

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19134

研究課題名(和文)カイラルナノ構造を有する層状水酸化物結晶の合成

研究課題名(英文) Introduction of Chiral Nanomorphologies into Layered Double Hydroxides

研究代表者

徳留 靖明 (TOKUDOME, Yasuaki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50613296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：室温・大気圧条件下の簡便な材料合成プロセスを開発し、カイラル分子を結晶構造内に取り込んだ水酸化物ナノ材料の合成を網羅的に検討した。結果として、カイラル分子を結晶構造内に取り込んだNi系層状水酸化物塩(LHS)ナノ粒子を分散液として得ることに成功した。詳細な構造解析の結果、分散液中のナノ粒子の結晶構造・組成・結合様式等を明らかにした。また、円偏光二色性(CD)スペクトル測定の結果、得られた材料がカイロプロパティを示すことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ水酸化物材料合成のための新たな汎用的手法を提供することができた。また、得られた材料群は、水酸化物材料のintrinsicな特性(物質吸着性、触媒特性、イオン吸着性、異方的物質輸送性等)にカイラルリティを掛け合わせることで可能となるため、バイオ・環境分野での応用展開をもたらす。例えば、粒子が分散液として得られることを利用して、ナノ触媒やバイオプローブへの応用が考えられる。

研究成果の概要(英文)：A simple synthesis method which can be conducted at room temperature under atmospheric pressure has been developed to explore novel chiral inorganic materials. Ni-based hydroxide nanomaterials accommodating chiral molecules have been successfully obtained as a colloidal dispersion of the nanocrystals. Circular dichroism (CD) spectroscopy revealed that the obtained material exhibits chiroptical properties. It is expected that the materials obtained in this research will open up novel functionalities especially in the fields of biology and environment protection, by integrating the intrinsic properties of hydroxide materials (adsorption, catalytic properties, ion exchangeability, anisotropic substance transport, etc.) with chirality.

研究分野：無機材料化学

キーワード：層状水酸化物 ナノ粒子 コロイド カイラルリティ ゾルーゲル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

(1) カイラリティ (Chirality) は、右手と左手のように、像と鏡像を互いに重ね合わせることができない物体の形態的特徴をいう。例えば、生体に作用する医薬品分子などは、その鏡像体間で生理作用が異なる場合があり一方の鏡像体分子のみを合成することが必須となる。近年、分子・原子レベルでのカイラリティに加えて、nm レベル、 μm レベルで材料にカイラリティを付与することも注目を集めている。一方で、無機材料系で考えた場合、カイラリティの導入およびカイロオプティカルプロパティー等の機能発現に至っている材料系は一部に限られる。

(2) 本研究では、層状水酸化物塩 (Layered Hydroxide Salt : LHS) へのキラル分子の導入と機能化に着目した。LHS は $\text{M}(\text{OH})_6$ 八面体が稜共有した金属水酸化物シート層、およびアニオンと層間水を含む中間層からなる層状化合物群である。水酸化物シート層はいくつかのヒドロキシル基が欠落していることから正に帯電しており、中間層にアニオンが取り込まれることにより電気的中性が保たれている。LHS は表面塩基性、分子吸着性、触媒活性、陰イオン交換性などの機能特性を有するため触媒、吸着剤、ドラッグデリバリーなどの分野での応用がなされている [1]。

(3) 我々は、これまでに、カルボン酸を結晶成長抑制剤として用いたアルカリ化プロセスによるシングルナノメートルサイズの LHS ナノ結晶の合成と高い表面活性を報告している [2, 3]。この機能性ナノ結晶にカイラリティを付与することで、新たな層状ナノ結晶材料群の合成が期待できる。これにより、高い不斉選択性を有するナノ触媒材料や優れたキラル認識能を有するバイオプローブナノ結晶への応用が見込める。

2. 研究の目的

本研究では、カイラリティを層状水酸化物ナノ結晶へ導入し、変容した機能性を有する材料群の創出を目的とした。特に、Ni 系水酸化物に着目し、カイラル低分子共存下でナノ水酸化物結晶を独自の手法で合成することで、特異な光学特性を有する材料群の作製を試みた。

