



粘土鉱物-有機試薬複合体の水素結合に関する赤外線 吸収スペクトルの研究 : 粘土鉱物の種類のちがい について

高橋, 竹彦
太田, 守彦
東, 順三

(Citation)

神戸大学農学部研究報告, 10(1):122-127

(Issue Date)

1971

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/00228427>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/00228427>



粘土鉱物—有機試薬複合体の水素結合に関する 赤外線吸収スペクトルの研究

— 粘土鉱物の種類のちがいについて*** —

高橋竹彦*・太田守彦**・東 順三*

(昭和46年8月31日受理)

Studies by Infrared-Spectroscopy on the Hydrogen Bonding in Clay Mineral-Organic Reagent Complex

—Difference based on kind of clay mineral—

Takehiko TAKAHASHI, Morihiko OTA and Junzo AZUMA

土壌の粒団化機構を調べる上で、土壌中での粘土と有機物の反応、ことに両者間の結合の性質を明らかにすることは重要である。両者の結合様式について、静電結合説^{1,2)}、アニオン・カチオン置換説³⁾、水素結合説⁴⁾など数説が提唱されてきた。水素結合に基づく両者の結合に関する研究は、モンモリロナイトによる有機物吸着についてよく行なわれている^{5,6)}。

この吸着複合体に関する赤外線吸収スペクトルの研究は、粘土表面の酸素原子と有機物のもつ官能基の水素原子との間、あるいは粘土表面の水素原子と有機物のもつ酸素、窒素などの電気陰性度の高い原子との間の結合について主として行なわれてきているが、まだ不明の点が多い。

筆者らは、土壌の粒団化機構の研究に天然土壌を用いてきた。その土壌粘土鉱物は主としてカオリン群のもので、モンモリロナイトおよびイライト群が混在している。またわが国の土壌粘土鉱物の主体は、アロフェン以外はカオリン群である。このことから、実験に粘土鉱物としてモンモリロナイト以外にカオリナイト、イライトを用いた。一方、有機物には簡単な構造式をもつカルボニル化合物を用いた。これはカルボニル基が、土壌有機物の主体をなす腐植の官能基と考えられ、

粘土と水素結合を行ない複合体を形成すると思われるからである。また赤外線吸収スペクトルの解析をできるだけ容易にするため、簡単な構造式をもつものがよいと考えたからである。

これらの粘土と有機試薬とから粘土—有機試薬複合体（以後複合体と称す）を調製し、複合体の赤外線吸収スペクトルを若干調べたので、ここにその結果を報告する。

実験材料および方法

供試粘土は第1表に示したとおりで、有機物の分解と遊離酸化鉄の除去⁷⁾をおこなったのち、H-resinによってH—粘土とした粒径 <0.2 μ フラクションである。これは複合体の形成にあずかる粘土の単位重量当りの結晶表面をできるだけ大きくして実験を行なうためである。粘土のDTA曲線を第1図、赤外線吸収スペクトル図(KBr法)（以下IRと称す）を第2図に示した。これらの結果から判断すると、局方ベントナイトと豊順ベントナイトはモンモリロナイトを、松代イライトはイライトを、そして士幌カオリナイトはカオリナイトをそれぞれ主成分とする結晶度の高い粘土であると推定できる。なお局方カオリンは不純物が

Table 1. Clays used

clay	locality
JP bentonite	Akita pref.
hojun bentonite	Matsuido-cho, Gunma pref.
shihoro kaolinite	Kamishihoro-cho, Tokachi, Hokkaido pref.
JP kaoline	Okayama pref.
matsushiro illite	Matsushiro, Ota-city Shimane pref.

