Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-05-10

# 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 : 有機試薬の濃度および粘土鉱物の粒径の影響について

高橋, 竹彦
宇治田, 勇次

(Citation)
神戸大学農学部研究報告,10(1):128-132

(Issue Date)
1971

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(JaLCDOI)
https://doi.org/10.24546/00228428

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/00228428

KOBE UNIVERSITY

神大農研報 (Sci. Rept. Fac. Agr. Kobe Univ.) 10: 128–132, 1971

# 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

## —有機試薬の濃度および粘土鉱物の粒径の影響について*** —

高橋竹彦*・宇治田勇次**

(昭和46年8月31日受理)

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

## —Effect of concentration of organic reagent and particle size of clay mineral—

Takehiko TAKAHASHI and Yuji UJITA

いろいろの土壌反応を水の影響を無視して考えることは困難である。土壌の団粒生成過程の一つと考えられる粘土—有機物複合体の形成においても，粘土と有機物の結合は水の共存下でおこる。土壌有機物の主体をなす腐植物質は，土壌中でコロイド液状態で粘土との反応にあずかったり，また水和物のかたちで土粒子の間隙に入ったり，粘土の層間に入り吸着されたりして，その後の脱水によって土粒子，粘土と有機物との間に安定な結合が生じるとも考えられている。一方，粘土もその結晶構造，形態，大きさ，粒度分布状態などの違いにより，水との反応，水の共存下での有機物との結合も異なってくる。

前報[1]で，異なる結晶構造をもつ粘土鉱物の粒径 $<0.2\mu$ フラクションとカルボニル化合物とから調製した粘土—カルボニル化合物複合体（以下複合体と称す）の赤外線吸収スペクトル (IR) に基づき，粘土とカルボニル化合物との間の水素結合を調べた。これは水ができるだけ反応に関与しない系でおこなったものである。

今回は，有機化合物に前報[1]同様のカルボニル化合物を，粘土に粒径 $<0.2\mu$ フラクションのベントナイトを用いて，水の共存の影響を調べる一環としての，カルボニル化合物の濃度変化と複合体の乾燥処理変化にともなう，複合体における粘土とカルボニル化合物との間の水素結合の程度について，複合体の IR より若干の考察を行なった。また，異なる結晶構造をもつ粘土を用い，粘土の粒径変化にともなう，複合体における粘土とカルボニル化合物との間の水素結合の程度を同様に考察したので，ここにその結果を報告する。

* 土壌学研究室
** フジパンKK
*** 昭和44年4月　日本土壌肥料学会春季大会で発表

## 実験材料および方法

実験に用いた粘土は前報[1]の粘土のうち，局方ベントナイト，松代イライトおよび士幌カオリナイトの粒径20～2$\mu$，$<2\mu$ そして $<0.2\mu$ フラクションである。いずれも前報[1]と同様の方法で H- 粘土にしたものである。又カルボニル化合物も前報[1]と同様で，その濃度が純品濃度のもの（以下 concd. と称す），1 M，0.01 M そして 0.0001 M である酢酸，アセトンおよびアセトアルデヒドを用いた。

粘土—カルボニル化合物複合体の調製は次のように行なった。すなわち前報[1]同様の110° C で減圧乾燥した H- 粘土と各濃度のカルボニル化合物を十分に混合し，4％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後，分離残査そのままを湿潤状態で室温で密栓保存したもの（湿潤複合体）と，20° C で減圧乾燥したもの（20° C 乾燥複合体）および30° C で減圧乾燥したもの（30° C 乾燥複合体）をメノウ乳鉢で細く粉砕してシリカゲルデシケーター中に保存したものを，それぞれ赤外線分析に供試した。なお乾燥は 10～50mgHg の減圧下で5時間，それぞれの温度で行なった。

