

## 《 解 説 》

層状複水酸化物へのアミノ酸類および  
糖類のインターカレーション

會澤純雄, 成田榮一

岩手大学 工学部 応用化学科

化合物の分離や回収, 有害物質の除去, 有用成分の保持および無機-有機系多孔体の合成などの立場から, ホスト物質として層状金属複水酸化物 (LDH) を用い, その層間に有機化合物を取り込ませる (インターカレーション) 研究が活発に行われている。最近ではLDHを陰イオン性粘土としてとらえ, 地球化学的な観点からアミノ酸やポリペプチドあるいは糖や核酸のような生体関連物質をLDH層間に取り込ませる研究も試みられるようになってきた。ここでは, LDH層間への生体関連物質の取り込みに関する最近の研究例を紹介するとともに, 著者らが行っている各種アミノ酸や糖の取り込みについて, 定量的な検討を行った結果を紹介する。これまでLDH層間には陰イオンがおもに取り込まれると考えられてきたが, 両性イオンのアミノ酸や非イオン性の糖が比較的多量に取り込まれ, アミノ酸では側鎖基の性質, 糖では水酸基の数や立体配置によって取り込みに選択性が出るという興味深い現象が認められた。

## 1. はじめに

無機層状化合物の層間へ有機化合物を取り込むインターカレーション反応は, 無機-有機複合体の合成方法として広く利用されるようになった。とくにナノレベルで無機化合物と有機化合物が複合化した物質は, “ナノ複合体nanohybrid” として新規な構造形成および特性発現への可能性が期待されている<sup>1)</sup>。近年, 地球環境保全, 省資源および省エネルギーなどを考慮した材料が必要とされており, 今後, 無機-有機複合体の合成は, 新規な材料開発設計への有力な方法と考えられる。

無機層状化合物のひとつである層状複水酸化物 (layered double hydroxide: LDH, 図1) は, 陰イオン交換能を有することから, 陰イオン性粘土として知られており, 天然にもハイドロタルサイト ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) をはじめとして多数存在している<sup>2)</sup>。LDHは機能性材料の合成における前駆体物質やホスト-ゲスト化学におけるホスト物質として注目されており, その他にも触媒, イオン交

換体および制酸剤などに利用されている<sup>2-5)</sup>。LDHは  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2] [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]$  の一般式で表される不定比化合物であり, 陰イオン交換特性を用いた有機化合物/LDH複合体の合成について多くの研究例が報告されている<sup>6)</sup>。しかしながら, 有機化合物として, アミノ酸や糖あるいは核酸のような生体関連物質をLDHの層間へ取り込ませる研究例は, 最近までほとんど報告されていなかった。そこで本稿では, LDHへのアミノ酸類および糖類のインターカレーション反応について, 最近の報告例と著者らの研究例をまとめて紹介する。

## 2. 層状複水酸化物について

## 2.1 LDHの構造

LDHはbrucite  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  に類似した水酸化物基本層と陰イオンおよび層間水から構成される中間層が交互に積層する構造を有している<sup>7)</sup>。基本層は2価金属イオンの一部を3価金属イオンが置換することにより正電荷を帯び, この正電荷は中間層へ陰イオンを取り込むことにより, 結晶全体として電気的中性を保持している。また, 中間層の陰イオンは, 容易にイオン交換が可能である。2価-3価金属イオンは, 様々な組み合わせが可能であり, 2価金属