* 土壌学研究室

** 白鶴酒造KK

*** 昭和42年3月 日本土壌肥料学会春季大会で発表

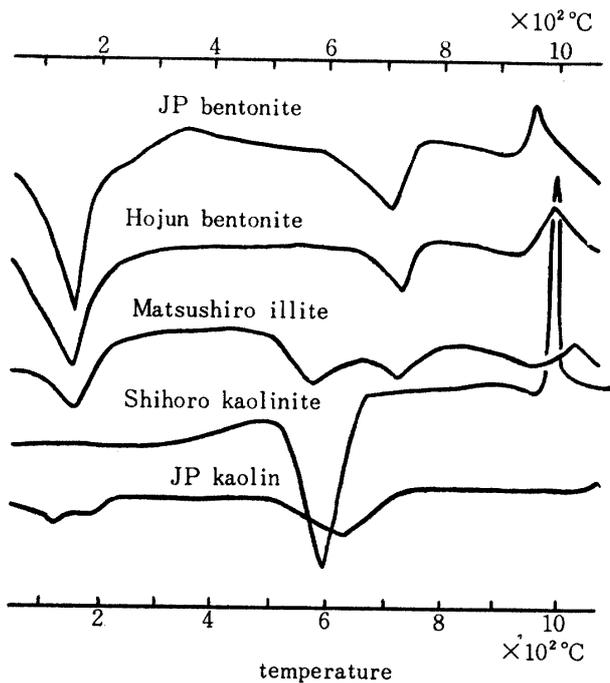


Fig. 1. DTA thermograms of the clays used.

多く、結晶度の少し低いハロイサイト系の粘土と考えられる。

供試有機試薬としては、酢酸、アセトンそしてアセトアルデヒドを用いた。酢酸(99~100%)とアセトン(95%以上)はJIS試薬特級を、アセトアルデヒド(90%)は標準試薬化学用を、それぞれそのまま供試した。これはIRの解析に際し、有機化合物と水との共存から生じる不明確なことをできるだけ除去するためである。有機試薬のIR(KBr法)を第3図に示し

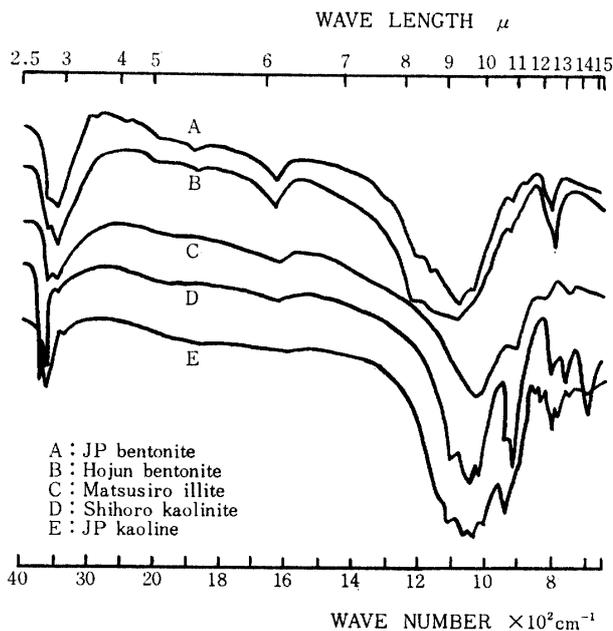


Fig. 2. Infrared-spectra of clays used.

た。

粘土-有機試薬複合体の調製は次のようにして行なった。110°Cで減圧乾燥(10~50mmHg, 5時間)したH-粘土と有機試薬を十分に混合し、4%粘土懸濁液とした後、ときどき振とうしながら48時間室温で放置した。遠心分離により複合体を分離採取した。粘土に吸着・結合されなかった過剰の有機試薬を除去するため、ベントナイト-酢酸複合体の場合のみ60°Cで、他の複合体においては20および30°Cで、それぞれ10~50mmHgの減圧下で、5時間、複合体を減圧乾燥した。乾燥後、複合体をメノウ乳鉢で細かく粉砕し、シリカゲルデシケーター中に保存してIR測定に供した。

粘土、有機試薬および複合体のIRは、日立赤外分光光度計EPI-S2型(NaClプリズム)を用いて、KBr法によって測定した。なお試料(粘土、複合体)とKBrとの混合割合は約2mg:500mgである。

結果と考察

複合体のIRに基づいて、粘土と有機試薬との間における化学的結合とくに水素結合を調べるため、粘土、有機試薬および複合体のIRを比較検討した。一般にIRの吸収の強さは、現在まで殆んど定性的にその透過率の大きさによってvs, s, m, w, vwなどで表わされているに過ぎない。今回は粘土に簡単なカルボニル化合物が吸着されてできた複合体のIRの吸収帯を調べ、粘土と有機試薬の間における化学的結合を考察した。

