

機関番号：32661

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2010

課題番号：19340159

研究課題名（和文）構造不斉を有する粘土鉱物の探索と同定

研究課題名（英文） Searches for clay minerals with asymmetric structures and their identification

研究代表者

山岸 皓彦（YAMAGISHI AKIHIKO）

東邦大学・理学部・訪問教授

研究者番号：70001865

研究成果の概要（和文）：本研究では、不斉原子配列を有すると考えられる粘土鉱物（シス型スメクタイト、カオリナイトおよびイモグライト）を取り上げ、不斉構造の検証と純粋な光学活性体をえることを目的とした。物理的分光法（電子顕微鏡、X線構造解析、円偏光二色性）を用いて鉱物の原子配列を明らかにし、化学的方法（選択的沈殿法、クロマトグラフ法）を用いて鉱物粒子の光学分割を試みた。また、シス型スメクタイトに対してラングミュア・ブロッジェット法による不斉な粘土膜を製造した。

研究成果の概要（英文）：This project aimed at searching clay minerals with asymmetric structures and identifying their chiral structures. As a result, the presence of single crystals of chiral kaolinite was confirmed by scanning electron microscopy. By applying the method of liquid column chromatography, a racemic mixture of kaolinite particles was attempted to be resolved into a pair of opposite enantiomers. The ultra-thin film of clay single layers was prepared by applying the Langmuir-Blodgett method.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
総計	9,800,000	2,940,000	12,740,000

研究分野：粘土科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：不斉構造、粘土鉱物、

1. 研究開始当初の背景：不斉な鉱物として従来触媒担体や吸着剤として広く用いられている粘土鉱物に着目し、粘土鉱物の構造に由来する不斉構造の確認とその構造（原子配列）を明らかにすることを目指した

2. 研究の目的：この研究では、不斉な構造を有する可能性のある粘土鉱物として、カオリナイト、イモグライト、シス型スメクタイトをとりあげ、さまざまな方法（不斉吸着を利用した光学活性体の分離、電子顕微鏡によ

る不斉構造の観察、振動円二色性を用いた不斉な振動構造など）を用いて不斉構造の解析と光学活性体の分離を行うことを目的とした。

3. 研究の方法：電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、振動円二色性スペクトルを用いて構造研究を行った。また液体カラムクロマトグラフィーによって不斉吸着を利用した光学活性な粘土粒子の分離を試みた。

4. 研究成果：粘土鉱物は地球の表層部分に豊富に産出し、人類にとって歴史的に生活上不可欠の役割を果たしている。粘土鉱物は環境に優しく、安価に手に入り、しかもほかの物質では代わるることのできない多くの特質を有している。さらに粘土は、生物に対して抗原抗体反応を起こさない。これらの事を見ても、いかに粘土がわれわれ生き物にとって身近な物質であることがうかがえる。一方、近年における化学分野での材料開発では、その主役は有機材料とくに有機高分子であり、先端的な機能を目指す分野になるほど高度な合成手法の開発によって新規機能性材料が開発されてきた。しかし他方で、われわれ自身の手で生み出してきたこのような有機物質が、その新規性、非天然性のために地球環境や人体への深刻な影響を引き起こしていることも事実である。ここから、有機化合物に偏重した材料開発に対抗して、無機素材を用いて有機材料に負けない機能を有する機能を有する材料を開発する必要が生じる。無機化合物と有機化合物の融合によって両者の長所を合わせ持った新しい機能性材料の開発をめざす試みである。しかし有機物質に匹敵するような分子認識能を有する無機物質の探索はまだ十分な発展を見ていない。そこで機能性材料として最も先端的な性質である“分子不斉の認識”という機能をターゲットとし、現在有機物質を用いて達成され

ている高度な能力に対抗できるような無機物質の開発を目指して本研究を遂行した。最も着目した点は、無機物質の天然、人工の両面において今までにない発想のもとで新規機能材料の探索を系統的、組織的に行っていくことであった。その結果以下のような成果を得ることができた。

- (1) 新しい不斉材料として、**cis**型空隙を有するモンモリロナイト粘土を求め、われわれの行ってきた基礎的な構造、反応研究にもとづいて産出地における系統的・組織的採取を行った。この研究の主役である **cis**型モンモリロナイトの構造は、二次元シリケート面からなる四面体層がアルミナ八面体層を両側からサンドウィッチした構造を有している。さらに層間に陽イオンを挟みこんだ層状酸化物である。ここで電荷の中和のためにアルミナ八面体層における **Al(III)**原子は3個に1個の割合で欠損している。このとき欠損した位置とシリケート層との関係で **cis**型と **trans**型の2種が存在する。このような異性体の存在は古くから予言されていたが、今回行った振動分光法や熱測定法によってはっきりと区別されることがわかった。さらに、脱水過程を熱分析によって追跡すると、**trans**型では500度C付近で脱水反応が起こるのに対して、**cis**型では600度Cを超えないと脱水が起きないこともわかった。これは両者で八面体層中の隣り合う水酸基の位置が異なるためであると結論した。得られた試料について、現在用いている振動円二色性スペクトル解析法によって不斉構造を確定し、さらにわれわれの開発し

