SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

光捕集色素クラスターで機能化されたハイブリッドコア・シェルナノ粒子の開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 静岡大学 公開日: 2013-01-09 キーワード (Ja): 光捕集色素, ハイブリッド, コア・シェル, ナノ粒子 キーワード (En): 作成者: 高橋, 雅樹 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/6986

様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２４年５月２５日現在

機関番号：１３８０１
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2009～2011
課題番号：21550040
研究課題名（和文）光捕集色素クラスターで機能化されたハイブリッドコア・シェルナノ粒子の開発
研究課題名（英文）Development of hybrid core-shell nanoparticles functionalized with light-harvesting dye cluster
研究代表者
高橋　雅樹（TAKAHASHI　MASAKI）
静岡大学・工学部・准教授
研究者番号：30313935

研究成果の概要（和文）：光捕集機能を持つ色素分子と種々の金属ナノ粒子との複合化について検討を行った。金ナノ粒子との複合化については、従来型色素分子だけでなく新たに開発した類似形色素分子に加え多座配位子型色素分子についても同様に自発的な複合化が可能であることが明らかとなった。これらの自発的複合化について反応の詳細を調査した結果、複合ナノ粒子の構造は、中心に金ナノ粒子が存在し、その周囲を色素が取り囲む構造を有していることが証明された。色素分子と他の無機ナノ粒子との複合化については、白金と銀について適用可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Hybridization of various metal nanoparticles with light-harvesting dyes was investigated. In addition to the conventional dye molecule, newly designed dyes including a multivalent-type molecule could be applied to the protocol for the spontaneous hybridization. Detailed investigations on these chemical events clearly demonstrated that the hybrid nanoparticles should compose of the gold nanoparticles at the core surrounded by the dye-clustering shells. Furthermore, accumulated results concerning hybridization of the organic dyes with other inorganic materials demonstrated the applicability to platinum and silver nanoparticles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総　計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：有機光化学
科研費の分科・細目：基礎化学、有機化学 4602
キーワード：光捕集色素、ハイブリッド、コア・シェル、ナノ粒子

１．研究開始当初の背景
量子ドットを始めとした「光機能性ナノ粒子」は、量子サイズ発光特性やプラズモン光電場増強特性などから、光機能性材料としての幅広い応用への可能性が見いだされ、次世代における中心的役割を担う材料として注目を集めている。しかしながら、ナノ粒子には、凝集による機能劣化など重大な問題が存在するため、異なる二種の無機化学種が核(コア)と外殻(シェル)を構成する「コア・シェルナノ粒子」が開発されるに至った。この種のナノ粒子は、上記の問題点を解決できる

革新的材料であるが、可能となる化学種の組み合わせには多くの制約があるため、この設計による光機能の高度化には限界が存在する。この課題を解決する材料設計として、核に存在する無機ナノ粒子の外殻に有機化合物を被覆した有機・無機ハイブリッド化コア・シェルナノ粒子(ハイブリッドコア・シェルナノ粒子)構造が考えられる。この構造を「光機能性ナノ粒子」開発に応用することによって、無機核種と有機化合物との多様な機能的複合化が可能となり、光機能性の飛躍的な高度化が期待できる。しかし、この複合化に基づくナノ粒子開発は未開拓同然であり、現状における実施例はごく少数のままである。上述の通り、「ハイブリッドコア・シェルナノ粒子」に関する開発手法の欠落は、「光機能性ナノ粒子」を実用的デバイスとして展開する上での隘路となっていた。研究開始当初において、我々は、光捕集色素が形成する「逆ミセル集合体」の内部で金ナノ粒子形成反応が進行し、その結果、光捕集色素クラスターが金ナノ粒子を内包した「ハイブリッドコア・シェルナノ粒子」への複合化が可能であることを見いだしていた。この成果は、これまで困難であった「光機能性ハイブリッドコア・シェルナノ粒子」開発を加速させるものであり、上記隘路を克服するブレークスルーになると考えた。

２．研究の目的

当該申請研究では、光捕集色素クラスターで機能化されたハイブリッドコア・シェルナノ粒子を開発するとともに、そこに創出される新奇な光機能特性を解明することを目的とし研究を行った。