局方ベントナイト、酢酸および局方ベントナイト-酢酸複合体のIRを4000~650cmの波数域にわたって示したものが、第4図である。複合体のIRにおいて、粘土とカルボニル化合物との間に化学的結合に基づく変化が認められると考えられるのは、粘土のもつOH基ならびに酸素原子の関与する結合、およびカル

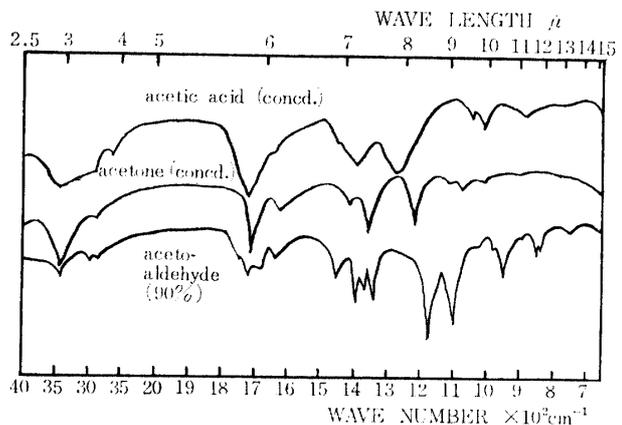


Fig. 3. Infrared-spectra of carbonyl compounds used (in KBr).

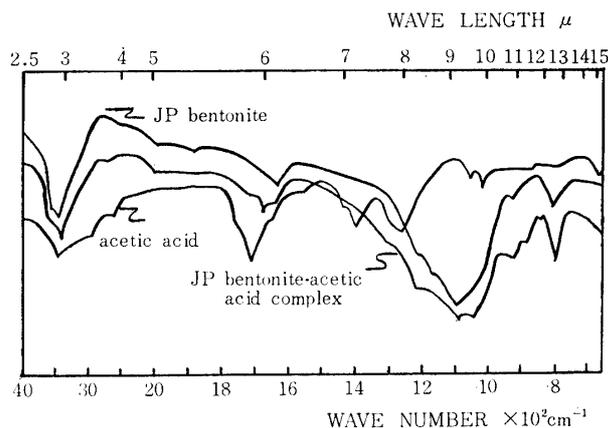


Fig. 4. Infrared-spectra of JP bentonite, acetic acid and JP bentonite-acetic acid complex.

ポニル化合物のもつカルボニル基, OH 基あるいは水素原子の関与する結合にそれぞれ由来する吸収帯である。この見地から, 第4図において複合体の IR と粘土あるいはカルボニル化合物のそれぞれの IR との間で認められる変化は, $1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の波数域と, $4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の波数域であった。ただし $4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の波数域の変化は極めて小さかった。その他の波数域においては複合体と粘土の IR はほとんど一致していた。従って複合体と粘土の IR に違いの認められる波数域すなわち $1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$ および $4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の波数域について考察を行なった。

まず, $1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の波数域については, カルボニル化合物のカルボニル基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に由来する吸収帯が対象となる。この吸収帯は広範囲にわたって研究されてきており, その波数に影響をおよぼす要因が多くあげられている。水素結合はカルボニル基の $\text{C}=\text{O}$ 結合をわずかに弱化せしめ, そのためもとの $\text{C}=\text{O}$ 結合に由来する吸収帯は低波数側へ移行するといわれている。従って, 複合体の IR に基づいて水素結合の程度を調べるには, 複合体の IR について, 次のようにした。遊離のカルボニル化合物の $\text{C}=\text{O}$ 結合による吸収帯と, 粘土にカルボニル化合物が吸着され水素結合した結果新しく低波数域に生じた吸収帯との間の差を求めた。この差が大きいほど, そして新しい吸収帯の吸収度が強いほど結合は強いと考えた^{5,6)}。なお, 粘土-カルボニル化合物複合体調製法に準じて調製した湿潤, 20°C および 30°C 乾燥局方ベントナイト ($<0.2\mu$) の IR, そしてカルボニル基をもたない有機試薬 (アセトニトリル, *n*-ブチルアルコール) と局方ベントナイト ($<0.2\mu$) との複合体の IR において, 粘土-カルボニル化合物複合体の IR に認められたような水素結合に由来する吸収帯は存在しなかった。第5~9図に, $1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の波数域について,