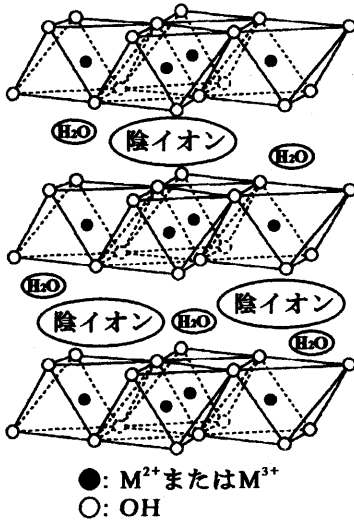


図1 層状複水酸化物の構造

イオンとしては、 $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  および  $Zn^{2+}$  など、3価金属イオンとしては  $Al^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  および  $Cr^{3+}$  などがあげられる<sup>8)</sup>。基本層中の3価金属イオンは、2価金属イオンを最大モル比  $M^{2+} : M^{3+} = 2 : 1$  まで置換することができる、その置換量によって基本層の正電荷量、つまり陰イオン交換容量が決定される。最近では、 $V^{3+}$  や  $Ga^{3+}$  などの3価金属イオン<sup>9,10)</sup>、 $Zr^{4+}$  または  $Sn^{4+}$  などの4価金属イオンをLDH基本層の一部に固溶させたLDHの合成も報告されている<sup>11,12)</sup>。中間層の陰イオンとしては、 $Cl^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $OH^-$  および  $SO_4^{2-}$  イオンなどの無機陰イオンがあげられる<sup>13)</sup>。また、LDH層間にイソポリ酸イオンやヘテロポリ酸イオンを取り込み、柱を立てる（ピラー化）ことにより、ゼオライトのような多孔質材料を合成する試みも行われている<sup>14,15)</sup>。さらに、モノおよびジカルボン酸などの有機陰イオン<sup>16,17)</sup>、含ハロゲン有機化合物<sup>18)</sup>、フタロシアニン化合物<sup>19)</sup>さらにはDNA<sup>20)</sup>などもLDH層間へ取り込むことが可能である。

## 2.2 LDHへのインターカレーション方法

LDHへ陰イオンのインターカレーション方法としては、① 共沈法<sup>21)</sup>、② 再構築法<sup>22,23)</sup>、③ イオン交換法<sup>24)</sup>および④ 熱反応法<sup>25)</sup>の4種類が知られている。

① 共沈法は、ゲスト成分を含む水溶液に2価-3価金属混合溶液を加えて加水分解し、LDHの沈殿生

成にともなって、ゲストをLDH層間に取り込む方法である。② 再構築法は熱分解-再水和反応とも呼ばれ、まず  $CO_3/M^{2+}-M^{3+}$  LDHを焼成して炭酸イオンおよび層間水を取り除き、複酸化物（ハイドロタルサイトでは、NaCl型のMgOにAlが固溶した複酸化物）を得る。これをゲスト成分の含まれる水溶液に添加すると、再水和反応にともない複酸化物が層状構造を再構築し、ゲスト成分を層間へ取り込む方法である。再構築反応は基本層の2価金属イオンに影響され、Mg-Al LDHおよびZn-Al LDHでは、容易に層状構造を再生することができる。しかし、Mn-Al LDHは焼成により安定な酸化物を形成するため、再構築反応が困難である<sup>25)</sup>。また、Co-Al LDHおよびNi-Al LDHは、水熱処理を行わなければ再構築しないことが明らかとなっている。③ イオン交換法は、電荷密度の低い陰イオンを層間に有するLDH、すなわち  $Cl^-$  または  $NO_3^-/M^{2+}-M^{3+}$  LDHを調製し、これをゲスト成分の含まれる水溶液へ添加することによってイオン交換反応を行い、層間へゲスト成分を取り込む方法である。この方法は、層状構造を破壊することがないため、結晶性の良い有機化合物/ $M^{2+}-M^{3+}$  LDH複合体を得ることができる。④ 熱反応法は、thermal intercalationとも呼ばれ、Carlinoら<sup>26,27)</sup>によって確立された新しいLDHへのインターカレーション方法である。 $CO_3/M^{2+}-M^{3+}$  LDHとゲスト成分を混合し、加熱することにより、LDHから炭酸イオンを放出しながら融解したゲスト成分を層間に取り込む方法である。