3. 研究の方法

(1) 室温・大気圧下、大型の合成装置を用いることなく材料合成をおこなった。これにより網羅的に材料合成を進めることができた。Ni 系材料の合成に関しては、塩化ニッケルおよび D- or L-フェニルアラニン (Phe) をエタノールに溶解させ前駆体溶液とした。ここにプロピレンオキシド (PO) を添加し、室温で 1 分間攪拌後、均一溶液を得た。均一溶液を室温で 24 時間静置し、(D- or L-)Phe を導入した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ結晶分散液を得た。

(2) 得られたナノ結晶分散液に対して円偏光二色性 (CD) スペクトル測定を行い、キラルな光学特性を評価した

4. 研究成果

(1) Ni 系についての結果を以下記載する。Phe の添加により、前駆体溶液中の Ni^{2+} イオンの d-d 遷移に由来するピークの短波長シフトが確認できた。このことから、前駆体溶液中において配位子場強度が水和水より大きな Phe のカルボキシル基が Ni^{2+} イオンに配位していることが示唆される。この前駆体溶液にプロトン捕捉剤として知られる PO を添加した。Phe を添加していない系では粒子の凝集および不均一なゲル化が起こった。一方で、Phe を添加した系ではアルカリ化による金属水酸化物の生成過程において、粒子の凝集および不均

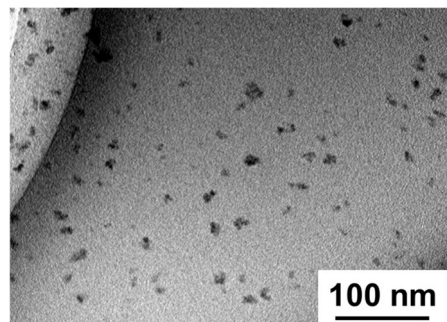


Fig. 1 TEM image of nickel hydroxide nanoparticles prepared with D-Phe.

一なゲル化を抑制した状態で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ結晶分散液の合成が可能であった。このことから、結晶成長の過程で粒子表面に吸着した Phe が保護剤として働き、粒子同士の凝集を抑制したことで、粒子間の分散安定化に寄与したと考えられる。

Phe を添加した系においては、導入したキラル分子のキラリティーに依らず、 5° 付近に $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相の 003 回折のピークが見られた。このことから、Phe がニッケル水酸化物層間にインターカレーションされ、Phe の分子間相互作用を介して水酸化物シートの積層が促進されたため、面外方向の規則性が向上した $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 相が形成されたと考えられる。また、003 面に対して Scherrer の式を適用することで算出した結晶子サイズは 5.5 nm、面間隔は 17.5 Å であった。さらに、110 回折のピーク幅が広がったことから、Phe の添加によりニッケル水酸化物の面内方向への結晶成長が抑制されていることが分かった。これらの結果は Fig. 1 に示した TEM 観察結果とも一致しており、10 nm 以下の微細な結晶の存在が明らかになった。これらのことから、Phe が Ni^{2+} イオンに配位することでヒドロキシ架橋密度が低下し、結晶成長が抑制されたことで、シングルナノメートルスケールの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ結晶が得られたと結論付けられる。

微細 LHS ナノ結晶 (<10 nm) を分散液として得ることで、反応活性サイト数の増加および活性サイトへのアクセシビリティの向上により、分子吸着性・触媒活性が向上した吸着剤やナノ触媒の実現および均一な薄膜の成膜が期待できる。また、ナノサイズの LHS をナノスケールの構造ユニットとすることで、多孔性材料の形成が可能となる。したがって、得られたナノ結晶分散液は高い機能性の発現やナノスケールの構成ユニットとしての利用が期待できる。

(2) 次に、カイラル分子導入 LHS の特異的な機能を評価した。Fig. 2 に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ結晶分散液に対して行った CD スペクトル測定の結果を示す。D-Phe を導入した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ結晶分散液では、280 nm、400 nm、600 nm~800 nm 付近が正の値となる CD バンドが得られた。一方、L-Phe を導入した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ結晶分散液では先のスペクトルと対称な負の CD バンドが得られた。Phe は 280 nm 付近に吸収を有する分子であるため、この CD スペクトルは Phe 自体の光学活性に由来するものである。一方、 Ni^{2+} イオンの d-d 遷移に由来する吸収帯 (350~800 nm) においても、 Ni^{2+} に配位させた Phe のキラリティーに応じて、対称な CD スペクトルが得られた。この実験結果は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノ結晶と光学活性を有する Phe との相互作用により誘起円偏光二色性 (Induced CD、ICD) スペクトルが得られたためだと考えられる。

