

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420818

研究課題名(和文)均一系触媒を内包したシリカナノカプセルの新規調製法に関する研究

研究課題名(英文)Preparation of Silica Nanocapsules trapping homogeneous catalysts

研究代表者

松根 英樹 (Matsune, Hideki)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10380586

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)：本研究は、任意の機能性分子を集合させたナノ粒子を内包したシリカカプセルを調製する方法論を確立すること、その機能性を評価することで材料として利用するために適した構造を明らかにし、新しい高機能性材料を開発することが目的である。機能性分子の代表である分子性均一系触媒および生体関連分子の内包をおこない機能性ナノカプセルの調製と構造制御方法を検討した。また、得られたカプセルの機能評価を行った。調製のための適切な反応条件を見出すとともに構造制御のパラメータを明らかにした。調製したナノカプセルの用途を考案して、その機能性を検証した。

研究成果の概要(英文)：We have established the preparation method of silica nanocapsules entrapping assemblies of functional molecules. The assembly nanoparticles of the functional molecules were prepared through the injection method, which gave a colloidal dispersion of the molecular assemblies. Homogeneous silica layers formed on the molecular assemblies by the addition of silica source. Homogeneous catalysts such as metal complexes and enzymes were entrapped in silica layer through our method. They served as a catalyst of chemical reactions. The wrapping of the catalysts with silica layer make it easier to recovery them. We think these results are beneficial in industrial applications.

研究分野：触媒化学

キーワード：均一系触媒 ナノ構造体 コアシェル粒子 触媒固定 シリカカプセル 酵素

1. 研究開始当初の背景

物質を中空の粒子内部に内包させると、その物質の取り扱いが改善されたり、内包物単独の時よりも優れた性能を持つ材料が得られたりする。例えば、均一系触媒である金属錯体を中空粒子内に閉じ込めることで、その回収や繰り返し利用など触媒使用時の利便性を向上させたりすることができる。また、薬剤を内包してカプセル化すると体内での薬剤の耐久性が向上できたり、副作用を抑制したりすることができる。

中空構造体は概して鋳型粒子の周囲に被膜を施し、その後、鋳型を除去することで得られている。しかし、中空構造体を製造後、その中空部位に物質を内包させて閉じ込める、後入れの方法はしばしば困難が伴う。中空構造体の殻膜に多数の細孔があり、その細孔が物質を構成する分子のサイズよりも大きな場合、外部から分子がその細孔を介して拡散で内部と外部を出入りすることができるが、内部に物質を濃縮させたり、半永久的に閉じ込めたりすることは困難であり、煩雑な操作や多大な労力が必要とされる。したがって、一般に、後入れの方法で調製したカプセルはカプセルの単位体積あたりに占める内包物の割合が非常に小さい。任意の物質をより高密度に充填したナノカプセルの調製を簡便に得る方法の開発が求められている。

上述の方法により犠牲鋳型を用いて中空構造を形成し、目的物を閉じ込めてカプセルを得るよりも、内包物の粒子を鋳型に被膜を施して一度にカプセルを得た方が様々な利点がある。例えば、ワンポットでできること、犠牲鋳型の除去の操作を省くことができること、被膜を介した物質内包が不要なこと、カプセルあたりの内包物の体積分率を飛躍的に向上させることができること等がメリットとしてあげられる。金属や金属酸化物、高分子粒子を中心に表面を被覆する方法はこれまで多数報告されているが、任意の低分子をコア粒子に用いて表面を被覆することでカプセルを得る方法は確立されていない。しかし、このような方法で簡便にナノカプセルが得られたら、低コストおよび短時間で容易に高機能ナノカプセルが得られ、さらに、それを発展させて高い機能を有する材料の開発へ応用させることができると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、任意の機能性分子を集合させたナノ粒子をシリカで被覆してシリカカプセルを調製するという方法論を確立すること、その機能を評価することで材料として利用するために適した構造を明らかにし、新しい高機能性材料を開発することが目的である。具体的には、任意の分子を集合させたナノ粒子分散液を射出法で得て、次にゾル-ゲル法を用いてナノ粒子表面をシリカで被覆するという方法で行う。調製のための適切な反応条

