

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750143

研究課題名(和文)色素分子組織化ナノチューブの光捕集アンテナ機能を利用した光触媒システムの構築

研究課題名(英文)Construction of Photo-Catalytic System Based on Light-Harvesting Antenna Functions of Dye-Organized Nanotubes

研究代表者

亀田 直弘(Kameta, Naohiro)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：20517297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：色素分子を連結した脂質モノマーの自己組織化により、チューブ状ナノ構造体の創製に成功した。色素分子組織化ナノチューブの膜壁内に高密度に集積・配向した色素分子の励起エネルギーが、ナノチャンネルへカプセル化したアクセプター分子に効率的に移動することを見出した。この光捕集アンテナ機能を利用し、ナノチャンネルにカプセル化した金属錯体の光触媒活性を増強できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Well-designed amphiphilic monomers having dye moieties self-organized in solvents to form tubular nanostructures (nanotubes). Light energy absorbed by the dye moieties densely and regularly organized in the membrane wall of the nanotubes was effectively transferred into acceptors encapsulated in the nanochannel. Such light-harvesting antenna function of the nanotubes enabled us to enhance the photo-catalytic activities of metal complexes encapsulated in the nanochannel.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：自己組織化 ナノチューブ ナノチャンネル ホスト-ゲスト エネルギー移動 光捕集アンテナ 光触媒 人工光合成

1. 研究開始当初の背景

天然の光合成においては、約 200 個のクロロフィル分子により吸収・捕集した太陽エネルギーが、100%に達する量子効率のエネルギー移動を通じて 1 個の反応中心に集められる。 π 電子系芳香族低分子をナノ構造体へと自己組織化させることで、光捕集アンテナシステムを人工的に構築する取り組みがなされていた。その一つとして、微小空間を有する多孔結晶を利用し、芳香族分子を組織化あるいは孤立化させ、芳香族分子単独では得られない機能発現が報告された。G. Calzaferri らは、ゼオライト結晶のナノチャンネルに芳香族色素分子を組織化・配列させ、色素分子間の励起エネルギーを利用した光捕集アンテナシステムを構築した。S. Inagaki らは色素分子を架橋したシランモノマー (前駆体) と界面活性剤との協奏的自己組織化により、色素分子とシリカが骨格中に均一に分散したメソポーラス有機シリカの構築法を確立した。前駆体の選択により、様々な色素分子をメソポーラス骨格内に導入可能であり、色素分子に依存した特異的な光・電子物性の発現に成功していた。

一方研究代表者のグループでは、的確な分子設計を施した両親媒性分子、即ち疎水性の長鎖炭化水素に親水性の糖やペプチドを連結した脂質モノマーを自己組織化させることで、内径が数 nm 以内の誤差範囲で精密に制御され、内外表面に異なる機能性官能基を位置特異的に配置した分子組織化ナノチューブの構築に成功していた。また、低分子、金属錯体、DNA、タンパク質、ナノ粒子といった数 nm~数十 nm に及ぶゲストを、選択的且つ効率的にそのナノチャンネルに一次元に集積化・配列化できることを世界で初めて実証した。T. Aida らは、電子供与体ベンゾコロネンに電子受容性官能基を連結した両親媒性分子から成る分子組織化ナノチューブが、その膜壁内での光誘起電子移動に起因した光伝導性を示すことを報告した。また、遺伝子組み換えにより色素分子を導入したタバコモザイクウイルスコートタンパク質の自己組織化により形成したヘリカルナノロッドが、そのらせん軸方向に沿った効率的なエネルギー移動を示すことが明らかにされた。しかし両系をはじめ、分子組織化ナノチューブのナノチャンネルを利用した研究は皆無であった。

2. 研究の目的

色素分子を連結した脂質モノマーを新たに設計・合成し、色素分子組織化ナノチューブを構築する。ナノチューブの膜壁内に高密度に集積・配向した色素分子の光吸収機能とそれに続くナノチャンネルへのエネルギー移動の高量子収率化のための最適化を図る。ナノチューブの光捕集アンテナ効果により電場増強されたナノチャンネルを創出し、ナノチャンネルに包接することで近接配置したエネ

