

有機-無機複合層構造を有する配位高分子状銀チオラートの固体潤滑特性

Solid Lubrication Properties of Silver Thiolate Coordination Polymers Possessing Organic-Inorganic Hybrid Layered Structures

名工大院・工（正）*江口 裕（非）村松 怜（非）永田 謙二

*Hiroshi Eguchi, Ren Muramatsu, Kenji Nagata

Nagoya Institute of Technology

1. 緒言

固体潤滑性を有する層状物質の中には、層間への分子挿入（インターカレーション）が容易に行えるものが知られている。これらの物質は、インターカレーションによる層間構造の変化に伴い固体潤滑性を制御できることから、その構造-物性相関に関する研究が近年活発に進められている^{1,2}。しかしながら、層間に挿入できる分子種やその密度、配向状態の制御などに制限があることから、その理解は未だ限定的であり、高機能材料の設計における合成上の課題も残されている。一方、我々は近年、配位高分子が形成する層状構造体が新たな固体潤滑剤として有望であると考え、そのトライボロジー応用を検討してきた。配位高分子は金属イオンと有機配位子から形成される結晶性の物質であり、自己集合により得られる高い構造規則性や、配位子の選択による構造設計の多彩さといった特長を有している。本研究では特に、層構造の精密な構造制御が可能な2次元配位高分子として、層状銀チオレート（AgSR）に着目した。AgSRは銀と硫黄からなる無機層と、その上下面に集積したチオレート配位子由来の有機層からなる有機-無機複合層構造を有している（Fig. 1(a)）。AgSRの結晶中で劈開面となる有機置換基の対向面において、層間に働く相互作用は配位子の選択により制御できることから、配位子の構造による固体潤滑性の高度な制御が期待できる。本発表では種々の置換基を有するAgSRの構造評価と摩擦試験の結果から、層間相互作用と固体潤滑特性の相関について検討した結果を報告する³。

2. 実験

種々の有機置換基を有するAgSRは、対応するチオールと硝酸銀をアセトニトリル中、有機塩基共存下で反応することで調製した（Fig. 1(b)）。得られた粉末状のAgSRはXRDによって結晶構造の評価を行った。固体潤滑特性の評価は、メタノール中に分散したAgSRを吸引ろ過によってセルロースろ紙上に担持させ、往復摺動型ボールオンディスク摩擦試験（摺動速度 10 mm/s、摺動幅 10 mm、摺動回数 1000 回、対向球として Φ4.8 mm 鋼球を使用）によって評価した。

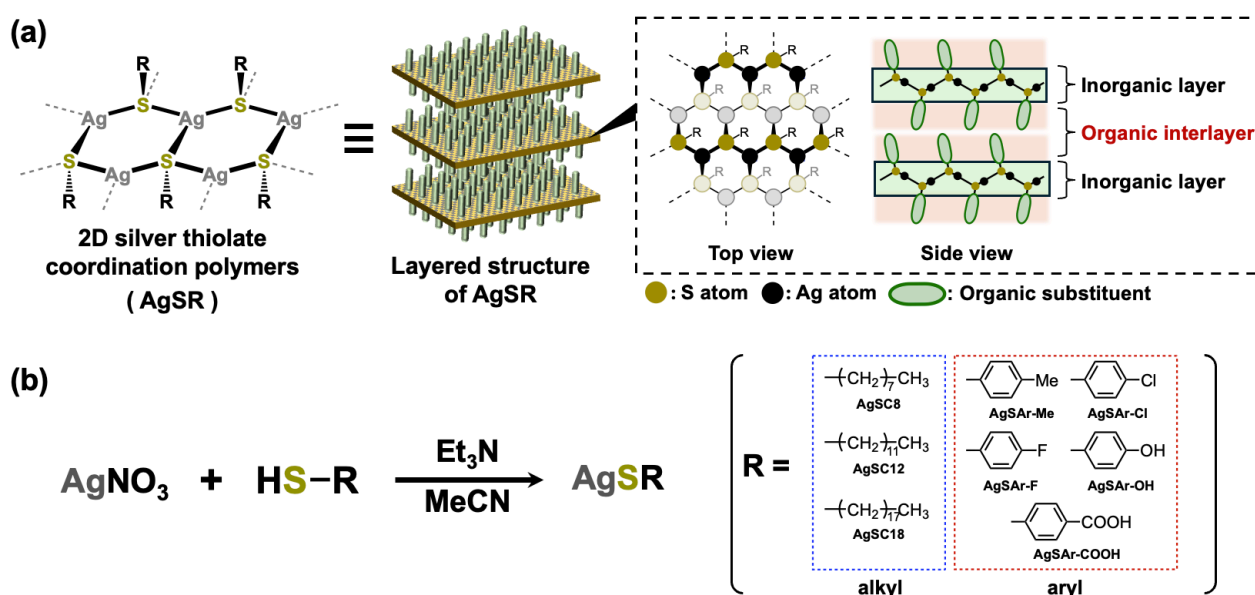


Fig. 1 (a) Schematics of two-dimensional silver thiolate (AgSR) coordination polymer with layered crystal structure, and (b) synthesis of AgSR with various thiolato ligands.

