_2P}NbO$  では  $d = 3.04 \text{ nm}$ 、

$PPA_{COOHC_3P}NbO$  では  $d = 3.01 \text{ nm}$  に減少した。アルキル鎖長と  $d$  値に相関性は確認できなかった。

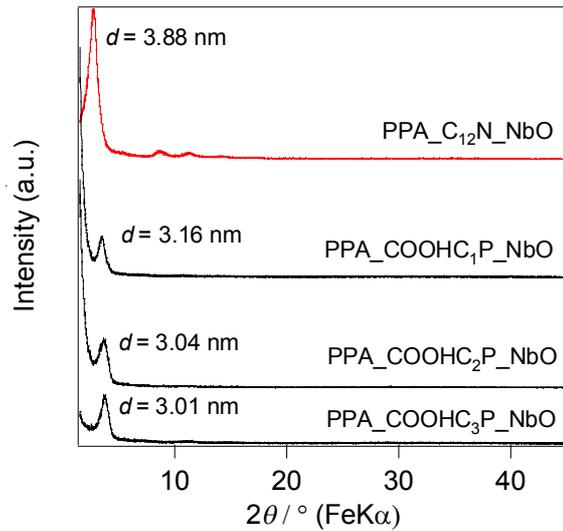


図 1 中間体と最終生成物の XRD パターン

(2) IR 分光分析の結果を図 2 に示す。いずれの最終生成物  $PPA_{COOHC_nP}NbO$  ( $n=1-3$ ) のスペクトルにおいても、 $3050 \text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_{ar}(CH)$ 、 $750 \text{ cm}^{-1}$  及び  $690 \text{ cm}^{-1}$  に  $\gamma_{ar}(C-H)$  が観察され、PPA 基が存在していることがわかる。また、 $1711 \text{ cm}^{-1}$  に  $\nu(C=O)$ 、 $1407 \text{ cm}^{-1}$  に  $\delta(OH)$  を観察した。これにより生成物中にカルボキシアリルホスホン酸が存在していると考えられる。一方、 $1540 \text{ cm}^{-1}$  に  $\delta_s(N-H)$  を観察したことから  $C_{12}N^+$  が残存していると考えられた。

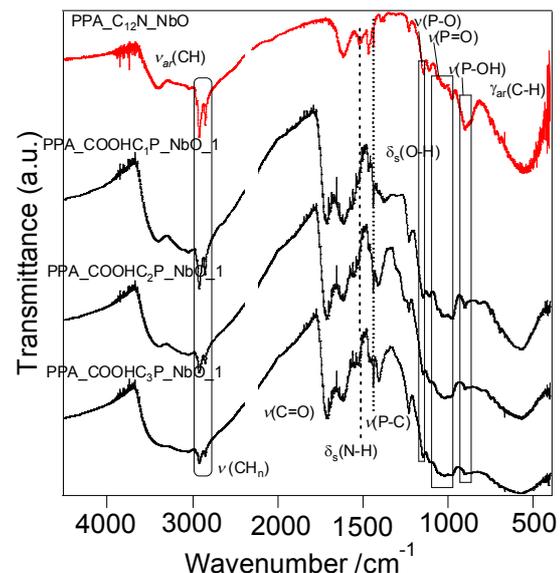


図 2 中間体と最終生成物の IR スペクトル

(3) 以上の結果から、層間 II において、 $C_{12}N^+$ の一部が脱離し、 $COOHC_nP$  がグラフトしたと考えられる。以後、 $PPA\_COOHC_3P\_NbO$  についてさらに分析した結果を示す。

(4) 図 3 に  $PPA\_COOHC_3P\_NbO$  の固体  $^{31}P$  MAS NMR スペクトルを示す。28 ppm にカルボキシアルキルホスホン酸由来のブロードなシグナルを観察した。カルボキシプロピルホスホン酸は 34 ppm にシグナルを示すため、このシフトはグラフト反応が進行したことを示すと考えられる。また 13 ppm にフェニルホスホネート基のシグナルが確認されたことから、反応後フェニルホスホネート基が脱離していない事がわかる。