## 3. 層状複水酸化物へのアミノ酸類および糖類のインターカレーション

### 3.1 アミノ酸類のインターカレーション

これまで、層状化合物へアミノ酸を取り込む研究例は、地球化学的立場から陽イオン性粘土をホストとして用いた研究がほとんどであった<sup>28)</sup>。しかしながら、これらの研究では粘土鉱物層間へのアミノ酸のインターカレーションばかりでなく、粘土表面への吸着および触媒作用を用いた重合などを目的としている。一方、陰イオン性粘土であるLDHについては、Whiltonら<sup>29)</sup>が、共沈法により酸性アミノ酸である aspartic acid (Asp) および glutamic acid (Glu) を Mg-Al LDHに取り込ませ、アミノ酸/LDH複合体

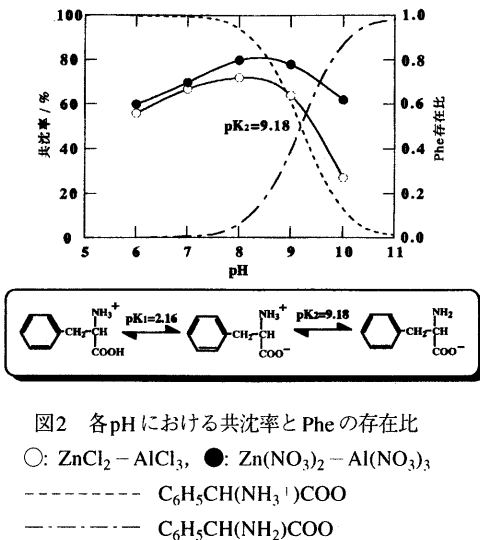


図2 各pHにおける共沈率とPheの存在比  
 ○: ZnCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>, ●: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 ----- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)COO<sup>-</sup>  
 - · - · - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COO<sup>-</sup>

の合成を行った。さらに、二次元的に制御されたLDH層間を反応の場として利用し、Asp/Mg-Al LDH複合体を加熱することにより、LDH層間内でのAspの重合反応についても検討を行っている。しかし、この研究例ではAspおよびGluは、Mg-Al LDHの沈殿生成pHが高いため、LDH層間へ2価の陰イオンとして取り込まれている。また、Fudalaら<sup>30)</sup>は、イオン交換法によりZn-Al LDHへ中性アミノ酸であるphenylalanineおよびtyrosineがLDHに取り込まれることを明らかにしたが、定量的な検討はほとんどなされていない。これまで著者らは、陰イオンではなく両性イオンとして、LDHへのアミノ酸の取り込みについて、様々な方法(再構築法<sup>31)</sup>、イオン交換法<sup>32)</sup>および共沈法<sup>33)</sup>)によって検討を行ってきた。本節では、アミノ酸/LDH複合体の合成およびアミノ酸の分離、回収という観点から、共沈法によるZn-Al LDHへのアミノ酸の取り込みについて、定量的な検討を行った結果について述べる。

アミノ酸としては、側鎖とLDH基本層との相互作用が少ないと考えられる中性アミノ酸のphenylalanine (Phe, pK<sub>1</sub>=2.16, pK<sub>2</sub>=9.18)をゲスト成分として取り上げ、LDH沈殿生成にともなうアミノ酸の最適共沈条件について検討を行った。LDH成分としてはLDH沈殿生成のpH範囲が広いZn-Al LDHを選んだ。試薬としてはZnCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>(塩化物)とZn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(硝酸塩)を用い、反応温度40℃で共沈率におよぼす熟成時間およびpH

