

固体NMRを用いた新規層状無機-有機複合体の可逆過程の解明

物質・材料研究機構

藤井 和子

目的

層状ケイ酸塩等の層状無機化合物の層間にアルキルアンモニウムイオン等を挿入させた層状無機／有機複合体は、高分子材料の強度やガスバリア性等を向上させるためのフィラーとして期待され、応用もされている。層状無機／有機複合体が可逆に溶融すれば、溶融状態で混合できるため、分散性のさらなる向上が期待される。また、可逆に溶融すれば、熱貯蔵材料等への応用の可能性も広がる。本課題では、シロキサンシート部分と長鎖アルキル鎖からなる層状アルキルシロキサンの温度に伴う構造変化を解明する。

成果

合成した試料は、層状に積層したシロキサンシートと、その層間に存在する長鎖アルキルシリル基からなる層状アルキルシロキサンであると考えられる(図1)。長鎖アルキルシリル基は、シロキサンシートと共有結合している。図2に、試料を加熱しながら測定した ^{13}C NMRスペクトルを示す。33 ppmの強いシグナルは、*all-trans*配座をとり規則的に配列しているメチレン基に帰属できる。30.5 ppmのシグナルは、トランス-ゴーシュ配座のメチレン基に帰属できる。その他、現れた全てのシグナルが長鎖アルキルシリル基に帰属された。室温(RT)では、トランス配座のメチレン基に帰属されるシグナルが最も鋭い(図2 (a))。加熱するに伴い、トランス-ゴーシュ配座のメチレン基に帰属されるピークが相対的に強くなった(図2)。冷却過程についても、 ^{13}C NMRで評価を行ったところ、冷却に伴い、トランス配座のメチレン基に帰属されるシグナルが現れ、トランス-ゴーシュ配座のメチレン基に帰属されるシグナルは弱くなっていった。これらの結果から、長鎖アルキル鎖の規則的な配列が加熱に伴い崩壊するため(図1)、層状アルキルシロキサンが溶融することが解明された。また、溶融後、冷却すると、再び長鎖アルキル鎖が規則的に配列することも明らかとなった。

