

## 粘土鉱物の層間に取り込まれた有機化合物の機能性

Jun Kawamata, Yasutaka Suzuki

川俣 純, 鈴木康孝

山口大学大学院医学系研究科 教授, 助教

無機層状高分子の一種である粘土鉱物は、古くから陶磁器、煉瓦、瓦、セメントなどの製造原料として、また石鹸、環境浄化物質などとしても利用されてきた。最近では、医薬品や化粧品の成分としての用途も広がってきており、粘土鉱物は千の用途を持つ素材と言われている。近年、粘土鉱物の層間を、有機化合物の機能を高めるためのナノ空間、二次元空間として利用し、多彩な粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド材料が創出されている。本稿ではまず、粘土鉱物の化学的性質や特徴を概説する。次に、筆者らが最近生み出したものを中心に、ユニークな機能を示す粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド材料を紹介する。

1 粘土鉱物とは<sup>1,2)</sup>

広辞苑で「粘土」を引いてみると、「きわめて微細な岩石の風化物の総称。通常直径 0.002 mm 以下のものをいう。水を含めば粘性を有する。…」とされている。「粘土鉱物」とは「粘土の主体を構成する鉱物……」とされており、その主成分は層状珪酸塩である。「粘土鉱物」の定義は分野ごとにまちまちで、方解石や石英、沸石などの鉱物も、粒径が 0.002 mm 以下であれば粘土と呼ぶ分野もある。一方、「きわめて微細な岩石の風化物で、かつ水を含めば粘性を有する」もののみを粘土と呼ぶ分野もある。本稿では、層状の構造をもつ珪酸塩を粘土鉱物、水を含めば粘性を有する粘土鉱物をスメクタイト系粘土鉱物と呼び、区別しながら議論を進める。

スメクタイト系粘土鉱物は、八面体シートが二枚の四面体シートに挟まれた層を基本構造とする(図1)。八面体シートは、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ などの陽イオンを6つの(OH)または $O^{2-}$ が囲んだ八面体が、稜を共有した構造をもつ。四面体シートでは、 $Si^{4+}$ または $Al^{3+}$ を4つの $O^{2-}$ が囲んだ四面体が4つの頂点のうち3つを隣接する四面体と共有し、残り1つの頂点は同じ方向を向いて広がっている。スメクタイト系粘土鉱物の層の厚さは1 nm ほどで、層に垂直な方向から見たときのサイズは小さいものでは30 nm 程度、大きいものでは1  $\mu m$  を越える。

たとえば、四面体シートの陽イオンが $Si^{4+}$ のみ、八面体シートの陽イオンが $Al^{3+}$ のみからなると、単位格子の組成は $Al_4(OH)_4Si_8O_{20}$ となる。また、四面体シートの陽イオンが $Si^{4+}$ のみ、八面体シートの陽イオンが $Mg^{2+}$ のみからなると、単位格子の組成は $Mg_6(OH)_4Si_8O_{20}$ となる。3 価の陽

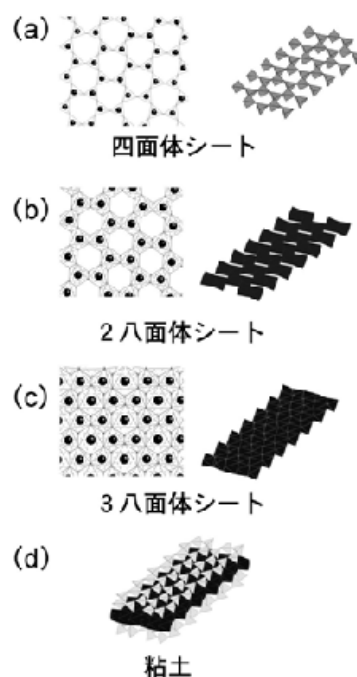


図1 スメクタイト系粘土鉱物の層を形成する各シートと粘土の構造。

イオンから八面体シートがなるとき、粘土層は3つの八面体の陽イオン位置あたり1つが空席となった2八面体構造を取る。また、2 価の陽イオンから八面体シートがなるときは、八面体の陽イオンの位置に空席のない3八面体構造を取る。

