

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655131

研究課題名(和文)無機ナノシートの格子エネルギーを利用した有機分子の高圧物性の常圧での実現

研究課題名(英文)High pressure properties of organic molecules obtained by the confinement into the interlayer spaces of inorganic nanosheets

研究代表者

川俣 純 (Jun, Kawamata)

山口大学・医学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40214689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：無機ナノシートの層間に取り込まれた平面性の低いカチオン性有機分子の平面性は、溶液の状態を高圧にしたときと同様に向上する。そこで本研究では、無機ナノシート層間を一軸性の高圧力環境場としてとらえ、層間に取り込まれた有機分子に作用する一軸性の圧力場を定量化すること、またその圧力場を制御可能とすることを目指した。

その結果、ナノシートの層間に取り込まれた有機分子に作用する力は、静水圧に換算すると、1 GPaオーダーの圧力に相当することがわかった。さらに、粘土鉱物の層電荷を変えること、および空間占有率を変えることで、この圧力場を0.5-1.8 GPaの範囲で制御することができた。

研究成果の概要(英文)：Conformation of an organic molecule is flattened when the molecule is confined in the interlayer space of inorganic nanosheets. Similar flattening of an organic molecule was reported when the high pressure field was applied to the solution of the molecule. In this study, the corresponding pressure applied to an organic molecule confined in the interlayer space of nanosheets was estimated. As a result, the molecule was found to be at a high pressure field corresponded to ~ 1 GPa. Based on this result, strategies for controlling the high pressure field applied to the molecules confined in the interlayer space of inorganic nanosheets have been established. By employing the other type of nanosheet or by varying loading level of the organic molecule, the high pressure field could be tuned from 0.5 to 1.8 GPa.

研究分野：機能物性化学

キーワード：無機ナノシート 無機層状化合物 粘土鉱物 高圧物性 蛍光

1. 研究開始当初の背景

チタニアナノシート、マンガン酸ナノシート、粘土鉱物などの無機ナノシートは、シートが負電荷をもつため、層間に電荷を補償するための交換性の陽イオンを含んで層構造を形成する。この交換性陽イオンは、イオン交換反応により容易に有機カチオンと交換することができ、無機ナノシートの層間に有機化合物が挟み込まれた材料(以下、無機-有機ハイブリッド)を得ることが出来る。

ビフェニル骨格を有する有機物は、オルト位の水素同士の立体障害により常圧下では二つの環が大きくねじれているが、溶液状態で高圧にするにつれてねじれが徐々に解消し、5 GPa 程度の圧力に達すると二つの環が同一平面内に存在することが報告されていた。一方、ビフェニルやピピリジル骨格を有する有機化合物を粘土鉱物の層間に挟み込むと、二つの環のねじれが大きく解消し、ほぼ平面となることが最近指摘されていた。このことは、無機ナノシートの層間に挟み込まれた有機物が、高圧を作用されたと同様の状態に置かれていることを示唆していると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、以下の研究を行い、高圧下と同様の環境場を、常圧の下で制御して創り出す新しい方法論を確立することを目指した。

- (1) 無機ナノシートの層間に挟み込まれた有機物に作用する圧力を定量化する
- (2) 無機ナノシートの層間に挟み込まれた有機物に作用する圧力を制御できるようにする

3. 研究の方法

(1) 無機ナノシートの層間に挟み込まれた有機物に作用する圧力の定量化

溶液状態でダイヤモンドアンビルセル中にカチオン性有機分子を封入した試料と、無機ナノシートの層間にカチオン性有機分子をイオン交換反応により取り込んだ試料とを用意し、双方の UV-vis 吸収・蛍光挙動を比較、およびハイブリッドの XRD 測定を行うことで、圧力を定量化した。

本研究では、カチオン性有機分子として、圧力による二面角の変化が定量的に評価されているビフェニルの誘導体を用いることを考えた。実際に用いるビフェニル誘導体は、粘土層間にイオン交換反応によって取り込まれるために必要なカチオン部位を持ち、分光学的性質の調査を容易にするための大きな電子系をもつ分子が望ましい。そこで、*N,N'*-dimethyl-4,4'-bis-(4-vinylpyridine)biphenyl iodide (BP; 図 1) を新たに設計・合成した。この BP を粘土層間に取り込み、粘土層間における BP の二面角を見積もることで、粘土層間で BP がどの程度の高圧に相当する環境にあるか見積もった。さらに、BP の高圧下と粘土層間の分

光学的性質を比較することで、粘土層間で高圧物性が発現することを確かめた。

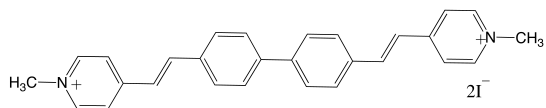


図 1、*N,N'*-dimethyl-4,4'-bis(4-vinylpyridine) biphenyl iodide (BP) の構造式

(2) 無機ナノシートの層間に挟み込まれた有機物に作用する圧力の制御

無機ナノシート層間の有機カチオンの密度、ナノシートの層電荷の密度をパラメータに、有機分子に作用する圧力を制御するための方法論を導いた。ナノシートとしては、層電荷の大きい粘土鉱物、montmorillonite (Mont) と層電荷の小さい粘土鉱物、smecton SA (SSA) を用いた。