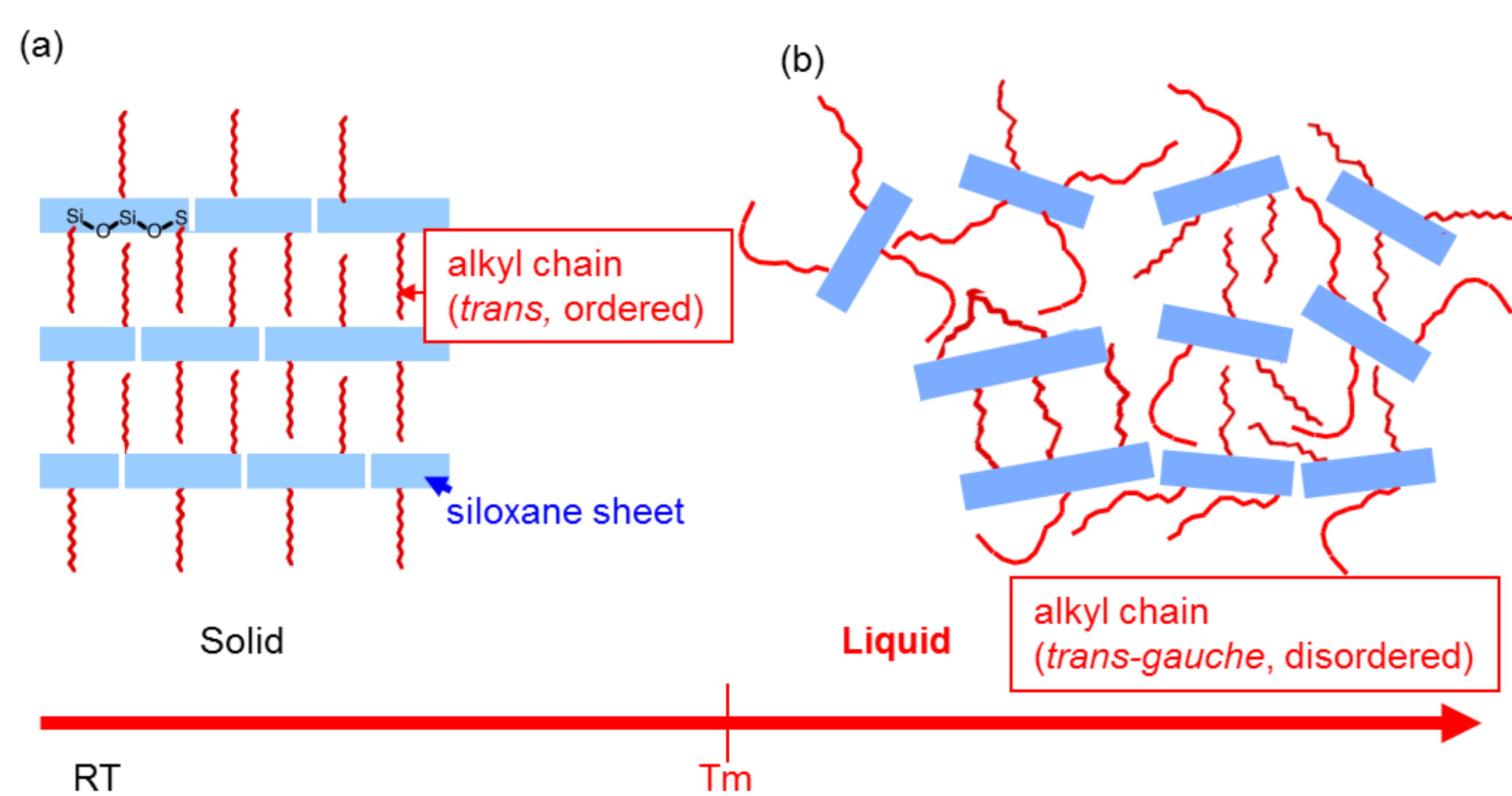


図1 可逆的に溶融する複合体の構造の模式図
(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19146より転載)

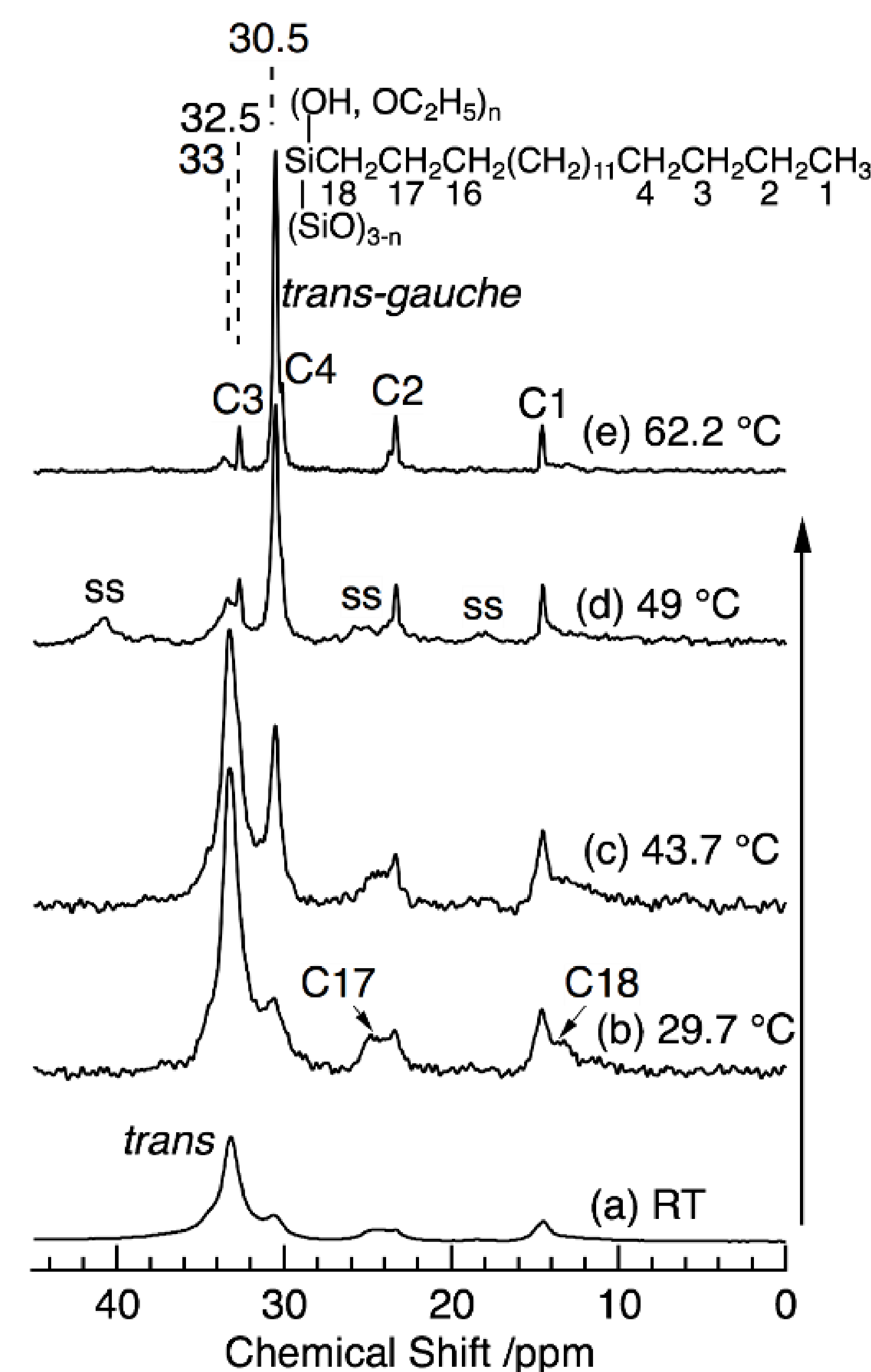


図2 温度制御下で測定した層状アルキルシロキサンの固体高分解能 ^{13}C NMRスペクトル
(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19146より転載)

実施機関からのコメント

利用者と実施機関は共同研究を継続して行っており、本成果は実施機関において蓄積された微細構造解析技術を利用者が合成した新規材料に適用して得られたものである。材料の機能を微細構造と関連づけることができ、材料開発研究を大いに後押しすることが期待される。

(支援実施者：産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 林 繁信, 治村圭子)