スメクタイト系粘土鉱物には、四面体シートや八面体シート中の陽イオンが、サイズの近い他の陽イオンにより置換される同形置換が生じている。同形置換に際し、四面体シートの陽イオンは $Si^{4+}$ から $Al^{3+}$ に置き換わるため、四面

体シートにおいては常に負電荷の過剰が生じる。2 八面体構造で 2 価の陽イオンへの同形置換が生じた際には、八面体シートに負電荷の過剰が生じるが、3 八面体構造において、2 価の陽イオンが 3 価の陽イオンに同形置換されると八面体シートに正電荷の過剰が生じる。現在知られているスメクタイト系粘土鉱物は全て、八面体シートに正電荷の過剰が生じている場合、四面体シートにはそれを上回る負電荷の過剰が生じている。したがって、スメクタイト系粘土鉱物は、全体として負電荷の過剰が生じている。この過剰な負電荷を補うために、スメクタイト系粘土鉱物の層間には水和した陽イオンが取り込まれている。

スメクタイト系粘土鉱物の化学組成は、一般式、 $X_m(Y^{2+}, Y^{3+})_{2-3}Z_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$  で表すことができる。X, Y, Z はそれぞれ層間、八面体シート、四面体シートの陽イオンを表す。X, Y, Z の化学種の違いによって、スメクタイト系粘土鉱物には様々な種類がある。層間のイオンに水和している水分子の量  $n$  は、湿度に応じて著しく変化する。土壁の優れた調湿機能は、湿度が低くなると水を放出し、湿度が高くなると水を吸収する粘土鉱物の性質に起因している。水の入りを反映し、スメクタイト系粘土鉱物の層間の厚さは、乾燥下では小さくなり湿潤下では大きくなる。土壌は、乾燥すると体積が小さくなり、水を含むと膨潤し粘性が生じる。この事を読者の皆様も日頃から経験していることであろう。スメクタイト系粘土鉱物の量に対して水の量が極端に多く（重量比で 10000 倍程度以上）なると、スメクタイト系粘土鉱物は単層にまで剥離して水中に分散し、コロイドとなる。

## 2 スメクタイト層間への物質の取り込み<sup>1)</sup>

スメクタイト系粘土鉱物の層間の陽イオンは、他の陽イオンと容易に交換する。アルカリ金属やアルカリ土類金属の陽イオンを比較した場合、同じ族の中では周期表の下にあるものほどより層間に取り込まれやすいとされている。

粘土鉱物の層間には、有機化合物も取り込まれる。有機陽イオンと層間の陽イオンとの間でイオン交換が生じれば、粘土鉱物の層間に有機化合物がサンドイッチされた粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドが生成する。有機陽イオンが大きくなるほど、粘土表面の電氣的に中性な酸素と有機陽イオンの疎水部との間に働くファンデルワールス力が大きくなり、粘土層間に取り込まれやすくなる傾向にあるとされている。

極性の高い有機分子の中には、層間の水分子を追い出して粘土表面に吸着するものがある。また、有機酸は、粘土層表面の陽イオン、あるいは層間の陽イオンと直接配位するか、層間の水分子を介して結合することにより粘土層間に取り込まれる。層間に長鎖アルキル基を有する陽イオン性の分子を予め導入し、疎水性に修飾しておけば、無極性

分子も高濃度で粘土層間に取り込むことが可能である。

このように、粘土鉱物は層間に無機・有機を問わず様々な物質を取り込む。この性質を利用して、泥風呂や泥パックとして石鹸やシャンプーなどにも古くから用いられている。地下の奥深くからの湧き水が清浄なものも、粘土鉱物に様々な有害物質が吸着されて除去されているからであり、粘土鉱物は自然界における環境浄化剤としても機能している。粘土鉱物を放射性セシウムの固定に役立てるための研究も、最近活発に展開されている<sup>3)</sup>。

環境中に存在する粘土は、無機物・有機物を問わず既に様々なものを吸着している。地域によって土壌の色が異なる要因の一つは、吸着されている物質の違いである。本稿で紹介する機能性の粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドを作製する際には、不純物を徹底的に取り除いた精製粘土、あるいは人工的に合成された不純物を含まない粘土鉱物がホストとして用いられる。そのような粘土鉱物は、小麦粉のような無色の粉末である。