以上、本報告書では Ni 系について記載したが、他の金属元素やカイラル分子を含む多彩な材料系に対しても類似の結果を得ることができた。このような層状水酸化物ナノ材料群は、材料特性 (物質吸着性、触媒特性、イオン吸着性、異方的物質輸送性等) にカイラリティを掛け合わせることで特に、バイオ・環境分野での革新的応用展開をもたらし得る。

<引用文献>

1. H. Yin and Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 4873.
2. Y. Tokudome, T. Morimoto, N. Tarutani, P. D. Vaz, C. D. Nunes, V. Prevot, G. B. G. Stenning, M. Takahashi, *ACS Nano.*, 10 (2016) 5550.
3. Y. Tokudome, M. Fukui, S. Iguchi, Y. Hasegawa, K. Teramura, T. Tanaka, M. Takemoto, R. Katsura, M. Takahashi, *J. Mater. Chem. A.*, 6 (2018) 9684.

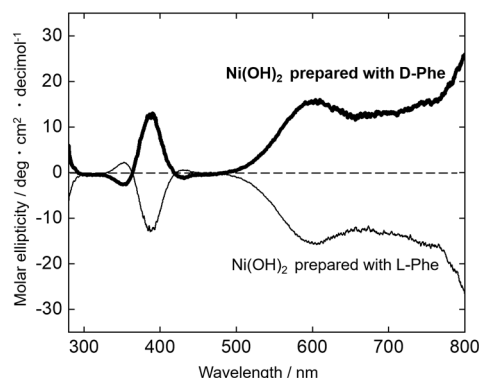


Fig. 2 CD spectra of suspension of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prepared with (D- or L-) Phe.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Takemoto, Y. Tokudome,* S. Kikkawa, K. Teramura,* T. Tanaka, K. Okada, H. Murata, A. Nakahira, and M. Takahashi	4. 巻 10
2. 論文標題 Imparting CO2 reduction selectivity to ZnGa2O4 photocatalysts by crystallization from hetero nano assembly of amorphous-like metal hydroxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 8066
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0ra00710b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 徳留靖明	4. 巻 55
2. 論文標題 解説シリーズ20：有機無機ハイブリッド：(11) 有機分子と層状水酸化物が織り成す構造と機能	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 42～49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 徳留靖明	4. 巻 53
2. 論文標題 エポキシド開環誘起アルカリ化反応～機能性セラミックス合成のための新しい選択肢～	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 726～729
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tarutani Naoki, Tokudome Yasuaki, Jobbbgy Mattias, Soler-Illia Galo J. A. A., Tang Qiyun, Muller Marcus, Takahashi Masahide	4. 巻 31
2. 論文標題 Highly Ordered Mesoporous Hydroxide Thin Films through Self-Assembly of Size-Tailored Nanobuilding Blocks: A Theoretical-Experimental Approach	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 322～330
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.8b03082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tarutani Naoki, Tokudome Yasuaki, Jobbagy Mattias, Soler-Illia Galo J. A. A., Takahashi Masahide	4. 巻 89
2. 論文標題 Mesoporous microspheres of nickel-based layered hydroxides by aerosol-assisted self-assembly using crystalline nano-building blocks	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 216 ~ 224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1007/s10971-018-4810-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tokudome Yasuaki, Fukui Megu, Iguchi Shoji, Hasegawa Yudai, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro, Takemoto Masanori, Katsura Reo, Takahashi Masahide	4. 巻 6
2. 論文標題 A nanoLDH catalyst with high CO2 adsorption capability for photo-catalytic reduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9684 ~ 9690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta01621f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計33件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 V. Prevot, C. Mousty, P. Koilraj, I. Mjejri, A. Rougier, M. Takemoto, Takahashi, Y. Tokudome
2. 発表標題 Enhanced electrochromic properties of organic-inorganic thin films based on Layered Double Hydroxides
3. 学会等名 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Tokudome, M. Takahashi