てきたキラルな金属錯体を用いた不斉認識能の検証、実用吸着剤への展開を試みた。

- (2) キラルなカオリナイト結晶の存在と結晶方位の決定を行った。これに基づき、キラルな粘土膜の製造を行うために、ラングミュア・プロジェクト (LB) 法によって粘土単一層からなる超薄膜を製造することに成功した。得られた膜がキラル分子のセンシングに応用できる可能性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- 1) Hisako Sato, Kenji Tamura, Keishi Ohara, Shin-ichi Nagaoka and Akihiko Yamagishi, "Hybridization of Clay Minerals with the Floating Film of a Cationic Ir(III) Complex at an Air-water Interface", *New Journal of Chemistry* 35,394-399 (2011). (査読有)
- 2) Hisako Sato, Kenji Tamura, Rie Aoki, Masako Kato and Akihiko Yamagishi, "Enantioselective Sensing by Luminescence from Cyclometalated Iridium (III) Complexes Adsorbed on a Colloidal Saponite" *Chem. Lett.* 40, 65-67 (2011). (査読有)
- 3) Kayano, K., K. Saruwatari, T. Kogure and Yoshihiro Shiraiwa: "Effect of Coccolith Polysaccharides Isolated from the Coccolithophorid, *Emiliana huxleyi*, on Calcite Crystal Formation in In Vitro CaCO₃ Crystallization", *Marine Biotechnology*, 13 (2011) 83-92. (査読有)
- 4) Shibata, T., Y. Ebina, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure and T. Sasaki: "Fabrication of Anatase

Thin Film with Perfect *c*-Axis Orientation on Glass Substrate Promoted by a Two-Dimensional Perovskite Nanosheet Seed Layer", *Cryst. Growth Des.*, 10 (2010) 3787-3793. (査読有)

5) A. Inoue, K. Kurokawa, T. Hatta, "Application of Chlorite Geothermometry to Hydrothermal Alteration in Toyoha Geothermal System, Southwestern Hokkaido, Japan", *Resource Geology* 60 (2010) 52-70. (査読有)

6) Hisako Sato, Kenji Tamura, Masahiro Taniguchi and Akihiko Yamagishi, "Highly Luminescent Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Ir(III) Complexes for an Application of Gas Sensing" *New Journal of Chemistry* (2010) 34,617-622 (2010). (**Hot article, In April Top 10**). (査読有)

7) Noriko Fujimoto, Yukie Mori, Akihiko Yamagishi and Hisako Sato, "Molecular Recognition of Star-burst Tetranuclear Ru(III) Complexes on a Chirally Modified Clay Surface", *J. Chem. Soc., Chem., Comm.* 46, 5473-5475 (2010). (査読有)

8) Suzuki, Y., R. Matsunaga, H. Sato, T. Kogure, A. Yamagishi and J. Kawamata:

"Non-centrosymmetric behavior of a clay film ion-exchanged with chiral metal complexes", *Chem. Commun.*, 45 (2009) 6964-6966. (査読有)

9) Shibata, T., T. Ohnishi, I. Sakaguchi, M. Osada, K. Takada, T. Kogure and T. Sasaki: "Well-controlled crystal growth of zinc oxide films on plastics at room temperature using 2D nanosheet seed layer", *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 19096-19101. (査読有)

[学会発表] (計 29 件)

1) 佐藤久子、中江隆博、田村堅志、山岸皓彦 イリジウム金属錯体とモンモリロナイトハイブリッドLB膜の発光挙動

第29回 無機高分子研究討論会 東京(2010年11月12-13日)

2) 金子芳郎、豊留寿也、佐藤久子、山岸皓彦 アミノ基含有ラダー型ポリシルセスキオキサンへのキラル基の導入とナノ構造制御 第29回 無機高分子研究討論会 東京 (2010年11月11-12日)

3) 佐藤久子、宇野英満、中野晴之、山岸皓彦 混合配位子錯体の幾何異性に対する振動円二色性分光法による研究 第60回錯体化学討論会 大阪 (2010年9月27-30日)

4) 山岸皓彦、藤本慎子、森幸恵、佐藤久子 配位性Ru(III)錯体を用いたキラルテクトニクスの構築 第60回錯体化学討論会 大阪 (2010年9月27-30日)

5) 金子芳郎、豊留寿也、佐藤久子、山岸皓彦 キラル基含有ラダー型ポリシルセスキオキサンの創製とナノ構造制御 (依頼講演) 第59回 高分子討論会北海道(2010年9月15-17日)

6) 金子芳郎、豊留寿也、佐藤久子、山岸皓彦 一次元無機高分子へのキラル基の導入とナノ構造制御 第54回粘土科学討論会 名古屋大学 (2010年9月7-8日)

7) 堤響子、中江隆博、田村堅志、山岸皓彦、佐藤久子 粘土鉱物と発光性イリジウム錯体とのハイブリッドLB膜による発光挙動 第54回粘土科学討論会 名古屋大学 (2010年9月7-8日)

8) 佐藤久子、宇野英満、山岸皓彦 振動円二色性分光法の混合配位子錯体への応用 MC2010 (モレキュラーキラリティ) 北海道 (2010年6月12-15日)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: ハイブリッド膜およびガスセンサ

発明者: 佐藤、田村、山岸

権利者: 愛媛大学

種類: 特許

番号: 特願2011-97322

出願年月日: 平成23年4月25日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山岸 皓彦 (YAMAGISHI AKIHIKO)

東邦大学・理学部・訪問教授

研究者番号: 70001865

(2) 研究分担者

小暮 敏博 (KOGURE TOSHIHIRO)

東京大学・理学研究科・准教授

研究者番号: 50282728

井上厚行 (INOUE ATSUYUKI)

千葉大学・理学部・教授

研究者番号: 30150270

(3) 連携研究者

該当なし