## 3 粘土層間に取り込まれた有機化合物

一般に無機陽イオンよりも有機陽イオンの方がスメクタイト系粘土鉱物の層間に取り込まれやすいため、有機陽イオンの水溶液とスメクタイト系粘土鉱物の水分散液とを混合するだけで、粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドが生成する。ハイブリッドの水分散液から、ろ過や乾燥などの方法により水分を除去すると、ハイブリッドの固体試料が得られる。粘土鉱物の層間に取り込まれる有機化合物の量が過剰でなければ、有機分子は互いに重なり合うことなく整然と粘土の層間に取り込まれる。光機能性を示す分子は、大きな  $\pi$  電子共役系を持つため、結晶状態や高濃度の溶液中では  $\pi$  電子同士の引力的な相互作用により分子同士が重なり合った会合体を形成しやすい。会合体の形成は、多くの場合分子が持つ光機能性を損ねてしまう。一方、粘土の表面や層間には、 $10 \text{ mol L}^{-1}$  にも及ぶ、ポリマー中に有機物を分散させた場合では到底実現し得ない濃度で無会合かつ高密度に光機能性の有機化合物を集積させることが可能である。この特徴を利用して、高輝度発光材料<sup>4)</sup>や、人工光合成実現の鍵を握る高効率エネルギー移動材料<sup>5)</sup>が開発されている。

また、粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド固体材料の別の特徴として、規則性と異方性<sup>1)</sup>の存在が挙げられる。ハイブリッド固体は、巨大な陰イオンである粘土層と、取り込まれた有機陽イオンとからなる、一種のイオン結晶であると考えられる。したがって、無機イオンのみからなるイオン結晶ほど完全ではないが、ハイブリッド固体中には有機陽イオンがある程度の規則性を持って配列している。また、粘土層の厚さはおよそ  $1 \text{ nm}$  であるのに対し、層に垂直な方向から見たときのサイズは  $1 \mu\text{m}$  に達するも

のもあり、異方性が大きい。この大きな異方性ゆえに、ハイブリッドの分散液、あるいは粘土単体の分散液には液晶性を示すものもある<sup>6)</sup>。

## 4 粘土層間で変化する有機化合物の性質

### 4.1 粘土層間をもたらす高圧物性

ビフェニルは、オルト位の水素同士の立体障害により、平面構造を取ることが出来ず、一方のベンゼン環に対し、もう一方のベンゼン環は 45° ほど傾いて結合していることは良く知られている。一方で、1 GPa(10,000 気圧)の超高圧下におかれたビフェニルは、その体積がより小さくなるよう、二つのベンゼン環が同一の平面内にある構造を取ることが知られている(図2)。

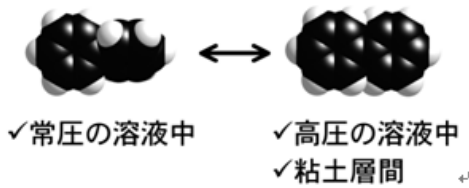


図2 ビフェニル分子の形。

陽イオン性の置換基を有するビフェニルの誘導体を粘土鉱物の層間に低密度(空間占有率 10%程度)で取り込むと、二つのベンゼン環が同一の平面内にある構造を取る。粘土層の陰イオン部位と層間に交換されずに残っている陽イオンとの間のクーロン力に基づき、粘土層間に取り込まれたビフェニル誘導体に作用する圧力を計算してみると、1 GPa 程度となり、ビフェニルの誘導体が平面構造を取っても不思議ではない大きな圧力が作用していることになる。

実際、粘土層間に取り込まれたビフェニルの誘導体は、高圧下と類似した光吸収挙動、蛍光挙動を示すことも確かめられている。また、共役系の平面性を保つことが難しい巨大分子を粘土層間に取り込むと、 $\pi$ 電子系の平面性が高くなり、顕著な非線形光学<sup>2)</sup>特性を示す<sup>7)</sup>。さらに、粘土層間に取り込まれた色素は、分解の原因となる分子の振動や変形が抑制され、耐候性が大きく向上する。