ルギー・電子受容性ゲスト及び触媒活性ゲスト (低分子、金属錯体、フラーレン、 dendrimer、金属ナノ粒子等) の光・電子物性を増幅させ、CO₂還元反応や H₂生成反応に対する光触媒・光増感機能を発現させる。脂質モノマーの分子構造とナノチューブのサイズ次元との関係、ナノチューブ自身の光吸収及び発光特性に及ぼす分子パッキング様式 (色素分子の配向や重なり合い)、ゲストへのエネルギー移動とナノチューブの内径サイズとの相関関係を明らかにしつつ、高効率光エネルギー変換回路を構築し、人工光合成システムの実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) 色素分子組織化ナノチューブのライブラリ構築

1-グルコースアミンとオレイン酸クロライドまたは飽和脂肪酸クロライドより、糖脂質を合成した。Dean-Stark を用いて、糖脂質と芳香族ボロン酸をトルエン中で加熱還流し、脱水縮合反応を行った。溶媒を留去後、得られた粉末を各種脱水有機溶媒で洗浄した。分光分析、質量分析、元素分析測定により、目的のボロン酸エステル糖脂質モノマーを合成できたことを確認した (図 1)。ボロン酸エステル糖脂質モノマーをトルエン中で加熱還流後、室温まで徐冷することで自己組織化を行った。

芳香族ボロン酸をモレキュラーシーブ存在下、トルエン中で加熱還流した。溶媒を留去後、得られた粉末を再結晶 (クロロホルム) により精製した。分光分析、質量分析、元素分析測定により、目的のボロキシンを合成できたことを確認した (図 1)。ボロキシンをトルエン中で加熱還流後、室温まで徐冷することで自己組織化を行った。

自己組織化体の形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて行った。自己組織化体の分子パッキング解析は、粉末 X 線回折 (XRD)、赤外分光 (IR) を用いて行った。

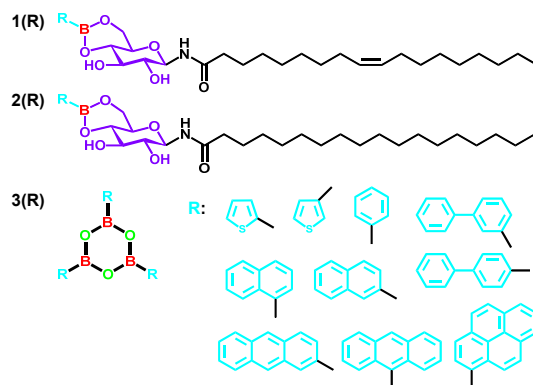


図 1 ボロン酸エステル糖脂質モノマーとボロキシンの化学構造式

(2) 色素分子組織化ナノチューブの光触媒への展開

凍結乾燥処理を施した色素分子組織化ナノチューブにアクセプター分子または触媒機能を持つ金属錯体(ゲストと呼ぶ)の分散溶液を加え、一晚室温で放置することで、ナノチャンネルへのカプセル化を試みた。200 nmポアサイズのメンブランフィルターを用いて、ゲストをカプセル化した色素分子組織化ナノチューブとカプセル化されなかったフリーのゲストを分離した。

金属錯体をカプセル化した色素分子組織化ナノチューブの分散溶液、及び金属錯体単独の分散溶液に犠牲試薬を加え、任意の時間、光照射を行い、CO₂還元反応やH₂生成反応を行った。発生したCOやH₂をガスクロマトグラフィーによって定量した。

4. 研究成果

(1)色素分子組織化ナノチューブのライブラリ構築

ボロン酸エステル糖脂質モノマー1(R)は、芳香族基の種類によらず、いずれもナノチューブを形成した(図2a)。一方、ボロン酸エステル糖脂質モノマー2(R)は、芳香族基がチオフェン、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレンの時はナノチューブを形成したが、アントラセンやピレンの場合はシートを形成した。いずれの自己組織化体もXRDスペクトルの膜周期構造を反映した1本の鋭いピーク(d)を示した(図2b)。

