

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550226

研究課題名(和文)有機ナノチューブの基礎特性評価と高機能化

研究課題名(英文)Basic characteristic evaluation and functionalization of organic nanotubes

研究代表者

小木曾 真樹 (KOGISO, MASAKI)

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：10356975

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：3年間にわたる研究開発により、計画当初に最終目的として掲げた「自己組織化ナノ材料の学術領域の発展」と「有機ナノチューブの高機能化による世界で初めての実用化」の両面で高い成果を得ることができた。

基礎研究面では主に以下の3点の成果を得た。精密な分光分析手法を組み合わせた構造解析 表面粘性を評価し、ナノ材料中における各種結合を定量化 計6種類の新規有機ナノチューブを合成。
応用研究面では主に以下の4点の成果を得た。酸化反応用触媒への応用 抗がん剤を吸着させDDSへ応用 強磁性ナノチューブの大量製造法を開発 随伴水処理技術として実用化を検討。

研究成果の概要(英文)：We accomplished the first aim of this project. Investigation of basic characters of organic nanotubes can develop the academic domain of the self-assembled nanomaterials. Industrial application of the nanotubes is now examined because we functionalized the nanotubes in several fields. Main outcomes in the field of fundamental studies are following three things. First is the evaluation of molecular structures in the nanotubes using detailed spectroscopic analyses. Second is the quantification of interactions in the nanotubes from the results of surface viscosity analyses. Third is the production of six-type novel organic nanotubes. Main outcomes in the field of applied studies are following four things. First is the application to catalysts for oxidation reactions. Second is the application to DDS by complexation with anti-cancer drugs. Third is the mass production of ferromagnetic nanotubes. Fourth is the application to produced water treatment technology using as absorbents.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：有機ナノチューブ 自己組織化 ナノ材料 基礎特性 実用化

1. 研究開始当初の背景

有機ナノチューブとは、合成脂質・ブロック共重合体・オリゴペプチドなどの有機分子が溶液中で自己組織化により形成するチューブ状のナノ材料である。1984年に日米の三グループによりそれぞれ独立に発見されて以来、数十種類の有機分子が有機ナノチューブを形成すると報告されている。しかしながら、複雑な分子や製造方法が必要であることがほとんどであり、実験室レベルでの基礎研究に止まっていた。

一方で有機ナノチューブに関する基礎研究は20数年たった現在でも盛んに行われている。代表的なものを挙げると、最初に発見された脂質の一つでYagerらにより報告された「リン脂質誘導体」、2003年にイスラエルのGazitらにより報告された「L-フェニルアラニル-L-フェニルアラニン」、2005年に相田らにより報告された「ヘキサベンゾコロネン誘導体」、そして提案者も所属していた産総研の清水チームによる「糖脂質・ペプチド脂質」である。

「リン脂質誘導体」はすでに試薬として購入可能なことから、現在でも基礎研究によく利用されているが、价格的に高価であり安定性にも問題がある。「ヘキサベンゾコロネン誘導体」は導電性を持つためエレクトロニクス分野などで有望であるが、非常に高価であるため大量合成には向かず、本研究とは競合しない。「L-フェニルアラニル-L-フェニルアラニン」は簡単なジペプチドであるものの、希薄溶液中でしか合成できず大量合成は不可能であったが、昨年、蒸着法による合成に成功したことから、提案者らの直接の競合相手となっている。後記するが、ナノチューブの表面特性の多様性や合成の容易性では我々に大きな利がある。

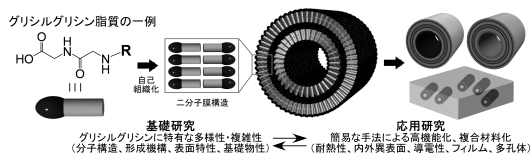
産総研チームが手がけていた「糖脂質・ペプチド脂質」も基礎研究においては多大な成果を出したが、価格が高価であったり、希薄溶液中でしか合成できなかったりと、実用化が可能なレベルの大量合成には至っていなかった。

2. 研究の目的

2006年に研究代表者は、グリシルグリシンと脂肪酸を結合した“最も簡単なペプチド脂質”のアルコール溶液を蒸発乾固させるだけで、有機ナノチューブの乾燥粉末が容易に得られることを見出した。この時に得られたナノチューブは「カルボン酸」を表面にもつタイプであり、その合成効率は10 g/Lであった。その後、「アルキル鎖」、「アミノ基」を表面にもつナノチューブの大量合成にも成功し、「カルボン酸タイプ」の合成効率も25 g/Lへと向上させている。また、カルボン酸を金属イオンに配位させた「金属錯体タイプ」の有機ナノチューブの大量合成にも成功し、合成効率では80-240 g/Lを達成している。これらの大量合成が可能な有機ナノチューブ