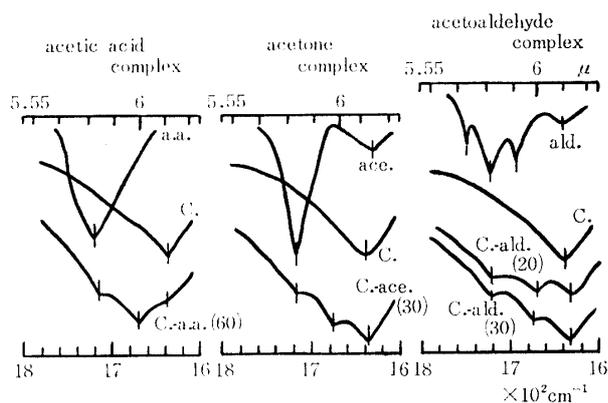


Fig. 5. Infrared-spectra ($1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$): JP bentonite (C.), carbonyl compound (a.a.: acetic acid, ace.: acetone, ald.: acetoaldehyde). JP bentonite-carbonyl compound complex (20, 30, 60: drying temperature $^\circ\text{C}$).

粘土, カルボニル化合物および粘土-カルボニル化合物複合体の IR を併記して示した。第5図の局方ベントナイト-カルボニル化合物複合体の IR において, 酢酸複合体では遊離 $\text{C}=\text{O}$ の吸収帯は 1715cm^{-1} (5.83μ) にあり, 粘土と酢酸のどちらにも存在しなかった水素結合による吸収帯が新しく 1670cm^{-1} (5.99μ) にあらわれ, 両者の差は 45cm^{-1} (0.16μ) で, 強い水素結合が粘土と酢酸との間に生じていることを示している。なお KOHL⁵⁾ や LARSON⁶⁾ は差は 20cm^{-1} (0.07μ) 程度であると述べている。アセトン複合体においても, 水素結合による吸収帯が 1675cm^{-1} (5.97μ) に生じ, 40cm^{-1} (0.14μ) の差を示し, アセトアルデヒド複合体においても $45\sim 50\text{cm}^{-1}$ ($0.16\sim 0.18\mu$) の差をもつ吸収帯があらわれ, いずれも強い水素結合が粘土とカルボニル化合物との間に生じていることを示している。

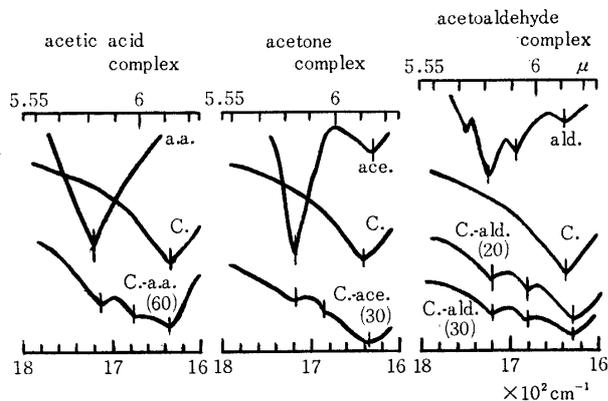


Fig. 6. Infrared-spectra ($1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$): hojun bentonite (C.), carbonyl compound (a.a.: acetic acid, ace.: acetone, ald.: acetoaldehyde). hojun bentonite-carbonyl compound complex (20, 30, 60: drying temp. $^\circ\text{C}$).