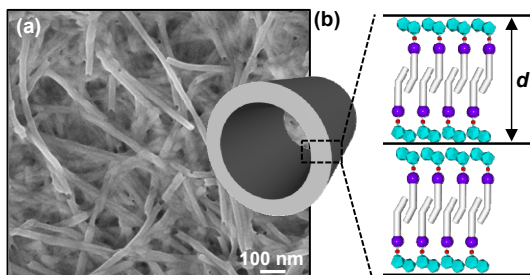


図2 (a)ボロン酸エステル糖脂質モノマー1(R = ナフタレン)が形成するナノチューブのSEM像と(b)その分子パッキング様式

ボロキシ 3(R)の自己組織化体の形態は、芳香族基に大きく依存した。芳香族基がチオフェンの時はナノファイバー(幅 10-20 nm、長さ数十 μ m)、ベンゼンやビフェニルの時はナノロッド(幅 50-400 nm、長さサブ μ m)、ナフタレンやアントラセンの時はナノテープ(幅 50-100 nm、長さ数十 μ m)、ピレンの時はナノチューブ(内径 8 nm、膜厚 4 nm、長さ数十 μ m)を形成した(図3a-d)。ナノチューブについては、吸収スペクトル測定により、ピレンボロキシがJ会合様式でパッキングしていることが分かった(図3e)。

ボロン酸エステル糖脂質モノマー及びボロキシの自己組織化により、色素を膜壁内に高密度・高組織化したナノチューブを得ることに成功した。

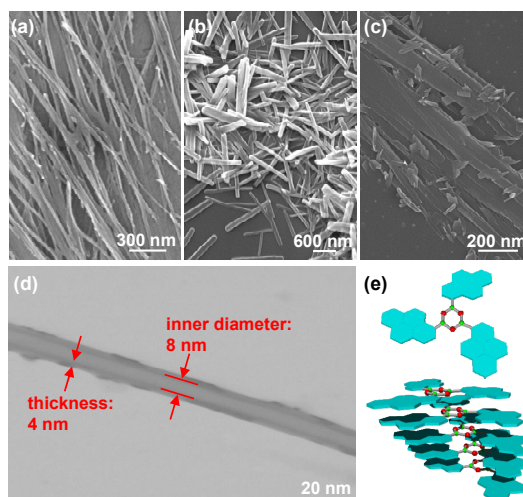


図3 (a)ボロキシ 3(R = チオフェン)が形成するナノファイバー、(b)ボロキシ 3(R = ビフェニル)が形成するナノロッド、(c)ボロキシ 3(R = ピレン)が形成するナノテープ、(d)ボロキシ 3(R = ピレン)が形成するナノチューブの電子顕微鏡像と(e)ナノチューブの分子パッキング様式

(2)色素分子組織化ナノチューブの光触媒への展開

ボロン酸エステル糖脂質モノマー2(R = ナフタレン)の自己組織化によって形成するナノチューブの蛍光スペクトルを図4に示す。CO₂還元の光触媒機能をもつRe錯体をナノチューブのナノチャンネルにカプセル化したところ、ナフタレン由来の蛍光がほぼ完全に消光した。この現象は、ナノチューブ膜壁内のナフタレンの励起エネルギーが、ナノチャンネル内のRe錯体へ効率的に移動することに起因していた。

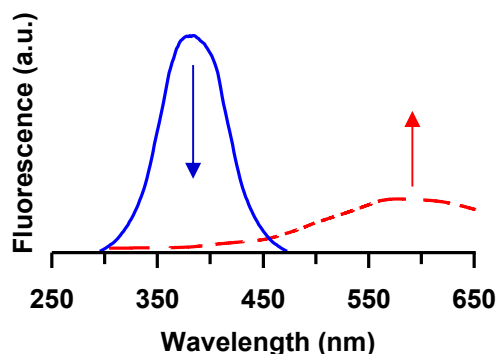


図4 ボロン酸エステル糖脂質モノマー2(R = ナフタレン)から成る色素分子組織化ナノチューブ単独(青色)、及びRe錯体をカプセル化した色素分子組織化ナノチューブ(赤色)の蛍光スペクトル

CO₂還元に対するエネルギー移動の影響、即ちナノチューブの光捕集アンテナ機能を評価した(図5)。Re錯体を直接励起した場合と比較して、ナノチューブ膜壁内のナフタレンを励起すると、CO₂触媒活性が3倍程度増加することが明らかとなった(図6)。またフリー

の Re 錯体は、紫外線照射によって容易に分解することが知られている。一方、ナノチャンネル内にカプセル化した Re 錯体は、ナノチューブ膜壁内のナフタレンが紫外線を吸収し、より低エネルギーで励起されることになるので、分解が著しく抑制されることを見出した。