は産業的にも大きな期待を受けているものの、熱安定性や力学強度の向上、異なる内外表面の実現、導電性・磁性・光学特性などの機能付与、高分子や無機物などの複合材料化など更なる高機能化が必要とされている。また、グリシルグリシンがもっとも簡単なペプチドであるにも関わらず極めて多様な構造を取り得ることが現象としてわかっているものの、形成機構や詳細な分子構造、表面特性や比表面積などの基礎物性が不明なまま残されている。

形成機構や基礎物性を学術的に明らかにすることは、実用化に向けて高機能化を図る上で必要であるし、逆に高機能化を検討した結果が形成機構などの学術的な理解にも繋がると期待できる。これにより、有機ナノチューブの基礎研究と応用研究を同時に推進する相乗効果により、「自己組織化ナノ材料の学術領域の発展」と、「有機ナノチューブの高機能化による世界で初めての実用化」の両面で高い成果を得ることが出来るのではないかと考え、本研究提案をするに至った。



3. 研究の方法

(1) 全体計画

高機能有機ナノチューブあるいは高分子や無機物との複合材料の試作サンプルを企業等へ提示することを最終目的とし、3年間でグリシルグリシンを特色とする有機ナノチューブに関する基礎研究と応用研究を同時に進行させる(下図参照)。

まず1年目は、これまでに大量合成に成功した四種類のナノチューブを主に用いて、分子間相互作用、分子構造、形成機構、基礎物性などを明らかにすると共に、これらの基礎特性に関する知見を活かして高分子や無機物などの複合化を検討する。

2,3年目は前年に得られた知見を元に新しいペプチド脂質を設計することで、新たな特性をもつ有機ナノチューブを合成し、自己組織化ナノ材料合成の指針となる基礎的な構造・物性データをまとめると共に、学会・展示会等で紹介可能な複合材料を実際に試作する。



(2) 平成 24 年度

初年度は、これまでに大量合成に成功した「カルボン酸」「アルキル鎖」「アミノ基」「金属イオン」を表面官能基としてもつ四種類の有機ナノチューブを主に用いた研究を推進する。合成条件を少しずつ変えることで、チューブ、ファイバー、テープ、ロッド、球状、シート、板状などの自己組織化ナノ構造体を作り分け、赤外吸収・ラマン分光・X線回折などにより、グリシルグリシンが寄与する多様で複雑な分子構造と形成機構を明らかにする。また、四種類のナノチューブの基礎物性を評価する。表面電位や比表面積などを評価し、機能性物質やガスの吸着挙動や徐放性と比較する。

同時に、四種類のナノチューブの高機能化を検討する。多段階の有機合成などによる高機能化ではなく、あくまで簡便な方法で高分子化や複合材料化させる手法を開発する。ここで上記の学術的な構造・機構や基礎物性を明らかにすることで、高分子や無機物との分散性・双溶性などを予想することが可能になると期待できる。例えば、官能基の配列や距離が明らかになれば、分子間相互作用で複合化させやすい材料が予想できると期待する。逆に分散性などの結果から、分子構造などを理解することにも繋がること出来る。また、簡便な手法でナノチューブの内外表面を異なる特性にする手法も開発する。例えば、チューブ内部に存在する溶媒が外部より粘性が高いことを利用できないかと考えている。

(3) 平成 25 年度

前年度に、分子構造・分子間相互作用・形成機構などとナノ構造体との相関がある程度明らかになっていると期待している。得られた知見を活かして、高機能化に求められる新規ペプチド脂質の分子設計を行い、大量合成が可能な五種類目の有機ナノチューブを合成する。今年度も、得られた新しいナノチューブを含めた構造・機構・物性などの基礎研究を推進する。

また、前年度に検討した複合化手法を用いて、耐熱性・導電性・磁性・光学特性・内外異表面をもつ高機能化ナノチューブの大量合成について着手する。計画が順調に進めば、高分子や無機物などの他の材料との複合材料の試作も開始する。高機能化・材料化の結果と基礎研究の結果をお互いにフィードバックさせて、目標が達成できるように改良を繰り返す。