4. 研究成果

溶液状態でダイヤモンドアンビルセル中に封入した BP のエチレングリコール溶液と、粘土鉱物の層間にイオン交換反応により取り込んだ BP の UV-vis 吸収・蛍光挙動から推定した粘土層間で BP に作用する圧力は、1 GPa 前後であった。XRD 測定により粘土層間の BP の分子形状を調べたところ、やはり、1 GPa 前後の圧力環境場にあるときに相当する分子形状をとることがわかった。

層電荷の異なる粘土鉱物の層間に、BP の空間占有率 (BP の単分子層が粘土層間を埋め尽くした状態を 100% と定義する) を変化させながら取り込んだとき、BP が受ける圧力を図 2 に示す。

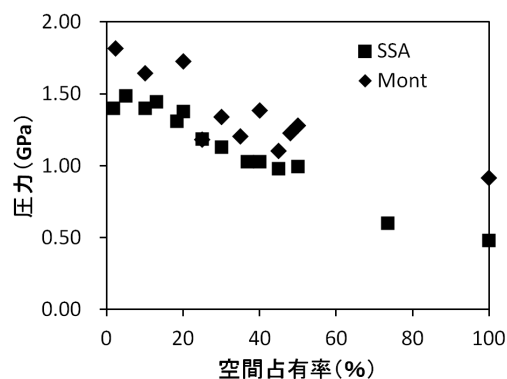


図 2、各空間占有率において粘土層間で BP に作用する圧力

層電荷が大きく、格子エネルギーが大きくなると予想される Mont を用いたときの方が大きな圧力が作用していた。また、いずれの粘土鉱物を用いた場合でも、空間占有率を低くしていくにつれてより大きな圧力が BP に作用していた。

以上のように、粘土層間の層間に取り込まれた有機分子に作用する力は、静水圧に換算すると、1 GPa オーダーの圧力に相当することがわかった。さらに、この圧力は粘土層間の層電荷を変えること、および空間占有率を

変えることで0.5~1.8 GPaの範囲で制御でき、当初の目的を達成することができた。

以上の知見を基盤に、指で押す程度の圧力を作用すると色調が変化する粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド材料を新たに創出することが出来た。この材料を圧力センサーとして利用することを目的とした民間企業との共同研究が始まっている。

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] "Temperature and concentration dependence of J-aggregate of a cyanine dye in a Laponite film fabricated by Langmuir-Blodgett technique", S. Chakraborty, D. Bhattacharjee, H. Soda, M. Tominaga, Y. Suzuki, J. Kawamata, S. A. Hussain, *Applied Clay Science*, 2015, 104, 245-251, Doi: 10.1016/j.clay.2014.11.039 査読有り
- [2] 合成サホナイトの層間に取り込まれたシアセチレン誘導体の二光子吸収特性、富永亮、杉原寛之、持田修平、谷誠治、鈴木康孝、川俣純、粘土科学、2015, 53, 63-67, 査読有り
- [3] 無機層状化合物の層間に取り込まれた有機化合物の光物性、富永亮、鈴木康孝、川俣純、化学工業、2014, 65, 962-966、査読無し
- [4] "Two-photon absorption properties of acetylene derivative confined in the interlayer space of a smectite", Y. Suzuki, H. Sugihara, K. Satomi, M. Tominaga, S. Mochida, J. Kawamata, *Applied Clay Science*, 2014, 96, 115-119, DOI: 10.1016/j.clay.2014.01.014 査読有り
- [5] "The Size Control of Nano-Cluster Formed on an Inorganic Nanosheet/Cationic Organic Molecule Hybrid Langmuir-Blodgett Film", Y. Suzuki, K. Yamamoto, K. Mikata, Y. Nishioka, S. Tani, J. Kawamata, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, 14, 2895-2900, DOI: 10.1166/jnn.2014.8598 査読有り
- [6] "Application of Clay/Organic Hybrid Materials to Optical Devices", Y. Suzuki, J. Kawamata, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 2014, 21, 61-67, 査読有り
- [7] "粘土鉱物の層間に取り込まれた有機化合物の機能性", 川俣純、鈴木康孝、化学と教育、62(3)、2014、108-111、査読有り
- [8] "THIRD ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF A J-AGGREGATED CYANINE DYE INTERCALATED IN SAPONITE", Y.