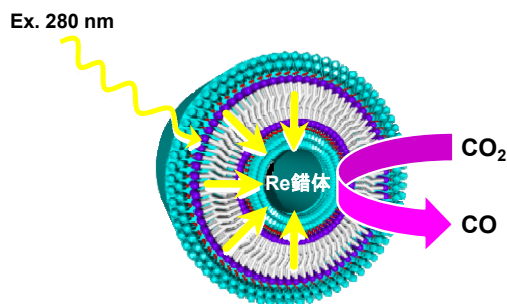


図 5 Re 錯体をカプセル化した色素分子組織化ナノチューブの光触媒機能

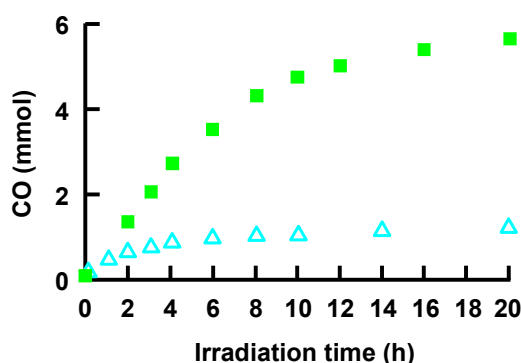


図 6 Re 錯体をカプセル化した色素分子組織化ナノチューブ(R = ナフタレン)による CO₂ の光触媒還元反応 ■励起波長 280 nm、△励起波長 365 nm

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 5 件)

- ① Naohiro Kameta, “Soft Nanotube Hosts for Capsulation and Release of Molecules, Macromolecules, and Nanomaterials”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 79, pp. 1-22 (2014). (査読有り)
- ② Kazuyuki Ishikawa, Naohiro Kameta, Mitsutoshi Masuda, Masumi Asakawa, Toshimi Shimizu, “Boroxine Nanotubes: Moisture-Sensitive Morphological Transformation and Guest Release”, *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp. 603-609 (2014). (査読有り, Very Important and Urgent Paper)
- ③ Naohiro Kameta, Kazuyuki Ishikawa, Mitsutoshi Masuda, Toshimi Shimizu, “Control of Self-Assembled

Morphology and Molecular Packing of Asymmetric Glycolipids by Association/Dissociation with Poly(thiopheneboronic acid)”, *Langmuir*, vol. 29, pp. 13291-13298 (2013). (査読有り)

- ④ Naohiro Kameta, Soo Jin Lee, Mitsutoshi Masuda, “Biologically Responsive, Sustainable Release form Metallo-Drug 1D Nanostructures”, *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 1, pp. 276-283 (2013). (査読有り, バックカバー)
- ⑤ Kazuyuki Ishikawa, Naohiro Kameta, Masaru Aoyagi, Masumi Asakawa, Toshimi Shimizu, “Soft Nanotubes with a Hydrophobic Channel Hybridized with Au Nanoparticles: Photothermal Dispersion/Aggregation Control of C60 in water”, *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 1677-1683 (2013). (査読有り)

[学会発表] (計 20 件)

- ① 亀田直弘, “機能性有機ナノチューブの創製とナノバイオ利用技術”, 超分子研究会, 2014年1月16日, 東京.
- ② Naohiro Kameta, Kazuyuki Ishikawa, Masaru Aoyagi, Mitsutoshi Masuda, Masumi Asakawa, Toshimi Shimizu, “Self-Organized Organic Nanotubes with Soft Namospace Functions”, The 13th Pacific Polymer Conference, 2013年11月20日, 台湾.
- ③ 亀田直弘, 佐藤一彦, “バイオ応用を目指した有機ナノチューブ材料の開発”, 創造機能化学第116委員会, 2013年10月7日, 東京.
- ④ 亀田直弘, 増田光俊, 清水敏美, “ボロン酸エステル own 自己組織化によるソフトナノチューブ形成とその機能”, 第64回コロイドおよび界面化学討論会, 2013年9月19日, 名古屋.
- ⑤ 亀田直弘, 増田光俊, 清水敏美, “有機ナノチューブのソフトナノ空間を利用したバイオ機能”, 第62回高分子討論会, 2013年9月11日, 金沢.
- ⑥ 石川和孝, 亀田直弘, 青柳将, 増田光俊, 浅川真澄, 清水敏美, “チオフェン結合糖脂質の自己集合による有機ナノチューブ形成と酸化重合”, 第62回高分子学会年次大会, 2013年5月29日, 京都.
- ⑦ 石川和孝, 亀田直弘, 青柳将, 増田光俊, 浅川真澄, 清水敏美, “チオフェン結合糖脂質の自己集合による有機ナノチューブ形成と酸化重合”, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 滋賀.
- ⑧ 亀田直弘, “分子組織化ナノチューブの創製とそのソフトナノ空間機能開拓”, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 滋賀.