## 結果と考察

前報[1]同様，複合体の IR の 1800～1600cm$^{-1}$ および 4000～3000cm$^{-1}$ の波数域を選択して，カルボニル化合物の濃度変化および複合体の乾燥処理の変化にともなう，複合体における粘土とカルボニル化合物との間の水素結合の程度を，粘土に局方ベントナイト（$<0.2\mu$）を供試して考察を行なった。第1図は，供試した酢酸の濃度の差異はあるが，その乾燥処理が同じである複合体の IR の 1800～1600cm$^{-1}$ の波数域を

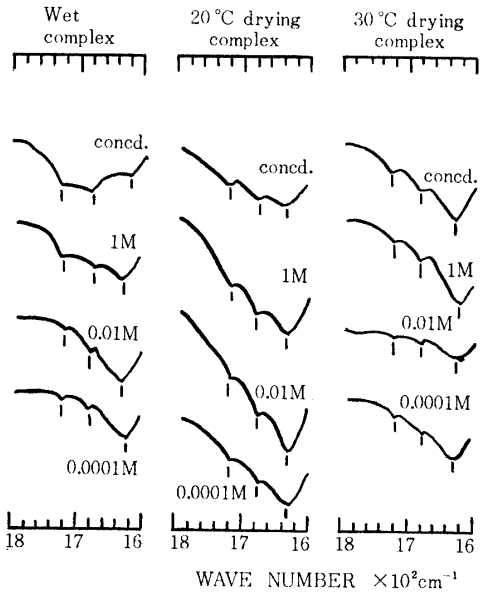


Fig. 1. Infrared-spectra (1800～1600 $cm^{-1}$) of JP bentonite (<0.2$\mu$)-acetic acid (concd. 1M, 0.01M, 0.0001M) complexes.

併記して示したものである。複合体の IR において，湿潤複合体では酢酸濃度が concd. であると，遊離状態にあり結合に関与しない C=O の吸収帯が 1720 は$cm^{-1}$(5.81$\mu$) にあり，水素結合の結果生じた新しい吸収帯が 1675$cm^{-1}$(5.97$\mu$) にあらわれて，両者の差45$cm^{-1}$(0.16$\mu$)である。酢酸濃度が低くなると，複合体の水素結合にもとずく吸収帯は吸収強度が弱くなり，複合体のもつ水分の H—O—H 変角振動に由来する吸収帯の肩状吸収として 1680$cm^{-1}$(5.95$\mu$) に存在するが，やはり差は酢酸濃度 1M の場合 45$cm^{-1}$ (0.16$\mu$)，0.01M および 0.0001M の場合 40$cm^{-1}$ (0.14$\mu$) あり，水素結合が粘土と低濃度酢酸との間に生じていることを示している。20° C 乾燥複合体では酢酸濃度の違いを問わず，水素結合に由来する吸収帯は肩状にやはり 1680$cm^{-1}$(5.95$\mu$) 付近に生じている。30° C 乾燥複合体においても 20° C 乾燥複合体とほぼ同様のことが認められる。

供試した酢酸の濃度が同じで乾燥処理が異なる複合体のＩＲの変化は，結合に関与しない遊離の C=O に由来する吸収帯と水素結合の結果生じた吸収帯との差はあまり違わないが，水素結合に由来する吸収帯の吸収強度は複合体の乾燥温度が高くなると若干弱くなっている。これは酢酸分子の一部が粘土結晶の末端において，粘土とゆるく結合していたり，又水分子を介して粘土と結合していたりしているのが，乾燥温度が高くなることにより，結合力に変化が生じたり，水分子の粘土からの離脱にともなう酢酸分子の離脱の結果などによると考えられる。なお，粘土とカルボニル化合物とからの複合体調製の際の反応温度の変化にともなう，複合体の IR の変化を次に調べてみる必要がある。アセトン複合体およびアセトアルデヒド複合体の IR においても，酢酸複合体におけると同様に，水素結合に由来する吸収帯がどの濃度段階でも 1680$cm^{-1}$(5.95$\mu$) 付近に認められたが，この吸収帯の吸収強度はいずれの段階においても酢酸複合体にくらべやや弱かった。