３．研究の方法

初めに、金ナノ粒子との複合化に成功した「ハイブリッドコア・シェルナノ粒子」合成の従来法について、他の「無機ナノ粒子核」への適用が可能か検討を試みた。なお、この際の「無機ナノ粒子核」には、銀や酸化チタンナノ粒子を想定し、それらの原料となる硝酸銀やチタンイソプロポキシドと界面活性色素分子との複合化を試みた。次に、複数の配位サイトを有し無機原料成分との配位能を高めた「多座配位子型界面活性剤分子」を新たに開発し、これを利用したナノ粒子への複合化を試みた。界面活性剤分子の合成は、従来法を拡張することにより実施し、これと四塩化金酸との複合化により金ナノ粒子の複合化が従来と同様自発的に進行するか試みた。なお、この複合化サンプルの微視的観察において、原子間力顕微鏡を利用した。最後に、光学分割によって調製した 2-エチルヘキシルブロミドを界面活性剤分子の構造中に組み込み、さらに無機核との複合化を施したキラルハイブリッドコア・シェルナノ粒子の開発を検討した。光学活性な 2-エチルヘキシルブロミドを組み込む分子構造には、金ナノ粒子との複合化に用いたものと同じものを適用し、これによって合成した界面活性剤分子と四塩化金酸との複合化を検討した。

４．研究成果

初めに、芳香環をモチーフとして合成した色素分子と四塩化金酸との複合化による自発的金ナノ粒子形成反応の詳細について検討を行った。この複合化反応における色素分子の初期濃度が金ナノ粒子形成に及ぼす効果について検討したところ、金ナノ粒子形成が進行するための閾値があることが吸収スペクトル測定により判明した（図 1)。この閾値は両親媒性化した色素分子が逆ミセル集合体を形成するための臨界ミセル濃度であると考えられることから、自発的金ナノ粒子形成には逆ミセル集合体の構築が必須であることが明らかとなった。

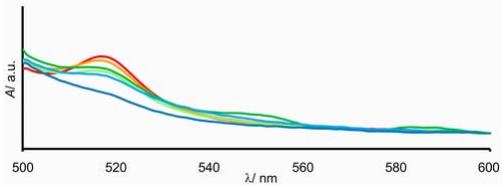

図 1. 様々な濃度の色素分子を用いた際の複合化サンプルの吸収スペクトル

次に、反応系に添加する水および四塩化金酸の効果について調査を行った。逆ミセル集合体は色素分子固有の粒径および内部空間を有することが明らかになっているうえ、本実験において、これらの添加量は形成する金ナノ粒子の粒径の大小に影響を与えないことが吸収スペクトル測定（図 2）により明らかとなったことから、自発的金ナノ粒子形成が逆ミセル集合体の内部空間において進行することが裏付けられた。

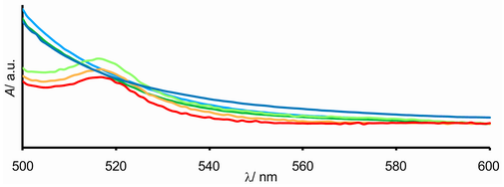

図 2. 様々な添加量の水を用いた複合化サンプルの吸収スペクトル

上記の結果に基づき、多座配位子型界面活性分子を含む色素分子類縁体と四塩化金酸との複合化について検討を行った（図 3)。その結果、多くの反応系において自発的金ナノ粒子形成反応の進行が確認された。これより、この複合化反応によるハイブリッドコア・シェルナノ粒子合成の一般性が示された。