(4) 平成 26 年度

前年度までの進行状況にもよるが、今年度も分子構造や形成機構などの基礎研究から知見を活かした新規ペプチド脂質の分子設計を行い、大量合成が可能な六種類目の有機ナノチューブを合成する。あるいは、前年度までに、実用化が有望そうな機能をもつナノチューブが得られていれば、企業・大学など

にサンプル提供を積極的に行えるように、それらの原料を受託合成により現在より大幅に増量する。

構造や物性など学術的な基礎データについては、高機能化・実用化に向けて必要なものがあれば更に上乘せしていく。3年間の基礎研究により、ペプチド脂質の化学式・分子構造・形成機構などと、ナノチューブの表面特性や基礎物性の相関関係を明らかにし、新たな有機ナノチューブを設計するための指針を提供する。また、ナノチューブ以外の自己組織化ナノ材料の設計指針にも展開出来ることを期待したい。

同時に、実用化を強く念頭に置き、展示会等で紹介が可能な「ナノチューブ分散フィルム」や「多孔性材料充填ナノチューブ」などの複合材料を作成する。企業や大学等の意見をフィードバックすることで、材料の選定や、更なる高機能が達成できるように改良を重ねていく。

4. 研究成果

(1) 平成 24 年度は、「基礎研究」の項目としては、精密な分光分析手法を組み合わせ、有機ナノチューブだけでなく板状構造、シート状構造、ファイバー構造など、ペプチド脂質が形成する様々な自己組織化ナノ材料の精密な構造解析を行うことで、分子構造や形成機構の解明を行った。また、これら自己組織化ナノ材料の表面粘性を初めて明らかにし、水素結合や金属配位結合のナノ材料中での寄与を定量化することに成功した。これらの研究成果を学会発表すると共に、現在複数の論文の投稿準備中である。

「応用研究」としては、金属錯体を表面にもつ有機ナノチューブの酸化反应用触媒への応用や、ドキシソルピシンなどの抗がん剤を吸着させたドラッグデリバリーシステムのナノキャリアとしての有効性を明らかとした。その際に、溶媒への分散性やナノチューブ構造の形態変化に関する上記の基礎研究より得られた知見が、これらの応用化の上で役立った。研究成果を学会発表すると共に、国際誌に 1 報、国内誌に 2 報発表した。

(2) 平成 25 年度は、「基礎研究」の項目としては、東京理科大学との共同研究を前年までに引き続き行う中で、有機ナノチューブやその他の自己組織化構造体の弾性率を評価し、自己組織化の形態、水素結合様式、配位した金属種などで弾性率が変化することを明らかにした。これらの研究成果を学会発表すると共に、現在複数の論文の投稿準備中である。また、重金属等に対する結合能力を高めた新たな脂質分子を設計し、数種類の新規有機ナノチューブを開発することに成功した。現在、特許出願の準備中であり、学会発表・論文発表はその後に予定している。

「応用研究」としては主に高機能化有機ナノチューブの大量合成、他の有機・無機材料

との複合化の検討を進めた。有機ナノチューブへの磁性ナノ粒子吸着やニッケルメッキなどを行う簡易な製法を開発することで、磁性や導電性をもつ有機ナノチューブを大量合成することに成功した。これらの結果を基に、吸着剤としての応用を目指した性能評価も開始している。また、ゲル化、シリカハイブリッドなどの複合材料化にも成功した。ゲル化に関しては論文を1報発表した。その他に関してはまずは特許出願の準備中である。

(3)平成26年度は、平成24,25年度に挙げた成果を中心に、基礎研究の深化と応用研究の発展を目指して研究を進めた。基礎研究面では、前年度までに合成した脂質に加えて数種類の新規有機ナノチューブを開発することに成功し、特許出願を行った。また、ナノチューブ構造以外の自己組織化体として、球状ベシクルを初めて合成することに成功し、論文投稿の準備中である。

応用研究面では、前年に開発したニッケルメッキ技術の大容量化に成功し、10gの技術紹介用サンプルを作成した。マグネタイトナノ粒子と容易に複合化する技術を新たに開発し、特許出願を行った。また、有機ナノチューブが重金属や有機化合物を吸着する効果を確認することで、随伴水処理技術として実用化を目指す他の外部研究資金を獲得するに至った。成果をまとめて解説記事を投稿した。