の影響について調べた。その結果、共沈率は1~24hの熟成で変化せず、むしろ、混合溶液中の共存無機陰イオンに影響されることが明らかになった。また、共沈率はpHにも影響され、pH 6~10の範囲で検討を行った結果、pH 8付近で最も高くなった(図2)。アミノ酸は両性イオンであるため、pHにより化学種が変化し、酸性側では陽イオン、中性では両性イオン、塩基性側では陰イオンとなる。つまり、PheはpH 8付近において大部分が両性イオンとして存在していることになる。したがって、Pheは陰イオンではなく、両性イオンとしてLDH沈殿生成にともなって共沈していることが明らかとなった。さらに、共存する無機陰イオンが、Pheのインターカレーション挙動に影響することがわかった。LDHは電荷密度の高い陰イオンを選択的に取り込みやすいため、塩化物イオンと硝酸イオンを比較した場合、塩化物イオンが取り込まれやすい。固体生成物のXRD図および層間予想図(図3)より、塩化物を用いた場合、Phe/Zn-Al LDH複合体のd<sub>003</sub>は0.78 nmとCl/Zn-Al LDHと一致した。また、1.62 nmに観察される回折ピークは、Phe結晶そのものと一致する。よって、塩化物を用いた場合、PheはLDH層間ではなくCl/Zn-Al LDH基本層表面に大部分が吸着していると考えられた。一方、硝酸塩を用いた場合、Phe/Zn-Al LDH複合体のd<sub>003</sub>は1.88 nmに広がっていることから、PheはLDH層間へ取り込まれていることが明らかとなった。その際Pheは、側鎖のベンゼン環が疎水の相互作用によって一部が重なり、LDH基本層に対して垂直に配位して取り込まれていると考えられた。この面間隔値は、Fudalaら<sup>30)</sup>がイオン交換法で得たPhe/Zn-Al LDH複合体(d=1.80 nm)とほぼ一致している。以上のことから、Pheは共存陰イオンの電荷密度によってLDH層間への取り込みとLDH基本層表面への吸着という2種類の共沈挙動を示した。つぎに、Pheの最適共沈条件下(Zn<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>/アミノ酸混合モル比=2/1/1, pH:8, 硝酸塩)において、他のアミノ酸の共沈について検討を行った(表1)。その結果、疎水性の側鎖を有する中性アミノ酸が共沈しやすいことが明らかとなった。leucineやtyrosineのような側鎖に疎水基を有する中性アミノ酸は共沈率も高く、面間隔の拡大も観察された。一方、側鎖にメチル基しかもたないalanineは、側鎖の疎水の相互作用が弱いほとんど取り込ま

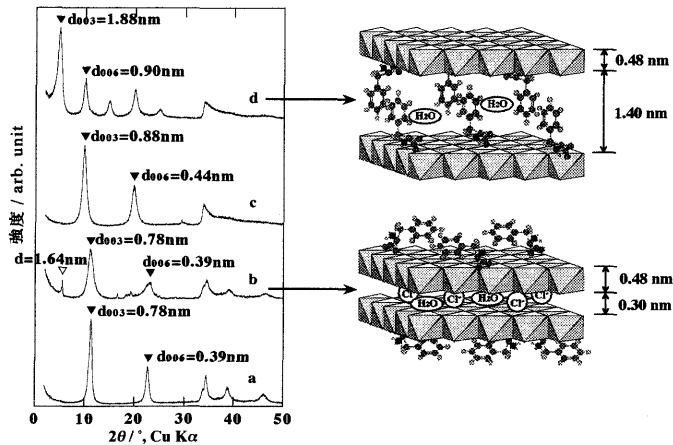


図3 固体生成物のXRD図および層間予想図

a: Cl/Zn-Al LDH, b: Phe/Zn-Al LDH (塩化物), c: NO<sub>3</sub>/Zn-Al LDH, d: Phe/Zn-Al LDH (硝酸塩)