有機化合物を超高圧の環境下に置くと、常圧下では発現しない磁性や電気伝導性が発現することも知られている。粘土鉱物の層間に有機化合物を挟み込むだけで、超高圧下でしか実現できなかった有機化合物の魅力的な機能を、常圧下で実現できる可能性がある。夢の機能実現に向けた今後の研究の発展が期待される。

### 4.2 文字を書込消去できるハイブリッド

ビフェニルの誘導体が低密度で取り込まれたハイブリッドに、エチレングリコールやジメチルスルホキシドのような低揮発性で粘土層間に取り込まれやすい液体を染みこませると、粘土層間の距離が大きくなり、取り込まれたビフ

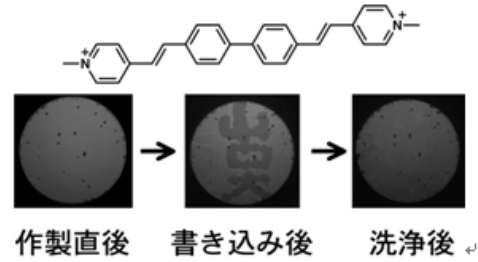


図3 粘土鉱物の層間で、層間距離の変化に対応して色が変わるビフェニル誘導体の構造(上)と、粘土鉱物とこのビフェニル誘導体とのハイブリッド膜にジメチルスルホキシドで文字を書込/消去した様子(下)。

フェニル誘導体の平面性が低くなる。大きな $\pi$ 電子共役系を有するビフェニル誘導体は、平面性の変化に伴い色が変わる。このメカニズムを利用して、ハイブリッドの上に文字や絵を自由に描き込むことが可能である(図3)。

書き込まれた文字や絵は、アルコールのような粘土層間に取り込まれやすく揮発性の高い液体で洗うことにより、簡単に消すことができる。

### 4.3 粘土と混ぜると光る有機化合物

近年、大きな $\pi$ 電子共役系を有する化合物を得るために、アセチレン結合で芳香環をブリッジした化合物が数多く合成されている。しかし、アセチレン結合は溶液中で比較的自由に回転するために、このような化合物の蛍光性は高くない。陽イオン性の置換基を有するアセチレンの誘導体を粘土鉱物の層間に取り込むと、蛍光特性が顕著に向上する(図4)。これは、粘土層間に取り込まれることで回転が抑制されること、粘土層間という二次元空間内に分子が閉じ込められることで分子の平面性が向上し、 $\pi$ 電子が分子全体に渡って広く共役することによるとされている。