件を見出すとともに構造制御のパラメータを明らかにする。調製したナノカプセルの用途を考案して、その機能性を検証する。本研究期間内には、機能性分子の代表である分子性均一系触媒および生体関連分子の内包をおこない機能性ナノカプセルの調製と構造制御方法を検討した。また、得られたカプセルの機能評価を行った。

3. 研究の方法

内包する機能性分子として金属錯体触媒を対象にカプセルへの内包法を検討した。金属錯体触媒分子の一例としてコバルトテトラフェニルポルフィリン (CoTPP) の被覆を行った。射出法において、上記機能性分子を媒体分子とともに共析させて、CoTPP が固体媒体中に散りばめられたナノ粒子を得た。その分散液中にシリカの原料を加えて、ゾル-ゲル法にてシリカを生成し、機能性分子の集合体粒子周囲をシリカで被覆した。その後、洗浄を行い、原料を取り除いて精製し、目的物であるナノカプセル (コア/シェル粒子) を得た。

4. 研究成果

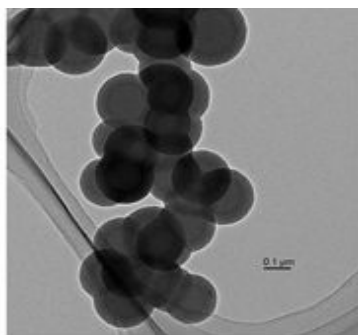
(1) 金属触媒分子内包シリカカプセルの調製

本手法で調製した CoTPP/シリカのナノカプセルの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 1a に示す。約 200nm の球状粒子の周囲を 50nm 程度の均一厚みの膜が形成している様子がはっきりと観察された。構造確認のために試料を焼成によって有機物を除去した後に TEM で観察した。(図 1b) 粒子中央に空洞がある中空構造体が多数認められた。これより焼成前は中心に有機物、すなわち CoTPP の集合体が、周囲は無機物、すなわちシリカ被膜で構成された構造体であることが分かった。以上から、目的のナノカプセルを得られたことを確認した。次に、調製時に加えるシリカ原料の量を調整することで、シリカ膜厚みを数 nm から 100 nm まで変化させることがわかった。シリカ膜厚みを制御する方法を明らかにした。しかし、得られたシリカ膜は膜中に多数の細孔を有し、その細孔径が大きい場合、ナノカプセルを CoTPP の良溶媒に分散させると、CoTPP はシリカ膜細孔を介してカプセルの内部から外部へ流出する。流出は膜厚を大きくするとある程度抑制させることができるが、完全に流出を止めるのは困難だった。CoTPP の分子サイズよりも大きな、カプセル内外を貫く貫通孔が存在していることを示唆している。そこで、細孔径を制御して CoTPP 分子が流出しないカプセルの調製方法について検討した。シリカ原料に従来用いてきたシランアルコキシドに加えてシランカップリング剤を同時に用い、両者を共縮合させてシリカ被膜を調製した。すると、ある範囲内では CoTPP は全く溶出せず、カプセル内部に閉じ込めたままにすることができるとわかった。シリカ膜は微小な粒

子（1次粒子）が数珠つなぎになったゲル構造体（2次構造体）であることが知られている。微小な粒子同士には隙間があり、これがシリカの細孔を形成している。用いたシリカカップリング剤の作用により、より小さな1次粒子が得られ、それを集積させて膜構造にすることでより小さなサイズの細孔が得られたことが考えられる。以上のようにして、シリカ膜の細孔の制御法を見出し、その結果、内包した CoTPP が全く流出しないカプセルを得ることに成功した。