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ならびに 20° C および 30° C 乾燥局方ベントナイト (<0.2$\mu$) の IR において，これまでに述べた粘土—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２図は第１図に示したのと同様に，供試したカルボニル化合物の濃度は変化するが，その乾燥処理は同じである複合体の IR の 4000～3000$cm^{-1}$ の波数域を併記して示したものである。湿潤複合体では，供試した酢酸の濃度に関係なく，水素結合に関与する粘土の OH 伸縮振動による 3450$cm^{-1}$(2.90$\mu$) の吸収帯にくらべ低波数域に，すなわち 3425$cm^{-1}$(2.92$\mu$) に吸収帯が存在しており，前報[1] において考察したごとく，水素結合に粘土結晶の OH 基が関与していると考えられる。20° C 乾燥および 30° C 乾燥複合体の IR においても，ほぼ同様のことが認められる。なお，この吸収帯の吸収強度より水素結合の強さを知ることは，低濃度のカルボニル化合物を用いる場合の共存の水分の影響により，また複合体の IR を定量的条件下で測定していないことから，今回は困難である。したがってつ

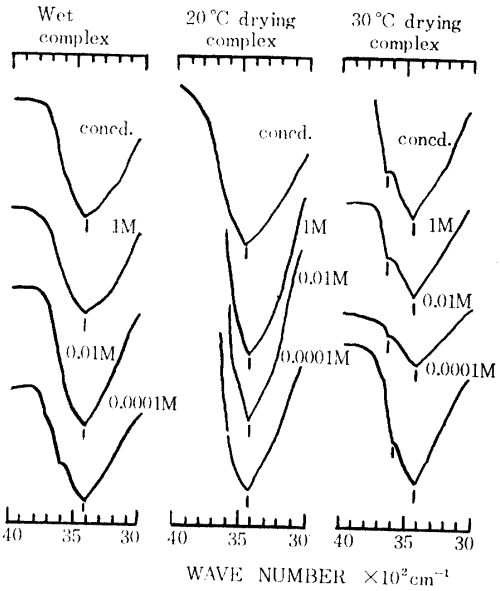


Fig. 2. Infrared-spectra (4000～3000 $cm^{-1}$) of JP bentonite (<0.2$\mu$) – acetic acid (concd., 1 M, 0.01 M, 0.0001 M) complexes.

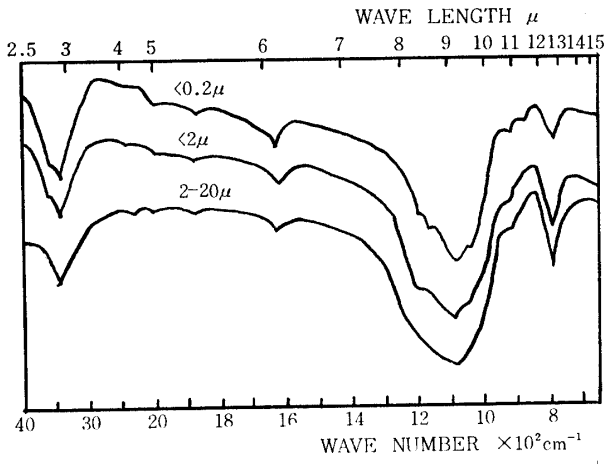


Fig. 3. Infrared-spectra of JP bentonite (<0.2μ, <2μ, 2–20μ).