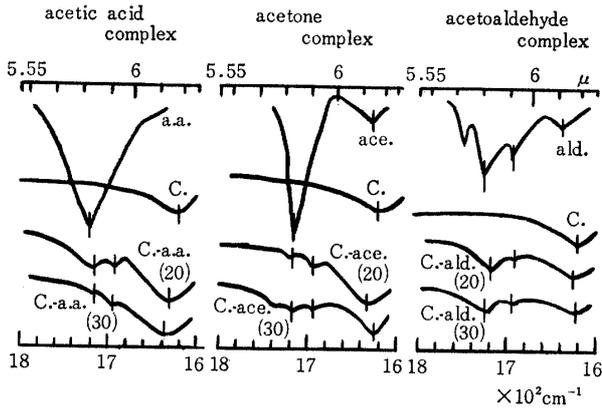


Fig. 7. Infrared-spectra ($1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$): shihoro kaolinite (C.), carbonyl compound (a.a.: acetic acid, ace.: acetone, ald.: acetaldehyde). shihoro kaolinite-carbonyl compound complex (20, 30: drying temp. °C).

なおカルボニル化合物のカルボニル基の型による差異はあまり認められないが、新しく生じた吸収帯の吸収度は酢酸が強く、ピークも鋭い。第6図の豊順ベントナイト-カルボニル化合物複合体のIRにおいても、第5図に示した局方ベントナイト複合体の場合と同様のことが認められる。すなわち、酢酸、アセトンおよびアセトアルデヒド複合体のそれぞれの差は、 40 cm^{-1} (0.14μ)、 35 cm^{-1} (0.12μ) および 40 cm^{-1} (0.14μ) で、やはり強い水素結合が粘土とカルボニル化合物との間に生じていることを示している。

第7図の土幌カオリナイト-カルボニル化合物複合体のIRにおいては、酢酸複合体では水素結合による新しい吸収帯が 1690 cm^{-1} (5.92μ) 付近に $20\sim 25\text{ cm}^{-1}$ ($0.07\sim 0.09\mu$) の差をもって生じている。アセトン複合体においても同様である。アセトアルデヒド複合体については、第8、9図において見られるアセトアルデヒド複合体と共に、断定はしにくいアセトン複

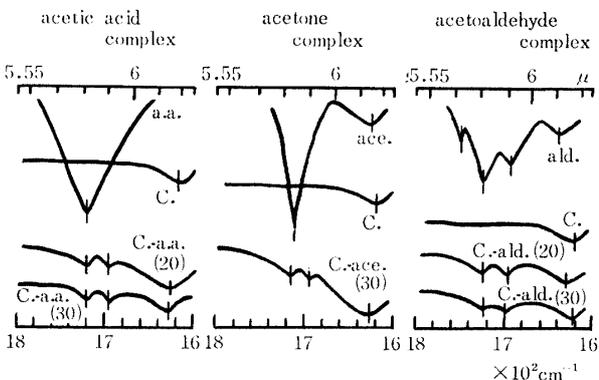


Fig. 8. Infrared-spectra ($1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$): JP kaolin (C.), carbonyl compound (a.a.: acetic acid, ace.: acetone, ald.: acetaldehyde). JP kaolin-carbonyl compound complex (20, 30: drying Temp. °C).

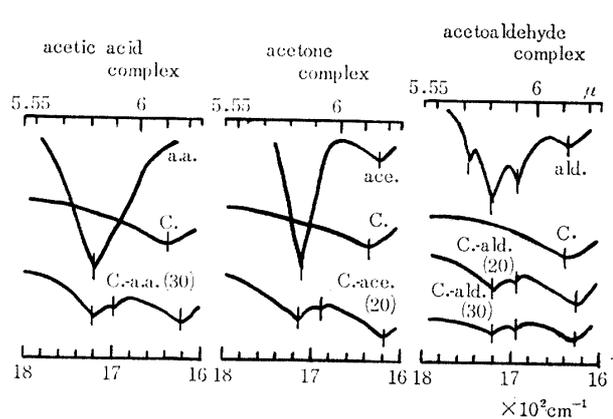


Fig. 9. Infrared-spectra ($1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$): matsusiro illite (c.), carbonyl compound (a.a.: acetic acid, ace.: acetone, ald.: acetaldehyde). matsusiro illite-carbonyl compound complex (20, 30: drying temp. °C).

体と同様のことが考えられる。この差はベントナイトの場合の約半分で、水素結合の強さの程度も半分以下と考えられるが明確には判断できない。しかし、カオリナイトにおいてもカルボニル化合物との水素結合により複合体が形成されることを示している。第8図の局方カオリナイト-カルボニル化合物複合体のIRにおいても、酢酸、アセトンおよびアセトアルデヒド複合体の差はそれぞれ 25 cm^{-1} (0.09μ)、 20 cm^{-1} (0.07μ) および 25 cm^{-1} (0.09μ) で、水素結合が粘土とカルボニル化合物との間に存在すると考えられる。

第9図は松代イライト-カルボニル化合物複合体のIRを示しているが、カオリナイトの場合と同様に、各複合体において水素結合に由来すると考えられる吸収帯が新しく 1695 cm^{-1} (5.90μ) 付近に生じ、差も 25 cm^{-1} (0.09μ) で、カオリナイトと同程度の結合力で、イライトとカルボニル化合物とは水素結合して複合体を形成していると考えられる。

これらの結果を考えると、粘土は有極性であり、またカルボニル基を有するカルボニル化合物も有極性であることから、カルボニル化合物の粘土への極性吸着がおり、水素結合が粘土とカルボニル化合物との間に生じると推察できる。粘土の違いによる水素結合の強さの差異は、差から考えればベントナイトはカオリナイトおよびイライトにくらべ、はるかに大きいと推察できる。これは一般にベントナイトによる有極性カルボニル化合物の極性吸着が粘土結晶の外部表面および末端で行なわれるのみならず、層間においても強く行なわれるためと考えられる。他方、カオリナイトでは粘土結晶の外部表面および末端においてのみ行なわれること、イライトではそれ以外に層間でも行なわれると考えられるが、吸着平衡に要する時間が長くそして吸着容量もベントナイトにくらべ小さいといわれて

いることなどから、カルボニル化合物の極性吸着量は少ないためと考えられる。しかし、カオリナイトおよびイライトに関しても、その複合体の IR に基づいて結合様式的一端を調べる事が可能なことがわかった。

それぞれのカルボニル化合物の水素結合に関する強さをみると、酢酸とアセトアルデヒドはほとんど類似しており、アセトンはやや弱くなっている。一般に有機試薬の分子の性質（極性、双極性、荷電、大きさなど）が非常に複雑であり、また吸着現象がさまざまな力によっておこっていることを考えると、供試したカルボニル化合物の結合力の差の要因を明確に指摘することは今回の実験条件下では無理がある。また今回用いたカルボニル化合物は、IR の解析ができるだけ容易であるように簡単な構造式をもつ化合物を用いたので、分子量が小さい。ところで、分子量が小さいと粘土への吸着は弱く、大きくなるにつれて強くなるということが考えられている。したがって、ほとんど分子量の似かよった、しかも小さなカルボニル化合物を供試したので、それらの粘土に対する結合の強さは類似であった。

IR の $3600\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の波数域には OH 基に由来する吸収帯が現われ、一般には水素結合形成の効果は顕著に現われ、吸収帯は水素結合により低波数域にずれ、その幅および強度が増大し、これは吸着物の濃度、吸着反応温度などにより変化すると考えられている。第10図はそれぞれの粘土-カルボニル化合物複合体の IR の $4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の波数域を併記したものである。局方および豊順ベントナイトにおいて、結合に関与する $3450\text{cm}^{-1}(2.90\mu)$ の OH 伸縮振動に由来する吸収帯は、複合体では $3425\text{cm}^{-1}(2.92\mu)$ に生じている。しかし、この吸収帯に対して、粘土の水素結合機構に関与しない結晶内部 OH 基および粘土の吸着水の影響は大きい。したがって、今回のように複合体を低温で乾燥して KBr 法で測定した IR の吸収帯の位置に基づいて水素結合の程度をくわしく論じることはできない。しかしながら、ベントナイト-カルボニル化合物複合体の IR で、 $3425\text{cm}^{-1}(2.92\mu)$ の吸収帯の幅および吸収度が、ベントナイトの $3450\text{cm}^{-1}(2.90\mu)$ の吸収帯にくらべやや増大している。したがって、これは不明確ながらもカルボニル化合物との水素結合に粘土の OH 基が関与していることを示唆して