- ⑨ 亀田直弘, “ソフトナノチューブ材料の開発”, つくばソフトマター研究会 2013, 2013年3月11日, つくば.
- ⑩ Naohiro Kameta, Kazuyuki Ishikawa, Mitsutoshi Masuda, Masumi Asakawa, Toshimi Shimizu, “Supramolecular Bionanotubes Acting as a Light-Harvesting Antenna System”, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials”, 2013年3月5日, イタリア.
- ⑪ 亀田直弘, 石川和孝, 青柳将, 増田光俊, 浅川真澄, 清水敏美, “光でほどける有機・無機複合化ナノチューブ”, 平成24年度産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会、製造プロセス部会合同研究発表会, 2013年2月6日, つくば.
- ⑫ 石川和孝, 亀田直弘, 青柳将, 増田光俊, 清水敏美, “光機能性有機ナノチューブ”, SAT ナノテクノロジー・ショーケース 2013, 2013年1月22日, つくば.
- ⑬ Naohiro Kameta, Mitsutoshi Masuda, Toshimi Shimizu, “Functional Soft Nanotubes Self-Organized from Organic Molecules”, International Workshop on Soft Interface Sciences for Young Scientists 2012 (SISYS), 2012年11月22日, つくば.
- ⑭ 石川和孝, 亀田直弘, 青柳将, 小木曾真樹, 浅川真澄, 清水敏美, “チオフェン結合糖脂質の自己集合による有機ナノチューブ形成とポリマー化”, 第61回高分子分子討論会, 2012年9月21日, 名古屋.
- ⑮ 亀田直弘, 石川和孝, 増田光俊, 浅川真澄, 清水敏美, “分子組織化ソフトナノチューブの創製と光機能”, 第61回高分子分子討論会, 2012年9月19日, 名古屋.
- ⑯ 石川和孝, 亀田直弘, 青柳将, 小木曾真樹, 浅川真澄, 清水敏美, “糖脂質系有機ナノチューブの芳香族ボロン酸による機能化”, 第61回高分子学会年次大会, 2012年5月30日, 横浜.
- ⑰ 亀田直弘, 青柳将, 石川和孝, 南川博之, 増田光俊, 浅川真澄, 清水敏美, “疎水性有機ナノチューブの構築とその水分散化挙動”, 第61回高分子学会年次大会, 2012年5月29日, 横浜.
- ⑱ 亀田直弘, 浅川真澄, 増田光俊, 清水敏美, “色素分子組織化ソフトナノチューブの創製とその機能”, 第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2012年5月26日, 札幌.
- ⑲ Kazuyuki Ishikawa, Naohiro Kameta, Masaru Aoyagi, Masaki Kogiso, Masumi Asakawa, Toshimi Shimizu, “Supramolecular Nanotubes Composed of Glycolipids and aromatic-Boronic Acids”, International Association of Colloid and Interface Scientists

(IACIS2012), 2012年5月15日, 仙台.

- ⑳ Naohiro Kameta, Mitsutoshi Masuda, Hiroyuki Minamikawa, Toshimi Shimizu, “Supramolecular Nanotubes with Functionalizable Liquid-Phase Nanospace”, International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS2012), 2012年5月16日, 仙台.

[図書] (計2件)

- ① 亀田直弘, “分子組織化ナノチューブの創製とそのソフトナノ空間機能開拓”, *Colloid & Interface Communication*, vol. 39, pp. 22-25 (2014), 日本化学会コロイドおよび界面化学部会.
- ② 亀田直弘, “分子の自己組織化を利用したソフトナノ空間材料の創製”, *化学と工業*, vol. 66, pp. 646-647 (2013), 日本化学会.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

https://unit.aist.go.jp/nri/index_j.html

1

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀田直弘 (KAMETA NAOHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号: 20517297

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: