

平成21年 5月28日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550033

研究課題名（和文） 人工光合成逆ミセル集合体を用いた金属ナノ微粒子形成

研究課題名（英文） Formation of metal nanoparticles using artificial photosynthetic reverse micellar systems

研究代表者

高橋 雅樹 (TAKAHASHI MASAKI)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：30313935

研究成果の概要：当該研究では、両親媒性色素分子の逆ミセル集合体に発現した光捕集機能の解明を行うとともに、この逆ミセル集合体の金属ナノ微粒子形成場としての応用を目的に検討を試みた。種々検討の結果、類似した骨格を持つ二種類の異種両親媒性色素分子は両者が混合した逆ミセル集合体を形成し、この集合体自体が新たな光捕集機能を創出することが明らかとなった。さらに、両親媒性色素分子に金酸塩を混合すると、逆ミセル集合体内部で自発的に金ナノ粒子の形成反応が進行し、光捕集色素と金ナノ粒子の複合体が創出されることが明らかとなった。

交付額

(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	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：有機光化学

科研費の分科・細目：（分科）基礎化学（細目）有機化学

キーワード：逆ミセル集合体、人工光合成系、ナノ微粒子、光捕集分子、自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

人工光合成システムは、クリーンかつ再生可能なエネルギーであることから、様々な分子設計に基づいた開発についての挑戦が続けられてきた。その具体例として dendrimer や自己組織集合体などを挙げるができるが、これらの分子システムには、捕集した光エネルギーを化学エネルギーへと変換するために必要な化学反応場を提供することができないという重大な欠点を有しており、これが従来の分子システムが抱えていた人工光合成システム開発のための隘路であ

った。研究開始当初において、我々は、光捕集機能を有する両親媒性色素分子が有機溶媒中で自己組織化し、数ナノメートルオーダーの逆ミセル集合体を形成することを見いだすと同時に、その球状集合体に新たな光捕集機能が付与されていることを見いだしていた。我々は、両親媒性色素分子が創出するような機能を応用することにより、従来の分子システムでは実現不可能であった化学反応場を提供する人工光合成システムを開発できるものと考えた。

## 2. 研究の目的

当該研究において、逆ミセル集合体に創出された光捕集機能を解明するとともに、この分子設計に基づく新たな光捕集逆ミセル集合体システムの開発を行い、さらに、これらの分子集合体システムが捕集した光エネルギーを化学反応場で活用し金属ナノ微粒子を合成可能であるか探求することを目的とし研究を行った。

## 3. 研究の方法

研究に用いる逆ミセル集合体溶液については、まず、光ドナー基と光アクセプター基が連結した光捕集分子を合成し、このトルエン溶液に対し硫酸水溶液をマイクロピペットにて添加後超音波照射することによりこれを分散させ、均一な溶液を調整した。このサンプル溶液に対し紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルを測定することにより、逆ミセル集合体に発現する光捕集機能の詳細な研究を試みた。

次に、光ドナー基と光アクセプター基が連結せず別々の分子構造に内包された二種類の分子を合成し、これらより新たな光捕集機能性逆ミセル集合体の開発を試みた。この研究においては、二種類の分子のトルエン溶液を任意のモル比にて混合し、硫酸水溶液を添加後超音波照射することにより逆ミセル集合体サンプル溶液の調整を行った。この溶液の光機能特性の分析については、紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルを用いて検討を行った。また、これら逆ミセル集合体の微視的分析については、原子間力顕微鏡を用い観察を試みた。

次に、逆ミセル集合体内部における金ナノ粒子形成の検討を行った。検討を行うにあたり、上述の研究に使用した種々の色素分子を利用することとし、このトルエン溶液に対して四塩化金酸水溶液をマイクロピペットにて添加し、これを超音波照射することで金酸塩を内包した逆ミセル溶液を調整した。この逆ミセル溶液における金ナノ粒子形成過程の様子は、紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトルを測定することにより分析するとともに、原子間力顕微鏡により逆ミセル集合体の微視的分析を試みた。この逆ミセル集合体内部における金ナノ粒子形成過程の機構の詳細については、様々な条件下での反応を行うとともに紫外可視吸収スペクトル測定にて反応の進行具合を観察することにより最適条件を求め、これらの結果から推察することとした。

## 4. 研究成果

光ドナー基と光アクセプター基が連結した光捕集分子の逆ミセルは、吸収ピークがブロード化した吸収スペクトルを与えた(図1)。

さらに蛍光発光スペクトルを観察すると、本来出現するはずのアクセプター色素からの蛍光発光がほぼ完全に失われていることが判明した。これらの結果から、自己組織化したクロモフォア同士がナノスケールの範囲内に近接しており、集合体内部での光相互作用が高効率に起こることが明らかとなった。

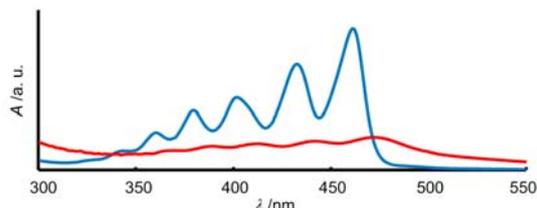


図1. ドナーとアクセプター基が連結した色素(青線)と逆ミセル集合体の吸収スペクトル(赤線)

この分光観測から得られた結果は、光ドナーと光アクセプターの二種類の分子を混合することによって構築した別の光捕集系についても当てはまることが続く検討結果にて明らかとなった。つまり、上記二種類の分子を混合し自己組織化により構築した逆ミセル集合体を構築すると、集合体内部においてドナー分子からアクセプター分子への効率的な分子間光捕集が発現した。この事実、逆ミセル集合体の蛍光発光スペクトルにおいて、ドナー分子の励起がアクセプター分子の蛍光発光を誘起している観測結果によって強く支持された。また、ここで新たに構築された逆ミセル光捕集系は、ドナー分子とアクセプター分子の混合比率を調節することによって、その光機能を調整することが可能であることも明らかとなった。つまり、全体の中に占めるアクセプター分子の存在比が低い場合、アクセプターのモノマー蛍光発光が高効率に発現するのに対し、存在比が高い場合には、エキシマー-蛍光発光が発現した(図2)。

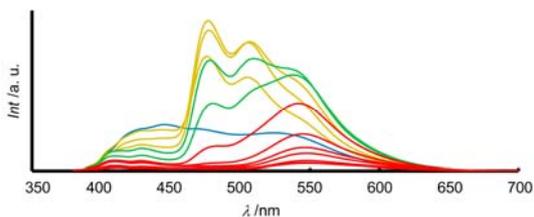


図2. ドナー・アクセプター混合することによって構築した光捕集逆ミセル集合体の蛍光発光スペクトル

これらの実験事実から、ドナー分子とアクセプター分子を混合することによって構築した逆ミセル光捕集系は、その混合比によってその光機能性を変化できる柔軟性を有していることが示された。原子間力顕微鏡による逆ミセル集合体の微視的観測結果によると、あらゆる混合比率のサンプルにおいて数ナ

ノメートル径の球状集合体を形成することが明らかとなり（図 3）、上述の分光測定結果から導かれた事実との十分な整合性が得られた。

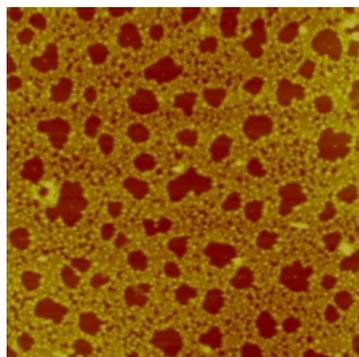


図 3. ドナー・アクセプター混合比が 1:1 の場合における逆ミセル集合体サンプルの原子間力顕微鏡画像

逆ミセル集合体のナノスケール内部空間を反応場とした金ナノ微粒子形成反応に関する研究については、光ドナー基と光アクセプター基が連結した光捕集分子への四塩化金酸水溶液添加による自己組織化において、自発的な金ナノ微粒子形成が確認された。この場合、紫外可視吸収スペクトルにおいて、金ナノ微粒子に特徴的な表面プラズモン共鳴吸収帯が 518 nm に明確に観測されており、この微粒子の粒径が数ナノメートル程度であることが判明した。一方、蛍光発光スペクトル測定においては、色素由来の蛍光発光が金ナノ微粒子からの電子移動作用により完全に消光しており、色素の近傍に金ナノ微粒子が存在していることが示唆された。さらに、この集合体の原子間力顕微鏡観察を行うと、粒径が数ナノメートルとなる球状微粒子の存在が観測され、上述の分光測定から導かれた結論を強く支持する観測結果が得られた。このように、色素分子と四塩化金酸水溶液を混合することによって、還元剤を一切加えることなく金ナノ微粒子を形成可能であることが明らかとなった。次に、この金ナノ微粒子の形成反応の駆動力が光エネルギーによるものか明らかにするため、上記分子の色素官能基を短波長の紫外領域にしか吸収をもたないベンゼン環とした化合物について同様に検討を試みたところ、先と同様に金ナノ微粒子の形成が紫外可視吸収スペクトル分析により認められた。この事実から、この金ナノ微粒子形成反応は、光エネルギーを駆動力とせずに行進することが判明した。次に、金ナノ微粒子形成の条件検討を試みたところ、色素分子の初期濃度が低い場合や色素分子に対する四塩化金酸のモル比が少ない場合において、金ナノ微粒子の形成反応が進行しないことが明らかとなった。この実験事実より、金ナノ微粒子の自発的生成反応には、

色素の自己組織化による逆ミセル集合体の形成が必要であることが示唆された。また、四塩化金酸のモル比が色素分子に比べて大過剰添加した場合であっても金ナノ微粒子の粒径はほとんど変化しないことが、紫外可視吸収スペクトル測定によって明らかとなった。これによって、金ナノ粒子の形成反応は、逆ミセル集合体の外部ではなくその内部空間において進行することが判明した。この自発的金ナノ微粒子形成反応は用いる色素分子の構造に対し依存性があり、例えば混合光捕集系に用いたドナー分子やアクセプター分子を用いた逆ミセル集合体では反応が進行しないことが判明した。以上の結果を集約すると、金ナノ微粒子形成過程には色素の自己組織化による逆ミセル集合体の形成が必須であり、この集合体によって形成される特殊空間が自発的な還元反応を可能としているとの結論が導かれた。

## 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 6 件）

- (1) Takahashi, M.; Nishizawa, N.; Ohno, S.; Kakita, M.; Fujita, N.; Yamashita, M.; Sengoku, T.; Yoda, H. “A new Approach toward Light-harvesting Reverse Micelles from Donor-acceptor Miscible Blends”, *Tetrahedron*, 65 巻, 2669-2677, (2009), 査読有。
- (2) Takahashi, M.; Ichihashi, Y.; Nishizawa, N.; Ohno, S.; Fujita, N.; Yamashita, M.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Construction of Light-harvesting Reverse Micelles in Nanoscopic Dimensions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 203 巻, 56-63, (2009), 査読有。
- (3) Sengoku, T.; Suzuki, T.; Kakimoto, T.; Takahashi, M.; Yoda, H. “Extremely High Regio- and Stereoselective C-C Bond Formation of Substituted  $\gamma$ -Hydroxylactams: Synthesis of Macronecines Based on Their Structural Duality”, *Tetrahedron*, 65 巻, 2415-2423, (2009), 査読有。
- (4) Takahashi, M.; Maehara, T.; Sengoku, T.; Fujita, N.; Takabe, K.; Yoda, H. “New Asymmetric Strategy for the Total Synthesis of Naturally Occurring (+)-Alexine and (-)-7-Epi-alexine”, *Tetrahedron*, 64 巻, 5254-5261, (2008), 査読有。
- (5) Takahashi, M.; Morimoto, H.; Miyake, K.; Kawai, H.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Yamashita, M.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Mechanistic Investigation of Energy Transfer in Perylene-cored Anthracene Dendrimers”, *New Journal of Chemistry*, 32 巻, 547-553, (2008), 査読有。
- (6) Takahashi, M.; Takada, K.; Matsuura, D.; Takabe, K.; Yoda, H. “First Total Syntheses of Ne

w Phenylpropanoid Lignans, (±)-Aglacin K Stereoisomer and (±)-Arborone”, *Heterocycles*, 71 巻, 2113-2118, (2007), 査読有.

[学会発表] (計 23 件)