3. 結果・考察

硫黄上に直鎖アルキル基やアリール基を有する AgSR を合成し、XRD によって結晶構造を評価したところ、今回調製した全ての化合物で層状構造を支持する回折パターンが得られた。また、電子顕微鏡 (SEM) によって粒子形状を評価したところ、多くの AgSR は 1 μm 程度の板状粒子であることが明らかになった (Fig. 2(a))。固体潤滑性の評価について、はじめにドデシル基を有する AgSC12 を用い、 MoS_2 や有機変性マイカ (ドデシルトリメチルアンモニウムイオンで修飾) との比較を行った。各試料を担持させた試験片の摩擦係数の時間変化を Fig. 2(b) に示す。粉体試料を担持させていないセルロースろ紙の場合、摩擦係数は試験開始直後に大きく上昇し、摩擦係数が安定した定常状態での値は 0.63 となった。一方、層状構造を有する粉体試料を担持させた試験片では摩擦係数の大幅な低下が見られ、定常状態での値は MoS_2 、有機変性マイカ、AgSC12 でそれぞれ 0.25、0.27、0.10 であり、AgSC12 で特に低い摩擦係数を示した。また、鎖長の異なるアルキル基を有する AgSC8、AgSC18 でも同様に評価した結果、アルキル鎖の長さに関わらず全て 0.1 付近の摩擦係数を示した。この結果は、AgSR の固体潤滑性が層間距離に影響を受けず、劈開面での層間相互作用に依存していることを示唆している。

層間相互作用と固体潤滑性の相関についてさらに知見を得るため、劈開面となる置換基末端へ官能基を導入しやすいアリール基を有する AgSR を用い、固体潤滑性を評価した (Fig. 3)。その結果、各試料の摩擦係数の大きさの序列は $\text{AgSAr-COOH} \approx \text{AgSAr-OH} (\sim 0.70) > \text{AgSAr-F} (0.38) > \text{AgSAr-Cl} (0.21) > \text{AgSAr-Me} (0.11)$ となった。この結果は、フェニル基のパラ位に導入した官能基によって生じる層間での層間相互作用 (van der Waals 力や水素結合、CH-F 相互作用) の強さを反映していると考えられ、AgSR の固体潤滑性は層状構造の劈開のしやすさに由来し、化学構造の設計によって制御可能であることが示唆された。当日の発表では、結晶学的な構造情報に基づき議論する予定である。

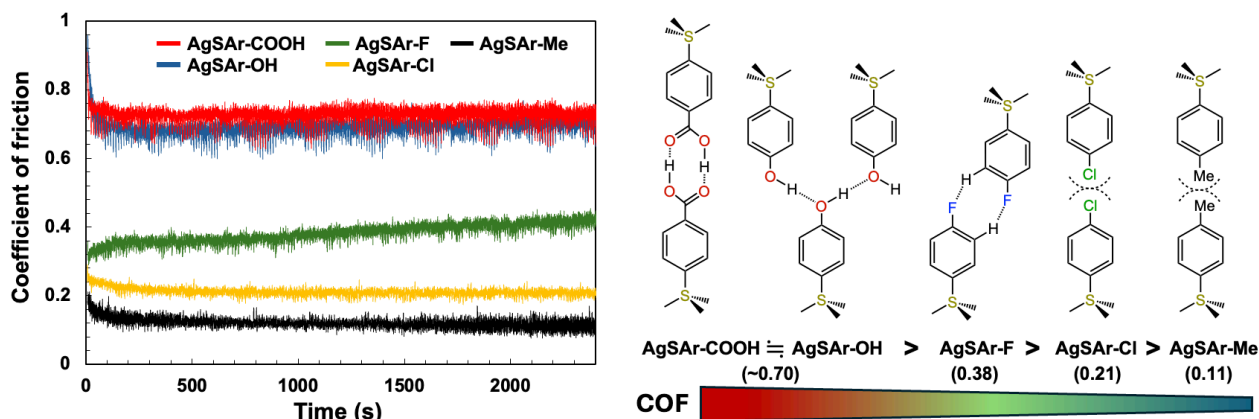


Fig. 3 Solid-lubricities and interlayer interaction of AgSR with aryl substituents.

4. 結言

本発表では層状配位高分子である銀チオラートの固体潤滑特性の基礎検討の結果について述べた。今後さらに構造-物性相関を明らかにすることで、高機能な固体潤滑剤を開発できると期待している。

参考文献

- 1) 大下, 小見山: トライボロジスト, **2021**, 66, 341.
- 2) K. Arole *et al.*: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16, 64156.
- 3) R. Muramatsu, H. Eguchi, K. Nagata: *ChemRxiv*, **2025** (preprint, DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-t5whw)