2. 発表標題 Hierarchically Porous Metal Hydroxides Through an Assembly of Crystalline Nanobuilding Blocks
3. 学会等名 14th International Ceramics Congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Tokudome, M. Fukui, S. Nishimura, M. Takemoto, K. Okada, V. Prevot, C. Forano, M. Takahashi
2. 発表標題 Hierarchically Porous Layered Double Hydroxide (LDH) Toward Enhanced Adsorption and Catalytic Properties.
3. 学会等名 J-FR 2018: Journee Francophone De La Recherche 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 徳留靖明
2. 発表標題 結晶性ナノビルディングブロック～水系反応場での材料合成と機能応用～
3. 学会等名 第56回 東海若手セラミスト懇話会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小山晃広, 徳留靖明, 岡田健司, 高橋雅英
2. 発表標題 キラリティーを有する層状金属水酸化物の合成と不斉選択的吸着能の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部 第13回 学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 徳留靖明
2. 発表標題 層状水酸化物ナノクラスターの合成と応用
3. 学会等名 2018年度 第1回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小山晃広, 徳留靖明, 岡田健司, 高橋雅英
2. 発表標題 キラルな層状金属水酸化物の合成および不斉選択的吸着能の評価
3. 学会等名 日本ソルゲル学会 第16回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 徳留靖明
2. 発表標題 結晶質孔壁をもつ水酸化物メソ多孔体の合成にむけた溶液反応キネティクスの制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Takemoto, Y. Tokudome, V. Prevot, C. Forano, U. G. Nielsen, K. Okada, M. Takahashi
2. 発表標題 Pseudomorphic Replication of Nano-sized Amorphous Aluminum Hydroxide into LiAl Layered Double Hydroxide
3. 学会等名 International conference on clay science and technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Tokudome, G. Poologasundarampillai, K. Okada, M. Takahashi
2. 発表標題 Layered Double Hydroxide Nanoclusters toward Correlative Imaging in Biomedical Applications
3. 学会等名 International conference on clay science and technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 P. Koilraj, A. Aidoudi, C. Mousty, M. Takemoto, M. Takahashi, Y. Tokudome, V. Prevot
2 . 発表標題 Preparation of NiAl Layered Double Hydroxide thin films and their electrochromic properties
3 . 学会等名 International conference on clay science and technology (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Tokudome
2 . 発表標題 Layered Double Hydroxide Nanocluster for the Development of High Resolution X-ray μ -CT imaging.
3 . 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 A. Koyama, Y. Tokudome, H. Murata, A. Nakahira, K. Okada, M. Takahashi
2 . 発表標題 Synthesis of chiral layered metal hydroxide nanoparticles and evaluation of enantioselective adsorption
3 . 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Takemoto, Y. Tokudome, K. Teramura, S. Kikkawa, T. Tanaka, H. Murata, A. Nakahira, K. Okada, M. Takahashi
2 . 発表標題 Synthesis of ZnGa ₂ O ₄ with a high affinity for CO ₂ via epoxide-mediated alkalization towards photocatalytic conversion of CO ₂ with H ₂ O
3 . 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 小山 晃広, 徳留 靖明, 岡田 健司, 村田 秀信, 中平 敦, 高橋 雅英
2. 発表標題 キラリティーを有する層状金属水酸化物ナノ結晶の合成と不斉選択的吸着能の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部第14回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小山 晃広, 徳留 靖明, 岡田 健司, 村田 秀信, 中平 敦, 高橋 雅英
2. 発表標題 層状金属水酸化物ナノ結晶へのキラリティー導入および不斉選択的吸着能の評価
3. 学会等名 日本材料学会第5回材料WEEK
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山 晃広, 徳留 靖明, 岡田 健司, 村田 秀信, 中平 敦, 高橋 雅英
2. 発表標題 キラル修飾アクア錯体の加水分解による金属水酸化物塩ナノ結晶分散液の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考