最後に、CoTPP 内包シリカカプセルの触媒性能を評価した。まず、CoTPP は透過できないが、より小さなサイズのトルエンは透過できるようなシリカ膜を CoTPP 周囲に施し、CoTPP 内包シリカカプセルを得た。それを触媒に用いて反応試験を行った。反応器に酸素を充填してトルエンを反応物に用い、トルエンの酸化反応を追跡した。すると、カプセルに内包された CoTPP はフリーの CoTPP より活性な劣るものの有意な触媒能を示すことがわかった。これは、シリカの細孔を介して反応物であるトルエンがカプセル内部に侵入し、CoTPP が触媒となって酸化反応が進行したことを示している。さらに、反応後の CoTPP 内包カプセルをろ過で回収し、次の反応に新たに用いても、同様の活性を示すことがわかった。すなわち、本手法で調製した CoTPP 内包シリカカプセルは繰り返し利用ができることを示している。

a)



b)

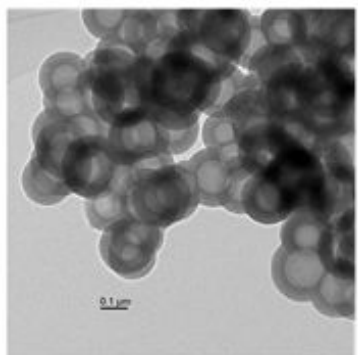


図 1 a) 調製直後の CoTPP/シリカのコア/シェル粒子, b) 焼成した CoTPP/シリカのコア/シェル粒子

以上のようにして、CoTPP 分子が集合したナノ粒子を得て、さらに周囲をシリカで被覆することで CoTPP 内包シリカナノ粒子を得ることに成功した。シリカの細孔径を制御することで内包した CoTPP を全く流出させずに閉じ込めることができた。調製した CoTPP 内包シリカカプセルを触媒に用いた反応を行うことができ、さらに繰り返し利用することにも成功した。一般に、金属錯体触媒を繰り返し利用する時、触媒を担体に化学結合で固定化させて回収の利便性を向上させているが、本手法は化学結合ではなく、物理的に閉じ込めることで担体中に固定化するという全く新しい手法で均一系触媒を固定化でき、繰り返しして利用することができた。本方法論は他の触媒に適用することで、様々な触媒をシリカ内に内包できる。化学結合での固定化に比べて、金属錯体本来の活性や選択性が得られるため、工学的に意義のある方法論を開拓できたと考える。

(2) 生体関連物質内包シリカカプセルの調製

本調製法を親水性分子内包シリカナノカプセルの調製に適用した。生体関連の分子は親水性のものが多く、本法はこれまで疎水性の分子の内包に限られており、親水性の分子を内包させることができなかった。親水性生体関連機能性分子のシリカカプセルはバイオプロセスや医療分野への応用が期待できる。

糖分子を生体関連分子固定のための媒体分子として利用し、反応を有機溶媒中で行った。糖の種類を選択など反応条件を最適化することで、糖ナノ粒子を調製する方法を明らかにした。次に、生体関連機能性分子と糖を同時に用いて共析させることで、そのナノ粒子を得た。さらに、それを分散させたままシリカで被覆させてコア-シェル型のナノカプセル粒子を得ることができた。こうして得られたナノカプセルはシリカの細孔を介して内包物を徐放させることができる。さらに、シリカの細孔を修飾することで物質の出入りを制御することができた。すなわち、環境に応じた内包と放出を制御できる、機能性カプセルが得られた。以上のようにして得られたナノカプセルはドラッグデリバリーシステムやバイオプロセスへの応用が期待される。

以上のようにして、本研究期間内に様々な物性の分子を対象にナノカプセルを調製する条件を明らかにし、本方法論を確立することができた。また、調製したナノカプセルの機能を評価し、その有用性を明らかにした。本法を利用することで目的に応じて様々な内包物のシリカナノカプセルを調製することができる。このような調製法ならびに調製物は今までに無く、学術的にも意義深いと考える。また、工学的にも有益であり、産業や医療分野の発展に貢献できると期待される。

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 3 件)

1. H. Matsune, K. Miyamoto, S. Takenaka, M. Kishida, “Spherical Nanocapsule Consisting of Tetraphenylporphyrin Cobalt(II) and Silica Layer”, *Proceedings of ISCRE23&APCRE7*, 516-517 (2014) 査読有
2. K. Masuda, H. Matsune, S. Takenaka, M. Kishida, “Synthesis of Silica-Coated AgCl Nanoparticles in Aqueous Poly(vinylpyrrolidone)”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 573-575 (2014) 査読有
DOI: 10.1246/bcsj.20130327
3. J. Zhao, H. Matsune, S. Takenaka, M. Kishida, Reductive Reaction of Selenate with Hydrazine over TiO₂-supported Pt Catalyst in Aqueous Solution, *Chem. Lett.*, **44**, 11, 1563-1565 (2015) 査読有
DOI: 10.1246/cl.150695