Suzuki, Y. Tenma, Y. Nishioka, M. Tominaga, S. Tani, J. Kawamata, *Clay Science*, 2013, 17, 41-45, 査読有り

- [9] "Two-Photon Absorption (TPA) Spectra of Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)metal(II) Perchlorate: Drastic Effects of Central Metal(II) Ions on TPA Cross-Section", H. Moritomo, K. Nakagawa, H. Sugihara, Y. Suzuki, J. Kawamata, *Chemistry Letters*, 2013, 43, 441-443, DOI: 10.1246/cl.131110, 査読有り

[学会発表](計 15 件)

- [1] "水の加除により蛍光色が制御できる粘土鉱物-有機化合物-ポリマー三元系ハイブリッド膜"、富永亮、鬼木悠大、鈴木康孝、川俣純、日本化学会第95春季年会、日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市)、2015年3月26日
- [2] "シアセチレン誘導体の粘土層間での二光子吸収挙動"、鈴木康孝、持田修平、里見浩一郎、杉原寛之、富永亮、川俣純、日本化学会第95春季年会、日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市)、2015年3月26日
- [3] "棒状カチオン分子の粘土層間における蛍光量子収率"、持田修平、姫野大輔、斎藤貴子、鈴木康孝、谷誠治、川俣純、山口大学と九州工業大学の光機能材料開発、山口大学(山口県・山口市)、2014年12月12日
- [4] "スメクタイト系粘土鉱物の層間に取り込まれた有機化合物が示す特異的な光物性" 川俣純、山口大学と九州工業大学の光機能材料開発、山口大学(山口県・山口市)、2014年12月12日【招待講演】
- [5] "粘土層間におけるスチルベン誘導体のソルバトクロミズム"、持田修平、富永亮、中村亜衣、鈴木康孝、川俣純、2014年日本化学会中四国支部大会、山口大学(山口県・山口市)、2014年11月8日
- [6] "粘土層間に取り込まれた有機化合物の有機溶媒の添加による発光色の制御"、富永亮、中村亜衣、鈴木康孝、川俣純、第58回粘土化学討論会、福島市A・O・Z(福島県・福島市)、2014年9月26日
- [7] "粘土層間に取り込まれた棒状分子の蛍光特性"、富永亮、持田修平、中村亜衣、鈴木康孝、川俣純、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第3回サマーセミナー「無機-有機複合材料の光科学と新展開」、佐渡島開発総合センター(新潟県・佐渡市)、2014年9月2日
- [8] "圧力応答蛍光特性を示す粘土鉱物-ピフェニル誘導体-ポリマー三元系ハイブリッド膜"、富永亮、松尾英明、中村亜衣、鈴木康孝、川俣純、日本化学会第94春季年会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、2014年3月29日
- [9] "スメクタイト系粘土鉱物に取り込まれ

- たジフェニルアセチレン誘導体の二光子吸収特性”、里見浩一郎、杉原寛之、持田修平、斎藤貴子、鈴木康孝、川俣純、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学(愛知県・名古屋市)、2014 年 3 月 29 日
- [10] ”近赤外発光型高効率二光子励起蛍光化合物を用いた生細胞イメージング”、川俣純、鈴木康孝、第 10 回バイオオプティクス研究会、東京農工大学(東京都・小金井市)、2013 年 12 月 6 日【招待講演】
- [11] "Enhanced fluorescent quantum efficiencies of acetylene derivatives intercalated in clay minerals", S. Mochida, Y. Suzuki, S. Tani, J. Kawamata, "International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan", Tohoku University, (宮城県・仙台市), 2013 年 9 月 29 日
- [12] ”粘土-ビフェニル誘導体-ポリマーの三成分から成るハイブリッドの示すメカノクロミズム”、松尾英明、富永亮、綱島亮、鈴木康孝、川俣純、日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第 2 回 サマーセミナー、にぎたつ会館(愛媛県・松山市)、2013 年 9 月 9 日
- [13] "Enhanced Two-Photon Absorption Cross-Sections of Organic Compounds Confined in Interlayer Spaces of Clay Minerals", J. Kawamata, "International Conference on Photochemistry", K. U. Leuven, Leuven (Belgium) 2013 年 7 月 22 日、23 日
- [14] "Enhanced two-photon absorption coefficient of organic dyes incorporated into saponite", Y. Suzuki, J. Kawamata, "XV International Clay Conference", Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brazil), 2013 年 7 月 11 日
- [15] "Switchable electronic property of a biphenyl derivative intercalated into a clay mineral", M. Tominaga, Y. Nishioka, Y. Suzuki, S. Tani, J. Kawamata, "XV International Clay Conference", Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brazil), 2013 年 7 月 10 日

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：圧力感知材料、その製造方法、及び圧力感知塗料
発明者：川俣純、鈴木康孝、松尾英明、富永亮、綱島亮
権利者：国立大学法人 山口大学
種類：特許
番号：特願 2013-185648
出願年月日：2013 年 9 月 6 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~solid/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川俣 純 (KAWAMATA JUN)

山口大学・大学院医学系研究科・教授

研究者番号：40214689