表1 各種アミノ酸の共沈率と生成LDHの面間隔値

アミノ酸	共沈率/%	d003/nm	層間隔/nm	備考
alanine	3	0.88	0.40	
leucine	65	2.02	1.54	
phenylalanine	80	1.88	1.40	
tyrosine	72	1.77	1.29	
histidine	42	2.00	1.52	
glutamic acid	41	1.28	0.80	
phenylalanine	—	1.80	1.32	イオン交換法 <sup>20)</sup>
tyrosine	—	1.75	1.37	イオン交換法 <sup>20)</sup>
aspartic acid	—	1.11	0.63	共沈法 <sup>29)</sup>
glutamic acid	—	1.19	0.71	共沈法 <sup>29)</sup>

れないことがわかった。さらに、酸性および塩基性アミノ酸であるGluおよびhistidineもLDH層間に取り込まれることがわかった。GluはpH 8付近では陰イオンとして存在しているため、静電的引力によって取り込まれると考えられた。Wiltonら<sup>29)</sup>の報告では、Glu/Mg-Al LDH複合体の面間隔値が1.19 nmであるのに対し、Glu/Zn-Al LDH複合体では1.28 nmと約0.1 nm面間隔が広がっている。これは、Mg-Al LDHにおいてGluは2価陰イオンとして層間に取り込まれ、Gluが基本層をより強い静電気力により、架橋した状態になっているためと考えられる。しかし、Zn-Al LDHでは合成pHが8付近であるため、Gluは1価陰イオンの状態である。そのため、GluとLDH基本層の間の静電気相互作用が弱く、面間隔が広がると考えられた。

以上の結果から、Zn-Al LDHへ両性イオンであるアミノ酸を取り込めることが明らかとなった。ア

ミノ酸のインターカレーション挙動はアミノ酸側鎖の性質に大きく影響されることが示された。

### 3.2 糖類のインターカレーション

これまで、層状化合物への糖類の取り込みについても、研究例は比較的少ない。Kijimaら<sup>34,35)</sup>は、陽イオン性粘土(Cu<sup>2+</sup>置換モンモリロナイト)や層状リン酸ジルコニウム(α-Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)への修飾cyclodextrin(mono-(6-β-aminoethylamino-6-deoxy)-β-cyclodextrin)の取り込みについて検討を行い、得られた複合体の特性について調べている。

最近ではLDHへの糖類の取り込みについても研究されている。Zhaoら<sup>36,37)</sup>は、NO<sub>3</sub>/Mg-Al LDHへイオン交換法により、2種類の修飾cyclodextrin(carboxymethyl-β-cyclodextrin)を取り込ませ、さらに修飾cyclodextrin/Mg-Al LDH複合体による非イオン性の疎水的有機化合物の取り込み挙動や分子ふるい特性について検討を行っている。この場合、ゲストの修飾cyclodextrinは陰イオンであり、比較的イオン交換しやすいため、硝酸イオンとイオン交換することが可能である。また、Arrheniusら<sup>38)</sup>は、地球化学的観点から各種の糖のリン酸塩をイオン交換法によりCl/Mg-Al LDHに取り込んでいる。さらに化学進化の立場からLDH層間におけるゲスト化合物の縮合を試みている。一方、Choyら<sup>20)</sup>はイオン交換法によりNO<sub>3</sub>/Mg-Al LDHへ各種ヌクレオチドやDNAの取り込みを行っている。著者ら<sup>39)</sup>

も、Cl/Mg-Al LDHおよびCl/Zn-Al LDHを用い、各種ヌクレオチドがイオン交換法によりLDHへ取り込まれることが可能であり、再構築法ではLDH構造を再生しないことを予備的検討から確認している。以上の例はいずれもインターカレーション方法としてイオン交換法を用いており、ゲストはいずれも陰イオンであるため、条件を選択することによりLDHへの取り込みが可能であると考えられる。

これに対して、著者ら<sup>40)</sup>はCO<sub>3</sub>/Mg-Al LDHのユニークな特性を生かした再構築法による糖類の取

り込みについて定量的な検討を行った。そこで本節ではおもにその結果を中心に述べる。糖類としては、単糖類（五炭糖および六炭糖）および2糖類を取り上げた。インターカレーション反応は、CO<sub>3</sub>/Mg-Al LDH (Mg/Alモル比2または3)を500℃で2h加熱して酸化物固溶体とし、これを糖類水溶液に添加して25℃で振とうすることにより行った。

インターカレーション反応は50~100hで終了し、取り込み量は糖類の構造によって大きく異なることが明らかとなった(図4)。五炭糖において、riboseはdeoxyriboseの数倍も取り込まれることが明らかとなった<sup>41)</sup>。六炭糖においても、fructose > galactose > mannose > glucoseの順で取り込み量が多くなり、化学組成が同じであるにもかかわらず、取り込み量に違いが認められた<sup>42)</sup>。

固体生成物のXRD図(図5)から、いずれの複合体もMgOに基づく回折ピークが消失し、LDH構造を再生していることが観察された。通常MgOの再水和反応によりLDH構造を再生するためには陰イオンが必要である。しかし、糖類は負電荷を持っていないため、水酸化物イオンがホスト層との静電的引力によって取り込まれる。その際、水分子と共に糖類が水素結合によって引きつけられ、LDH層間に取り込まれたものと考えられた。したがって、ゲス

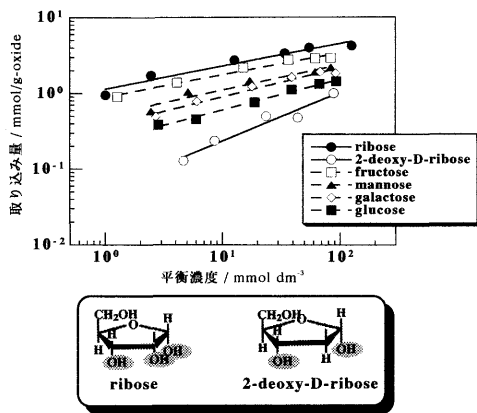


図4 糖類の取り込み等温線

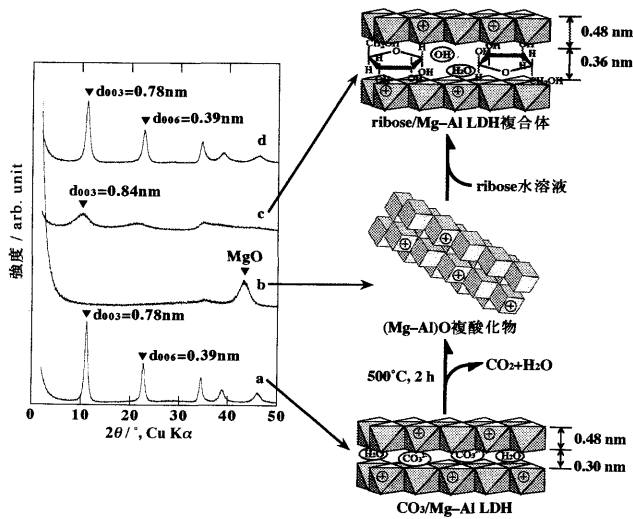
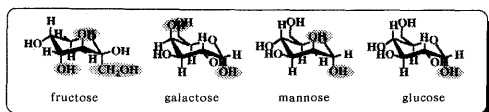


図5 固体生成物のXRD図および層間予想図

- a: CO<sub>3</sub>/Mg-Al LDH, b: CO<sub>3</sub>/Mg-Al LDHの加熱処理物,
- c: ribose/Mg-Al LDH複合体, d: 2-deoxy-D-ribose/Mg-Al LDH複合体

表2 axial位のOH基数と取り込み量の関係(六炭糖)

六炭糖	OH基数		取り込み量/ mmol/g-oxide
	$\alpha$ 型	$\beta$ 型	
fructose	3	3	2.7
galactose	2	1	1.7
mannose	2	1	1.6
glucose	1	0	1.1



ト物質が複数となるため、糖類の取り込み量が増すにつれて層間隙が不均一となり、回折ピーク強度が減少すると考えられた。

五炭糖においては、riboseがdeoxyriboseよりも水酸基数がひとつ多く、六炭糖においては、axial位の水酸基数がfructose > galactose > mannose > glucoseの順に多くなる。その際、水酸基数の増加にともない、取り込み量は増加することが観察された(表2)。このことから、単糖類の取り込みは、おもにLDH基本層と水素結合しやすいゲストの水酸基数に依存していることが明らかとなった。また、2糖類の取り込み量が単糖類よりも著しく少ないことは、分子の屈曲やequatorial位の水酸基による分子内水素結合が優先することによって、LDH基本層との水素結合が弱くなるためと考えられる。なお、分子サイズが大きいにもかかわらず、 $\alpha$ および $\beta$ -cyclodextrinもLDH層間に取り込まれたが、これはcyclodextrin分子が筒状で、上下に水酸基が規則的に配列しており、LDH基本層との水素結合力が強いためと考えられる。

以上の結果から、二次元的に制御されたLDH層空間への糖類の取り込みは、糖分子の水酸基数や立体配置に依存し、LDH基本層との糖分子間に働く水素結合によることが示された。

#### 4. まとめ

LDH層間へのアミノ酸類および糖類の取り込みにはある種の選択性あるいは優先性が存在することが定量的な検討から明らかになった。LDHは合成が容易であり、高価な試薬を必要としないことから、工学的には分離、除去あるいは回収などへの応用が可能である。また、地球化学的にはこれまで研究例の

少ない陰イオン性粘土と生体関連物質との特異的相互作用として興味もたれるところである。

#### 文 献

- 1) 日本化学会編, “季刊化学総説 無機有機ナノ複合物質”, No.42, 学会出版センター (1999).
- 2) W. T. Reichle, *CHEMTECH*, Jan., 58 (1986).
- 3) 張 無限, 阪根英人, 初鹿敏明, 木野村暢一, 鈴木 喬, 無機マテリアル, 3, 225 (1996).
- 4) 島田 紘, 濱岡 晶, 日化, 91 (2000).
- 5) 帝京大学医薬情報室編, “OTCハンドブック’ 94—基礎から応用まで—”, p.184 (1994).
- 6) S. P. Newman and W. Jones, *New J. Chem.*, **22**, 105 (1998).
- 7) 宮田茂男, *ゼオライト*, **8**, 7 (1991).
- 8) A. De Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **331**, 173 (1998).
- 9) F. M. Labajos, M. D. Sastre, R. Trujillano, and V. Rives, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1033 (1999).
- 10) M. A. Aramendia, Y. Aviles, V. Borau, J. M. Luque, and J. M. Marinas, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1603 (1999).
- 11) S. Velu, D. P. Sabde, N. Shah, and S. Sivasanker, *Chem. Mater.*, **10**, 3451 (1998).
- 12) S. Velu, S. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki, S. Tomura, and F. Ohashi, *Chem. Mater.*, **11**, 2163 (1999).
- 13) F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari, *Catal. Today*, **11**, 173 (1991).
- 14) E. Narita, P. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *Chem. Lett.*, 805 (1991).
- 15) 日比野俊行, 網島 群, 無機マテリアル, 7, 227 (2000).
- 16) 成田榮一, 内山直行, 高橋 諭, 梅津芳生, 日化, 622 (1995).
- 17) F. Kooli, I. Chisem, M. Vucelic, and W. Jones, *Chem. Mater.*, **8**, 1969 (1996).
- 18) M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, and J. P. Besse, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1001 (2000).
- 19) S. Bonnet, C. Forano, A. De Roy, and J. P. Besse, *Chem. Mater.*, **8**, 1962 (1996).
- 20) J. H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, and J. Portier, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1399 (1999).
- 21) M. Kaneyoshi and W. Jones, *J. Mater. Chem.*, **9**, 805 (1999).
- 22) G. W. Brindley and S. Kikkawa, *Clays Clay Miner.*, **28**, 87 (1980).
- 23) E. Narita, T. Yamagishi, K. Tazawa, O. Ichijo, and Y. Umetsu, *Clay Sci.*, **9**, 187 (1995).
- 24) M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, **29**, 5201 (1990).
- 25) 成田榮一, 内山博昭, 會澤純雄, 梅津芳生, *粘土科学*, **39**,

- 197 (2000).
- 26) S. Carlino and M. Hudson, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1433 (1995).
- 27) S. Carlino, *Solid States Ionics*, **98**, 73 (1997).
- 28) J. Bujdak and B. M. Rode, *J. Mol. Evol.*, **45**, 457 (1997).
- 29) N. T. Whilton, P. J. Vickers, and S. Mann, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1623 (1997).
- 30) A. Fudala, I. Palinko, and I. Kiricsi, *Inorg. Chem.*, **9**, 38, 4653 (1999).
- 31) 工藤博子, 高橋 諭, 小笠原 涉, 梅津芳生, 成田榮一, 第42回粘土科学討論会要旨集, A15 (1998).
- 32) 高橋政信, 高橋 諭, 小笠原 涉, 梅津芳生, 成田榮一, 日本化学会第76春季年会講演予稿集, 2E1 17 (1999).
- 33) 會澤純雄, 高橋 諭, 小笠原 涉, 梅津芳生, 成田榮一, 日本化学会第76春季年会講演予稿集, 2E1 14 (1999).
- 34) T. Kijima, J. Tanaka, and M. Goto, *Nature*, **310**, 45 (1984).
- 35) T. Kijima and Y. Matsui, *Nature*, **322**, 533 (1986).
- 36) H. Zhao and G. F. Vance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1961 (1997).
- 37) H. Zhao and G. F. Vance, *Clays Clay Miner.*, **46**, 712 (1998).
- 38) K. Kuma, W. Paplawsky, B. Gedulin, and G. Arrhenius, *Orgin. Life*, **19**, 573 (1989).
- 39) 會澤敏雄, 若松義信, 成田榮一, 国立八戸工業高等専門学校総合技術教育研究センター報, **3**, 7 (1994).
- 40) 石山佳代子, 小笠原 涉, 梅津芳生, 成田榮一, 第42回粘土科学討論会要旨集, A16 (1998).
- 41) K. Ishiyama, W. Ogasawara, S Takahashi, Y. Umetsu, and E. Narita, *Solid States Ionics*, to be submitted.
- 42) 石山佳代子, 高橋 諭, 小笠原 涉, 梅津芳生, 成田榮一, 日本化学会第77秋季年会講演予稿集, 4P3B0 17 (1999).

---

## Intercalation of Amino Acids and Sugars into Interlayer of Layered Double Hydroxides

Sumio Aisawa and Eiichi Narita

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University

Increasing attention has been focused on the intercalation of organic compounds into interlayer of layered double hydroxides (LDHs) from viewpoints of separation and recover of organic substances, removal of harmful substances, retention of useful components, synthesis of porous materials *etc.* Recently, the intercalation of the biomolecules in living systems such as amino acids, polypeptides, sugars and nucleic acids into LDHs was also attempted from viewpoint of earth chemistry in which LDHs were regarded as anionic clays. In this article, the recent studies on the intercalation of the biomolecules mentioned above into LDHs are summarized as well as our results of the quantitative researches on the intercalation of amino acids and sugars are also summarized. As the results, not only anion but zwitterion of amino acids and non-ionic molecule of sugars were intercalated into interlayer of various LDHs with indicating the selectivity by the kind of side chain group in amino acids and by the number and configuration of hydroxide group in sugars.

Keywords: Intercalation, Layered Double Hydroxides, Hydrotalcite, Anionic Clay, Amino Acid, Sugar