〔学会発表〕(計 8 件)

1. 松根英樹, 村岡絵美, 竹中壮, 岸田昌浩, トレハロースナノ粒子を鋳型に用いたシリカナノカプセルの調製, 化学工学会第 81 年会, 2016 年 3 月 14 日, 関西大学(吹田市)
2. 村岡絵美, 松根英樹, 竹中壮, 岸田昌浩, 糖ナノ粒子を鋳型に用いた中空シリカナノ粒子の調製, 第 18 回化学工学会学生発表会(福岡大会), 2016 年 3 月 14 日, 福岡大学(福岡市)
3. 橋詰仁, 松根英樹, 竹中壮, 岸田昌浩, “Evaluation of through-pore size in silica wall covering catalysts by using adsorption behavior”, The 28th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2015), 済州島(韓国)2015 年 12 月 5 日
4. 永野研太, 松根英樹, 竹中壮, 岸田昌浩, 構造骨格にジスルフィド結合を持つ刺激応答性新規 DDS 担体の開発, 第 26 回九州地区若手ケミカエルンジニア討論会, 伊万里グランドホテル(伊万里市)2015 年 7 月 18 日
5. H. Matsune, K. Miyamoto, S. Takenaka, and M. Kishida, “Spherical Nanocapsule Consisting of Tetraphenyl-porphyrin Cobalt(II) and Silica Layer”, 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, バンコク(タイ)2014 年 9 月 10 日
6. 松根英樹, 楊朝, 竹中壮, 岸田昌浩, 薬物内包シリカカプセルの調製と機能化, 化学工学会第 79 年会, 岐阜大学(岐阜市)2014 年 3 月 20 日
7. 宮本幸太郎, 松根英樹, 竹中壮, 岸田昌浩, テトラフェニルポルフィリンコバ

ルト(II)錯体と有機低分子を包括したシリカナノ粒子の調製, 化学工学会第 79 年会, 岐阜大学

8. 松根英樹, 宮本幸太郎, 竹中壮, 岸田昌浩, “Silica Nanocapsules Entrapping Aggregates of Tetraphenyl-porphyrin Cobalt(II)”, 2013 Joint of Japan/Taiwan/Korea Chemical Engineering Conference & Kyushu Seminar, 崇城大学市民ホール(熊本市)2014 年 3 月 20 日

〔図書〕(計 4 件)

1. 松根英樹, 岸田昌浩, 「シランカップリング剤による無機粒子の表面修飾技術」, シランカップリング剤の使いこなしノウハウ集, 技術情報協会編, (2016) 査読無.
2. 松根英樹, 岸田昌浩, 「有機分子集合体ナノ粒子のシリカ被覆によるカプセル化」, マイクロ/ナノカプセルの調製, 徐放性制御と応用事例, 技術情報協会編, pp40-42 (2014) 査読無.
3. 松根英樹, 岸田昌浩, 「粒子の表面修飾」, 分散・塗布・乾燥の基礎と応用, 山口由岐夫監修, テクノシステム編, pp73-81(2014) 査読無.
4. 松根英樹, 岸田昌浩, 「中空粒子の作製, 構造制御」粉・粒体の構造制御, 表面処理とプロセス設計, ハンドリング技術, 技術情報協会編, pp38-45 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: ヒ素の酸化方法
発明者: 岸田昌浩, 竹中壮, 松根英樹, 浅野聡
権利者: 九州大学, 住友金属鉱山(株)
種類: 特許
番号: 特許願 2014 - 25141 号
出願年月日: 平成 26 年 2 月 13 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.chem-eng.kyushu-u.ac.jp/lab2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松根英樹 (MATSUNE, Hideki)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 10380586