ぎに当然これらのことを考慮した実験計画をたてる必要がある。

つぎに粘土の粒径変化にともなう粘土とカルボニル化合物との間の水素結合の程度を調べるため，局方ベントナイトの粒径 20～2μ，<2μ および <0.2μ フラクションと酢酸 (concd.) を供試して複合体を調製し，その IR を測定した。供試粘土の IR は第3図に，複合体の IR は第4図にそれぞれ示した。第4図において，各複合体の粘土の粒径の違いによる IR の顕著な差異は認められないことから，既に今まで考察し，述べてきたごとく，複合体の IR における 4000～3000 $cm^{-1}$ および 1800～1600$cm^{-1}$ の波数域について考察を行なった。第5図は結晶構造の異なる粘土，すなわち局方ベントナイト，松代イライトおよび士幌カオリナイトの粒径 20～2μ，<2μ そして <0.2μ フラクションと酢酸 (concd.) とから調製した湿潤複合体の IR の 1800～1600$cm^{-1}$ の波数域を各粘土についてまとめたものである。局方ベントナイト複合体においては，粘土の粒径が <2μ と <0.2μ のものは，粘土と酢酸

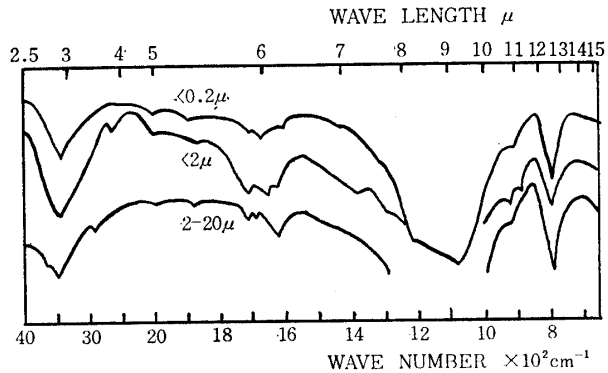


Fig. 4. Infrared-spectra of JP bentonite (<0.2μ, <2μ, 2–20μ)－acetic acid (concd.) complexes (wet).

との水素結合に由来する吸収帯がともに顕著にあらわれ，遊離の C＝O の吸収帯との差も 45$cm^{-1}$(0.16μ) で，強い結合が生じていることを示している。それに対し粒径 20～2μ のものについては，水素結合に由来すると考えられる吸収帯は，1680$cm^{-1}$(5.95μ) と 1695$cm^{-1}$(5.90μ) に現われ，遊離 C＝O の吸収帯との差も小さく，その吸収強度も弱くなっている。この粒径 20～2μ フラクション中の詳細な粘土粒子の粒径分布を調べていないので，明確なことは分らないが，二つの吸収帯があらわれる理由として，一つには粒径の大きなフラクション（たとえば 20～5μ）は粒子結晶の結合に関与する場所が，単位重量当り粒径 <2μ とか <0.2μ フラクションにくらべ少なく，しかも結晶層間にカルボニル化合物を吸着結合して安定なものとする程度が弱いからではないかと思われる。またもう一つには，粒径の小さなフラクション（たとえば5～2μ）はそれ以下の小さな粒径をもつフラクションに性質が類似しているためではないかと考えられる。したがってこの考えに基づけば，遊離 C＝O の吸収帯と 20$cm^{-1}$(0.07μ) の差をもって 1695$cm^{-1}$(5.90μ) に生じている吸収帯は，粒径の大きなフラクションに由来し，35$cm^{-1}$(0.12μ) の差で 1680$cm^{-1}$(5.95μ) に存在する吸収帯は粒径の小さなフラクションに由来すると考えられる。

松代イライト複合体においては，粘土の粒径が <0.2μ のものは 1685$cm^{-1}$(5.93μ) に水素結合に由来する新しい吸収帯が生じており，遊離 C＝O の吸収帯との差は 35$cm^{-1}$(0.12μ) である。粒径 <2μ のものについては 1690$cm^{-1}$(5.92μ) に25$cm^{-1}$(0.09μ) の差で，粒径 20～2μ のものについては 1695$cm^{-1}$(5.90μ) に20$cm^{-1}$(0.07μ) の差で，それぞれ水素結合に基づく新しい吸収帯が存在する。すなわち，粒子の粒径が大きくなるほど，新しい吸収帯の差は小さくしかも吸収