### 4.4 メモリー効果のある圧力センサー

ビフェニルの誘導体が低密度で取り込まれたハイブリッ

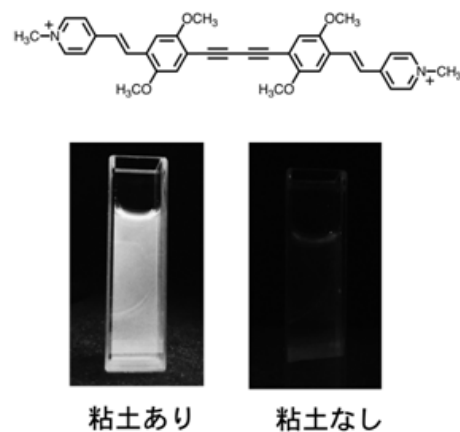


図4 粘土鉱物と混ぜると蛍光性が発現するアセチレン誘導体の構造(上)と、その水溶液の蛍光の様子。粘土の共存下(左下)、単純な水溶液(右下)。

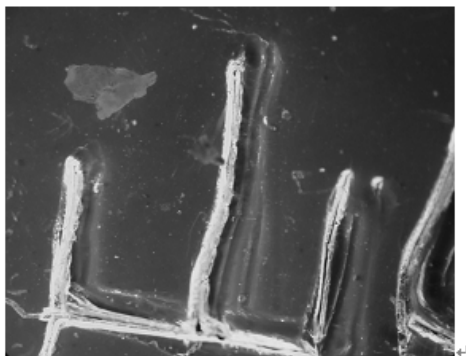


図5 図3に構造を示したビフェニル誘導体-粘土鉱物-有機ポリマーの三元系に文字を書き込んだ様子。圧力が作用したところが白く見えている。

ドに、さらにある種のポリマーを添加した材料は、圧力を加えると色の変化が生じる(図5)。この色の変化は、ドライヤー等で熱を加えない限り、半永久的に保持される。この現象が生じるメカニズムはまだ解明されていないが、輸送機械やスポーツ器具、建造物などで応力や圧力が作用する場所をモニターする材料としての利用が大きく期待されている。

## 5 おわりに

以上、粘土鉱物の素性を概説すると共に、粘土鉱物と有機化合物とのハイブリッド材料が示す様々な機能について筆者らの研究を中心に駆け足で説明した。冒頭にも述べたとおり、粘土は千の用途を持つ素材と言われている。紹介したもの以外にも、粘土鉱物の層間の隙間の特性を上手に利用した粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド素材は数多い。これら素材の開発において、我が国が世界をリードしていることは、この分野の研究を行っている者の誇りである。

粘土鉱物は天然に広く存在する素材であり、低価格、低環境負荷という特徴も有する。ユビキタスな素材から高付加価値・高機能な新素材を創出し、我が国の化学産業の発展に貢献すべく、研究者たちの地道な努力が産官学で続けられている。

## 参考文献

- 1) 日本粘土学会ホームページ(<http://www.cssj2.org>)中の「粘土基礎講座 I (粘土科学入門) (2013年9月現在)。
- 2) 機能性粘土素材の最新動向, 小川誠編, シーエムシー出版, 2010.
- 3) 山田裕久, 化学, 2012, 67(11), 46.
- 4) 笹井亮, 有機-層状無機複合型高輝度発光固体による分子検知, 「革新機能材料の開発と応用展開」第13章, シーエムシー出版, 2012.
- 5) 石田洋平, 高木慎介, 無機ナノシートの表面構造を利用した分子配列制御-人工光合成系構築を目指して-, 「革新機能材料の開発と応用展開」第4章, シーエムシー出版, 2012.
- 6) 中戸晃之, 無機ナノシート分散体の液晶形成および光特性, 「革新機能

材料の開発と応用展開」第1章, シーエムシー出版, 2012.

- 7) 鈴木康孝, 川俣純, 無機ナノシートを利用した非線形光学分子の配向制御と機能向上, 「革新機能材料の開発と応用展開」第4章, シーエムシー出版, 2012.

## 用語解説

- \*1 異方性:物質の性質が観察する方向によって異なる事。気体や液体、非晶質の固体(ガラスなど)では、構成要素である原子や分子の向きがバラバラであるため観察する方向によって性質は異ならないが、立方晶を除く結晶や液晶では、方位ごとに原子の配列が異なるため、観察する方向によって異なった性質を示す。
- \*2 非線形光学現象:レーザー光のような強い光を物質に照射すると、入射光の強度の二乗、三乗・・・に比例した分極(双極子)が物質内に生じる。この非線形な(入射光の強度と線形関係にない)分極に起因して生じる現象の総称。光の波長変換や光スイッチに広く利用されている。



### かわまた・じゅん

**筆者紹介** [経歴] 1988年北海道大学理学部化学第二学科卒業。北海道大学応用電気研究所教務職員、北海道大学電子科学研究所助手、山口大学理学部助教授を経て2009年4月より現職。博士(理学)。  
[専門]機能物質化学、非線形光学。  
[趣味]楽器演奏(化学オーケストラ団員)。  
[連絡先]753-8512 山口市吉田1677-1(勤務先)。



### すずき・やすたか

**筆者紹介** [経歴] 2011年山口大学大学院医学系研究科応用分子生命科学系専攻博士後期課程修了(博士(学術)取得)。グラスゴー大学化学科ポスドクを経て2012年4月より現職。[専門]無機有機ハイブリッド材料、光化学。[趣味]読書。  
[連絡先]753-8512 山口市吉田1677-1(勤務先)。