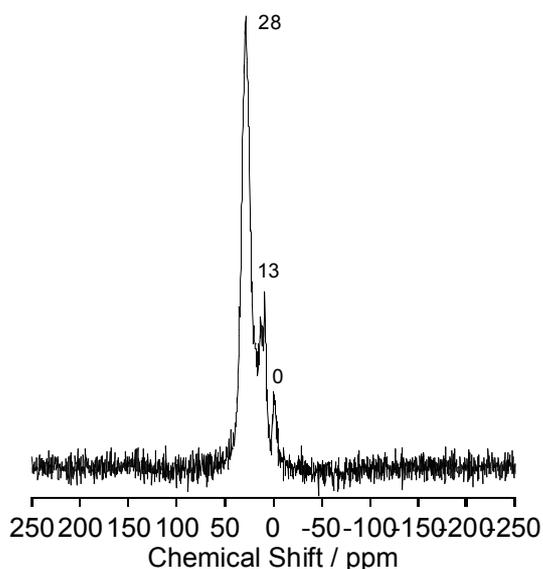


図 3  $PPA\_COOHC_3P\_NbO$  の固体  $^{31}P$  MAS NMR スペクトル

(5) 図 4 に  $PPA\_COOHC_3P\_NbO$  の固体  $^{13}C$  CP/MAS NMR NMR スペクトルを示す。15 - 40 ppm にアルキル基由来のシグナルを確認した。このシグナルは、 $C_{12}N^+$ に帰属されることから、 $C_{12}N^+$ の残存が確認できる。また 130 ppm 付近にフェニル基、178 ppm にカルボキシ基由来のシグナルを観察したことから、それぞれフェニルホスホネート基およびカルボキシプロピルホスホネート基の存在が確認された。

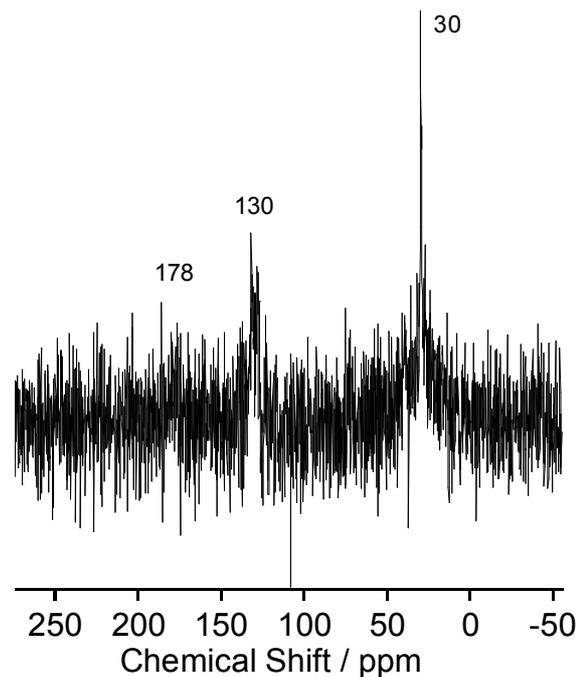


図 4  $PPA\_COOHC_3P\_NbO$  の固体  $^{13}C$  CP/MAS NMR スペクトル

(6) ICP 分析では  $PPA\_COOHC_3P\_NbO$  において  $Nb : P = 6.0 : 2.7$  となり、中間体である  $PPA\_C_{12}N\_NbO$  の値 ( $Nb : P = 6.0 : 2.0$ ) よりも大きくなっていった。

(7) 以上の結果から、 $PPA\_COOHC_3P\_NbO$  に関しては、ナノシートの両面にフェニルホスホネート基とカルボキシプロピルホスホネート基が存在していることが明らかとなった。剥離に関しては、十分な検討が行えていないが、適切な分散媒を選択することにより、可能となると考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 1 件)

鈴木 涼子, 長浜 慎太郎, 加藤 由実, 島田 亮, 菅原 義之, “フェニルホスホン酸の層表面修飾による層状ニオブ酸塩  $K_4Nb_6O_{17}$  の A-type 及び B-type 有機誘導体の合成”, 第 28 回セラミックス協会関東支部研究発表会, 1B21, 静岡大学, 2012 年 8 月 8 日.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 義之 (SUGAHARA YOSHIYUKI)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号：50196698

(2) 研究分担者

斉藤ひとみ (SAITO HITOMI)  
早稲田大学・理工学術院・助手  
研究者番号：50609245

(3) 連携研究者

PIERRE HUBERT MUTIN  
Centre national de la recherche  
scientifique France・Institut  
Charles Gerhardt・Director  
研究者番号：なし