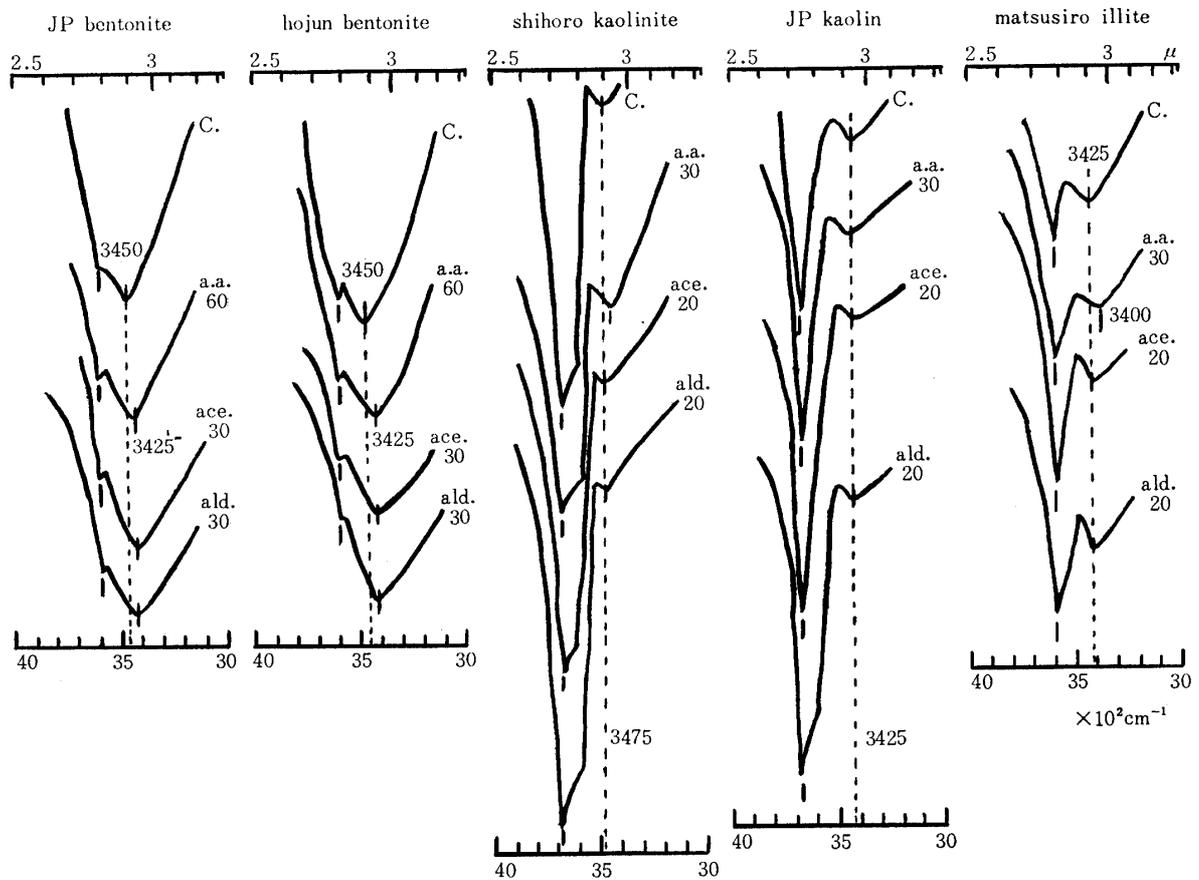


Fig. 10. Infrared-spectra ($4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$) of the clay-carbonyl compound complexes: c.: clay used. a.a.: acetic acid complex. ace.: acetone complex. ald.: acetoaldehyde complex. 20, 30, 60: drying temp. $^{\circ}\text{C}$.

いるものと考えられる。

要 約

土壌中における粘土と有機物との反応とくに結合の様式を調べる一環として、粘土—カルボニル化合物複合体の IR を測定して、粘土とカルボニル化合物との間に生じる水素結合について考察した。粘土にはベントナイト、カオリナイトおよびイライトを、カルボニル化合物には酢酸、アセトンおよびアセトアルデヒドを供試した。

1) カルボニル化合物のカルボニル基の二重結合の酸素原子と、粘土結晶中の水素原子との間の水素結合が生じた結果、複合体の IR の $1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の波数域に新しい吸収帯が認められる。この吸収帯は遊離のカルボニル基の吸収帯よりも低波数域に生じ、その差は、ベントナイトについては $40\sim 50\text{cm}^{-1}$ ($0.14\sim 0.18\mu$) である。これは強い水素結合が粘土とカルボニル化合物との間に生じていることを示している。カオリナイトおよびイライト複合体についても、新しい吸収帯が認められ、差は $20\sim 25\text{cm}^{-1}$ ($0.07\sim 0.09\mu$) である。これはやはり、水素結合がこれらの粘土とカルボニル化合物との間に存在し、その強さは差から考えるとベントナイト複合体の半分以下と考えられる。したがって、赤外線分析はカオリナイトおよびイライトに関しても、有機物との反応機構を調べる上で、有

効なものであることがわかった。

2) 粘土の IR で $4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の波数域にあらわれる OH 基に由来する吸収帯は、粘土がカルボニル化合物と反応する結果、ベントナイト複合体においては低波数域に変移した。その差は 25cm^{-1} (0.02μ) 程度で、その吸収帯の幅および吸収度もやや増大し、粘土の OH 基がカルボニル化合物との水素結合に関与していることを示していると考えられる。カオリナイトおよびイライトに関してはこのように明確なことは得られなかった。

文 献

- 1) PETERSON, J. B.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **12**, 29, 1948.
- 2) PACKTER, A.: *Soil Sci.*, **83**, 335, 1957.
- 3) RUEHRWEIN, R. A. and WARD, D. W.: *Soil Sci.*, **73**, 485, 1952.
- 4) MICHAELS, A. S. and MORELOS, O.: *I. E. C.*, **47**, 1801, 1952.
- 5) KOHL, R. A. and TAYLOR, S. A.: *Soil Sci.*, **91**, 223, 1961.
- 6) LARSON, O. G. and SHERMAN, L. R.: *Soil Sci.*, **98**, 328, 1964.
- 7) MACKENZIE, R. C.: *J. Soil Sci.*, **5**, 167, 1954.

Summary

As a preliminary research to clarify reactions of clay mineral with organic matter in soil, especially characteristics of bonding, we examined the hydrogen bonding in clay mineral-organic reagent complex on the basis of infrared-spectra (IR) of clay mineral-organic reagent complex. The clay minerals used ($<0.2\mu$) were bentonite, kaolinite and illite, and the organic reagents used were carbonyl compounds; acetic acid (99-100%), acetone (above 95%) and acetaldehyde (90%).

1) A new absorption band based on hydrogen bonding between oxygen of the carbonyl compounds and hydrogen of the clay minerals occurred in the IR ($1800\sim 1600\text{cm}^{-1}$) of clay mineral-carbonyl compound complex. The difference between ν (cm^{-1}) for the new absorption band and ν (cm^{-1}) for carbonyl group absorption band was $40\sim 50\text{cm}^{-1}$ ($0.14\sim 0.18\mu$) in bentonite-carbonyl compound complex, and $20\sim 15\text{cm}^{-1}$ ($0.07\sim 0.09\mu$) in kaolinite-and illite-carbonyl compound complex. This may suggest that the strength of hydrogen bonding in the kaolinite-and the illite-carbonyl compound complex is at less than half level of that in the bentonite-carbonyl compound complex. The infrared-analysis seems to be effective also for the study of reaction of kaolinite or illite with organic matter in soil.

2) In the reaction of bentonite with carbonyl compound, the OH group absorption band in the IR ($4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$) of bentonite was shifted to lower wave number region in the IR ($4000\sim 3000\text{cm}^{-1}$) of bentonite-carbonyl compound complex. The difference was about 25cm^{-1} (0.02μ). In addition, the fact that the width and the intensity of the absorption band of the complex increased, is suggestive of a participation of the OH group of bentonite in hydrogen bonding in bentonite-carbonyl compound complex. However, such a participation of the OH group of kaolinite or illite could not be defined.