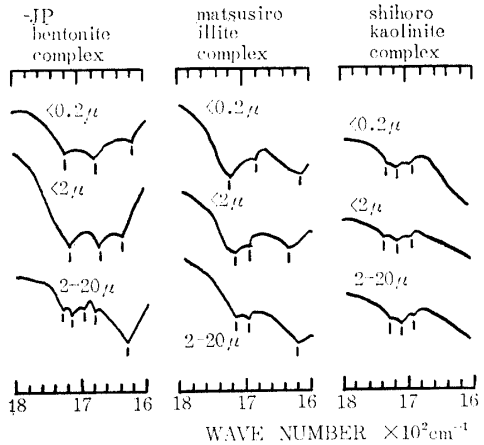


Fig. 5. Infrared-spectra (1800～1600 $cm^{-1}$) of clay mineral-acetic acid complexes (<0.2, <2, 2–20; clay diameter μ).

強度も弱くなるということをベントナイト同様示している。これはIRによる複合体の結合機構解明の有意さを示すものである。なおイライト複合体の水素結合の強さの程度は，差からみれば，どの粒径段階においても，ベントナイトの場合の約半分ほどと思われる。粒径 20～2$\mu$ フラクションの複合体において，ベントナイト複合体の場合のような吸収帯が二つあらわれることはなかった。これは，これまで述べてきたイライトの諸性質に基づき，粒径の大きな部分に関する吸収帯が今回の実験条件下での IR 上に現われなかったためか，あるいは現われたとしても二つの吸収帯が小さな波数域に隣接する結果一方が他方の小さな肩状吸収として IR に現われたためか，さもなければ二つの吸収帯が重なって一つになって現われたためかと考えられる。しかしいずれによるかは確認できなかった。この問題の解明も今後実験条件をととのえて行なわれるべきものである。

士幌カオリナイト複合体においては，粒子の粒径が $<0.2\mu$，$<2\mu$ および 20～2$\mu$ のものについて，それぞれ 25cm$^{-1}$(0.09$\mu$)，25cm$^{-1}$(0.09$\mu$)，20cm$^{-1}$(0.07$\mu$) の差で水素結合に由来する新しい吸収帯が生じており，粒径の変化にともなう結合力の差異は今回の場合さほど顕著なものを示さなかった。そして全般にイライト複合体についてと同様の考察があてはまると思われる。

なお，粘土の粒径変化にともなう複合体の水素結合の程度の考察は，4000～3000cm$^{-1}$ の波数域に関しては，今回の実験条件下では明確な結論は得られなかったので，知見を導きだすに至らなかった。

これまでの結果から，複合体の IR の解析は，粘土と有機物との結合機構を水素結合の面から検討できる可能性を示している。しかも粘土の組成，粒径の違い，有機物の濃度（量）変化などにかかわる差異も若干検討できると思われる。したがって天然の土壌における粘土一腐植複合体の形成機構の解明の基礎として，IR は今後有用なものであると考える。

## 要　約

土壌中における粘土と有機物の反応，とくに水共存下での両者の結合の性質を調べる一環として，粘土にベントナイト（粒径 $<0.2\mu$）を，有機物にカルボニル化合物の酢酸，アセトンおよびアセトアルデヒドの，濃度の異なるものを供試して，粘土一カルボニル化合物複合体を調製した。その複合体の IR より，カルボニル化合物の濃度変化，複合体の乾燥処理変化にともなう，粘土とカルボニル化合物との間に生じる水素結合の程度を，前報[1]に基づいて考察した。また異なる結晶構造をもつ粘土を用い，粘土の粒径変化にともなう，複合体における粘土とカルボニル化合物との間の水素結合の程度を考察した。