(4)以上の3年間にわたる研究開発により、計画当初に最終目的として掲げた「自己組織化ナノ材料の学術領域の発展」と「有機ナノチューブの高機能化による世界で初めての実用化」の両面で高い成果を得ることができた。

基礎研究面では、主に下記3点の成果を得た。精密な分光分析手法を組み合わせることにより、様々な自己組織化ナノ材料の精密な構造解析を行った。自己組織化ナノ材料の表面粘性を初めて明らかにし、水素結合や金属配位結合のナノ材料中での寄与を定量化した。ピリジン、アニリン系官能基を表面にもつ計6種類の新規有機ナノチューブを合成した。

応用研究面では、主に下記4点の成果を得た。金属錯体を表面にもつ有機ナノチューブを酸化反応用触媒へ応用した。抗がん剤を吸着させることにより、DDSのナノキャリアとして応用した。ニッケルメッキおよび磁性ナノ粒子複合化により強磁性ナノチューブを得ることに成功し、更に大量製造法を開発した。吸着剤としての性能を示し、随伴水処理技術として実用化を目指すに至った。

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 5件)

自己組織化ナノチューブ材料の大量製造と応用, 小木曾 真樹, 化学と工業, Vol. 66, pp.38-43, 2015、査読無し

A Hydro/Organo/Hybrid Gelator: a Peptide Lipid with Turning Aspartame Head Groups, 向井 理、南川 博之、青柳 将、浅川 真澄、清水 敏美、小木曾 真樹, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, Vol. 385, pp.154-160, 2013、査読あり
DOI: 10.1016/j.jcis.2012.12.060.

Higher lung accumulation of intravenously injected organic nanotubes, 米谷芳枝、中村由梨、住吉加江、藤根奈津季、浅川真澄、小木曾真樹、清水敏美、INTERNATIONAL JOURNAL OF NANOMEDICINE, Vol. 8, pp.315-323, 2013、査読あり
DOI: 10.2147/IJN.S38462.

ペプチド脂質が自発的に形成する金属錯体型有機ナノチューブ, 小木曾 真樹、青柳 将、高分子, Vol. 62, pp.87-88, 2013、査読無し

有機ナノチューブのスケールアップ合成と機能探索 -脂質ナノチューブから金属錯体型有機ナノチューブへ-, 青柳 将、小木曾真樹、増田 光俊、浅川 真澄、清水 敏美、表面, Vol. 50, pp.190-205, 2012、査読無し

〔学会発表〕(計17件 筆頭のみ記載)

自己組織化ナノ材料を用いた随伴水処理技術の開発, 小木曾 真樹、青柳 将、日本化学会第95春季年会, 千葉県, 2015/03/26

自己組織化ナノ材料を用いた吸着剤の開発, 小木曾 真樹、青柳 将、増田 光俊、第28回日本吸着学会研究発表会, 札幌市、北海道大学, 2014/10/23

金属錯体が形成する自己組織化ナノチューブの機能化, 小木曾 真樹、青柳 将、増田 光俊、第63回高分子討論会, 長崎県、長崎大学, 2014/09/24

Application of Self-Assembled Organic Nanotubes for Adsorbents, 小木曾 真樹、青柳 将、増田 光俊、IUMRS-ICA2014, 福岡市, 2014/08/25

自己組織化ナノ材料の吸着剤への応用, 小木曾 真樹、青柳 将、増田 光俊、日本化学会第94春季年会, 名古屋市, 2014/03/27

ペプチド脂質の金属錯体が自発的に形成する有機ナノチューブの大量製造と機能, 小木曾 真樹、青柳 将、清水 敏美、増田 光俊、錯体化学会第63回討論会, 琉球大学, 2013/11/02

有機ナノチューブの半固相合成と合成プロセスを利用した機能化, 小木曾 真樹、青

柳 将、清水 敏美、増田 光俊，第 62 回高分子討論会，金沢大学、2013/09/11

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：ナノ複合材及びその製造方法並びに吸着剤及びその使用方法

発明者：小木曾真樹、青柳将、川村和幸、関野宏之

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014-237158

出願年月日：2014/11/21

国内外の別：国内

名称：吸着剤並びにその使用方法及び製造方法

発明者：小木曾真樹、青柳将、川村和幸、関野宏之

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014-237159

出願年月日：2014/11/21

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小木曾 真樹 (KOGISO, Masaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号：10356975

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：