- (1) 高橋雅樹、大野修平、仙石哲也、依田秀実、色素逆ミセル空間を利用した金ナノ粒子の自発的形成、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、日本大学 (船橋市)
- (2) 高橋雅樹、大野修平、仙石哲也、依田秀実、金ナノ粒子を内包した色素逆ミセル集合体のコロイド合成□、第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 25 日、大阪市立大学□ (大阪市)
- (3) 高橋雅樹、大野修平、仙石哲也、依田秀実、中心にアミノ基を有する色素分子の四塩化金酸添加による逆ミセル形成と金ナノ粒子合成、2008 光化学討論会、2008 年 9 月 13 日、大阪府立大学 (堺市)
- (4) 高橋雅樹、大野修平、西澤那都子、市橋泰宣、川井秀記、藤田典史、藤田路子、山下光司、仙石哲也、依田秀実、光捕集色素と金酸塩の複合体による逆ミセル集合体の構築、第 57 回高分子学会年次大会、2008 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜 (横浜市)
- (5) 高橋雅樹、袴田祐基、松浦大輔、仙石哲也、高部圀彦、依田秀実、新規なポリケチド系天然物 *Vittarilide A* の合成研究、□日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 28 日、立教大学 (東京)
- (6) 松浦大輔、仙石哲也、高橋雅樹、依田秀実、ポリケチド系天然物 *Cryptomoscatone D2* の不斉合成研究、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 30 日、立教大学 (東京)
- (7) 原節幸、藤田典史、北原達也、仙石哲也、高橋雅樹、依田秀実、新海征治、ペリレン誘導体を導入したオルガノゲルの集集体制御、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 29 日、立教大学 (東京)
- (8) 川井秀記、仙石哲也、高橋雅樹、依田秀実、光増感型 dendriマーの増幅自然放出光評価、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月、立教大学 (東京)
- (9) 高橋雅樹、佐藤康任、仙石哲也、高部圀彦、依田秀実、新規なピロリジジン系アルカロイド、*Hyacinthacine B<sub>1</sub>*、*B<sub>2</sub>* の不斉合成、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 30 日、立教大学 (東京)
- (10) 高橋雅樹、大野修平、西澤那都子、市橋泰宣、川井秀記、藤田典史、藤田路子、山下光司、仙石哲也、依田秀実、光捕集色素・金酸塩複合体の自己組織化による逆ミセル形成、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 30 日、立教大学 (東京)
- (11) 鈴木崇将、仙石哲也、高橋雅樹、依田秀実、不斉金属錯体触媒を用いた新規エナンチオ選択的  $\alpha$ -メチレンカルボニル化反応の開発、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 29 日、立教大学 (東京)
- (12) 高橋雅樹、渥美純一、鈴木崇将、仙石哲也、高部圀彦、依田秀実、 $\alpha$ -メチレンアミド類を用いた簡便な 2-アゼチジノン類の合成、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 29 日、立教大学 (東京)
- (13) 佐藤康任、高橋雅樹、高部圀彦、依田秀実、新規なピロリジジン系アルカロイド、*Hyacinthacine B* の不斉合成研究、第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007 年 11 月 10 日、三重大学 (津市)
- (14) 鈴木崇将、高橋雅樹、依田秀実、Lewis 酸キラル触媒を用いた、 $\alpha$ -メチレンカルボニル化を伴う新規エナンチオ選択的アリル化反応の開発、第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007 年 11 月 10 日、三重大学 (津市)
- (15) 柿本達郎、高橋雅樹、高部圀彦、依田秀実、位置及び立体選択的アリル化反応を利用した *petasinicine* の合成研究、第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007 年 11 月 11 日、三重大学 (津市)
- (16) 三井壮、松浦大輔、高橋雅樹、高部圀彦、依田秀実、神経細胞の分化活性物質 *Furanodicitine A* の合成研究、第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007 年 11 月 11 日、三重大学 (津市)
- (17) 前原徹也、高橋雅樹、高部圀彦、依田秀実、ピロリジジンアルカロイド (+)-*Alexine* の不斉全合成研究、第 37 回複素環化学討論会、2007 年 10 月 18 日、長野市若里市民文化ホール (長野市)
- (18) 鶴岡 大、高橋雅樹、高部圀彦、依田秀実、Lewis 酸による  $\alpha$ 、 $\beta$  不飽和カルボニル等価体への新規ヘテロ Michael 付加反応の開発、第 37 回複素環化学討論会、2007 年 10 月 18 日、長野市若里市民文化ホール (長野市)
- (19) 高橋雅樹、西澤那都子、市橋泰宣、川井秀記、藤田典史、山下光司、依田秀実、アントラセンおよびペリレン色素分子の逆ミセル化を利用した新規光捕集分子系の構築、2007 年光化学討論会、2007 年 9 月 26 日、信州大学 (松本市)
- (20) 川井秀記、高橋雅樹、依田秀実、光捕集機能を有する dendriマーの発光特性評価、2007 年光化学討論会、2007 年 9 月 26 日、信州大学 (松本市)
- (21) 川井秀記、高橋雅樹、依田秀実、光増感型 dendriマーの高次構造制御と発光特性評価、第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 19 日、名古屋工業大学 (名古屋市)
- (22) 高橋雅樹、西澤那都子、市橋泰宣、川井

秀記、藤田典史、山下光司、依田秀実、  
混合逆ミセル化法を利用したアントラセ  
ン-ペリレン光捕集分子システムの構築、  
第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 19  
日、名古屋工業大学 (名古屋市)

- (23) 原 節幸、藤田典史、北原達也、高橋雅  
樹、依田秀実、新海征治、新規ペリレン  
誘導体を導入したオルガノゲル化剤の開  
発と集合体形成、第 56 回高分子討論会、  
2007 年 9 月 20 日、名古屋工業大学 (名  
古屋市)

[その他]

ホームページ等

[http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tmtakah/  
tmtakah/Welcome.html](http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tmtakah/tmtakah/Welcome.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 雅樹 (TAKAHASHI MASAKI)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号: 30313935

### (2) 研究分担者

川井 秀記 (KAWAI HIDEKI)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号: 80324341

藤田 典史 (FUJITA NORIFUMI)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号: 10346819

### (3) 連携研究者 なし