1) 複合体の IR の 1800～1600cm$^{-1}$ の波数域に認められる，カルボニル化合物のカルボニル基の二重結合の酸素と粘土結晶中の水素との間に水素結合がおこる結果，カルボニル基の吸収帯よりも低波数域に生じた新しい吸収帯のその差は，カルボニル化合物の濃度が高ければ大きいが，濃度の低いものとの差異は顕著でなかった。しかし低濃度のカルボニル化合物でも，粘土とかなりの強さで水素結合を行なうことが IR から推察される。新しい吸収帯の吸収強度は，カルボニル化合物の濃度が低くなると弱くなる傾向が認められた。

2) 粘土の IR の 4000～3000cm$^{-1}$ の波数域にある，水素結合に関与するOH基に由来する吸収帯は，カルボニル化合物の濃度変化にかかわらず，粘土とカルボニル化合物とが反応すると低波数域に変移し，その変化の程度は類似していた。

3) 複合体の IR の 1800～1600cm$^{-1}$ の波数域に認められる新しい吸収帯に基づく水素結合の強さの程度は，複合体の乾燥温度の違いにより顕著な差異を示さなかった。しかしその吸収帯の吸収強度は，複合体の乾燥温度が高くなるにつれ弱くなった。

4) 粘土の IR の 4000～3000cm$^{-1}$ の波数域にある水素結合に関与するOH基に由来する吸収帯は，粘土とカルボニル化合物とが反応すると低波数域に変移するが，その程度は複合体の乾燥温度が高くなるにつれ小さくなった。

5) 粘土の粒径が大きいほど，複合体の IR の1800～1600cm$^{-1}$ の波数域に存在する水素結合に由来する新しい吸収帯の変移差は小さく，その吸収強度も弱かった。

## 文　献

1) 高橋竹彦，太田守彦，東　順三：神大農研報，**10**，122-127，1971.

## Summary

The strength of hydrogen bonding in clay mineral-organic reagent complex was examined infrared-spectroscopically at varying the concentration of organic reagent and the drying treatment of clay mineral-organic reagent complex. The clay mineral used ($<0.2\ \mu$) was bentonite, and the organic reagent used (concd., 1M, 0.01 M, 0.0001 M) were carbonyl compound; acetic acid (99–100%), aceton (above 95%), and acetoaldehyde

(90%). Further, a change of the strength of hydrogen bonding in clay mineral-carbonyl compound complex by clay particle ($<0.2\ \mu$, $<2\ \mu$, 20–2 $\mu$ of bentonite, kaolinite and illite) was examined, though the carbonyl compound used was acetic acid (99–100%).

1) The difference between $\nu$ ($cm^{-1}$) for the new absorption band and $\nu$ ($cm^{-1}$) for free carbonyl group absorption band in the infrared-spectra (IR) (1800–1600 $cm^{-1}$) of bentonite-carbonyl compound complex, decreased gradually with decreasing the concentration of carbonyl compounds. The intensity of the new absorption band tended to be weakened with decreasing the concentration of carbonyl compound.

2) The OH group absorption band in the IR (4000–3000 $cm^{-1}$) of bentonite was shifted to lower wave number region in the IR (4000–3000 $cm^{-1}$) of bentonite-carbonyl compound complex independently of the concentration of carbonyl compound.

3) The strength of hydrogen bonding of the new absorption band in the IR (1800–1600 $cm^{-1}$) of bentonite-carbonyl compound complex was not varied appreciably by a different drying treatment of bentonite-carbonyl compound complex. The intensity of absorption band was weakened with raising the drying temperature.

4) The OH group absorption band in the IR (4000–3000 $cm^{-1}$) of bentonite was shifted to lower wave number region in the IR (4000–3000 $cm^{-1}$) of bentonite-carbonyl compound complex, and the shift decreased with raising the drying temperature of bentonite-carbonyl compound complex.

5) The difference between $\nu$ ($cm^{-1}$) for the new absorption band and $\nu$ ($cm^{-1}$) for carbonyl group absorption band in the IR (1800–1600 $cm^{-1}$) of the clay mineral-carbonyl compound complex decreased with clay particle size, and at the same time the intensity of the new absorption band was weakened.