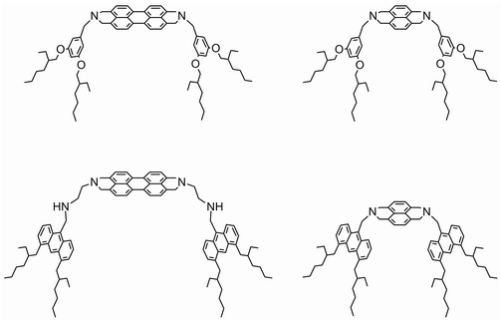

図 3. 複合化に用いた色素分子の構造

次に、これまでに開発した「ハイブリッドコア・シェルナノ粒子」の光機能特性の評価について検討を行った。この複合ナノ粒子は、極性の低いトルエン溶液状態にて一週間以上におよぶ長時間においても安定に存在することが明らかとなった。一方で、この複合ナノ粒子の表面を覆っている色素は、塩基との作用により脱プロトン化を受け、金ナノ粒子から解離することが様々な混合比率にて調製した複合化サンプルの吸収および発光スペクトルより判明した（図 4)。トルエン溶液中における複合ナノ粒子の分光測定では、色素由来の蛍光発光はほぼ完全に消光された。この観測結果は、色素が金ナノ粒子の表面に近接していることを反映したものと当初予測していたが、実際に、色素が遊離できる極性溶液中において複合ナノ粒子の分光測定を行ったところ、色素由来の蛍光発光が明確に出現したことからも、上述の構造モデルが裏付けられた。これにより、複合ナノ粒子の構造は、中心に金ナノ粒子が存在し、その周囲を色素が取り囲む構造を有していることが改めて証明された。

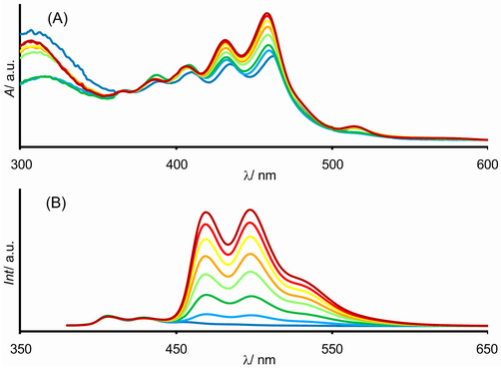

図 4. 様々な混合比率にて調製した複合化サンプルのトルエン/エタノール溶液の(A)吸収スペクトルと(B)蛍光発光スペクトル

これらの複合ナノ粒子は、表面に存在する色素由来の脂溶性によりポリスチレン中に均質に分散可能であり、このようにフィルム化したサンプルは、溶液状態における複合ナノ粒子に類似した光学的物性を与えることが確認された（図 5)。

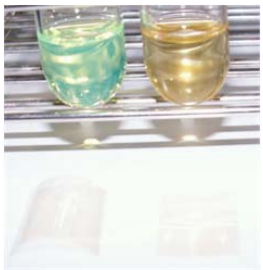

図 5. 界面活性剤分と複合ナノ粒子のトルエン溶液（上）と複合ナノ粒子のポリスチレンフィルム（下）

また、これまでの複合化に利用してきた単座型色素界面活性分子だけでなく、新たに開発した多座配位子型界面活性分子においても四塩化金酸との複合化反応は進行し比較的粒径の大きな複合ナノ粒子が生成することが、原子間力顕微鏡を利用した微視的観察により判明した（図 6)。この結果、色素分子構造の設計により複合ナノ粒子の粒径を制御できる可能性が示唆された。

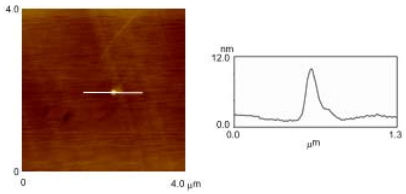

図 6. 多座配位子型界面活性分子を用いた複合ナノ粒子の原子間力顕微鏡観測結果

次に、様々な無機核で複合化した「ハイブリッドコア・シェルナノ粒子」の合成とそれらの光機能特性評価を中心に検討を行った。これを行うに当たり、従来用いてきた色素分子に対し、ヘキサクロロ白金酸を作用させ複合化を試みた。その結果、四塩化金酸を用いた場合と同様に、この場合においても自発的還元反応が進行し、対応する色素・白金複合ナノ粒子が生成することが明らかとなった。色素逆ミセル内部での白金ナノ粒子の生成は、吸収スペクトルにおいて特徴的な吸収帯が観測されたこと、さらに、蛍光発光スペクトルにおいて色素由来の蛍光発光がほぼ完全に消光されたことから確認された（図 7)。

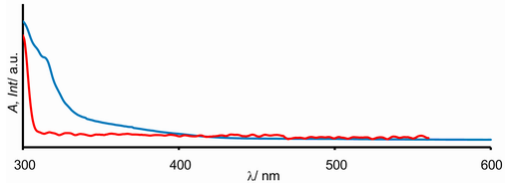

図 7. 色素・白金複合ナノ粒子(青)吸収スペクトルと(赤)蛍光発光スペクトル

次に、色素分子と酸化チタンナノ粒子との複合化を検討した。色素分子のトルエン溶液に対しチタンイソプロポキシドを添加し、水

を作用させ色素逆ミセル内部での酸化チタンナノ粒子形成を試みた。この溶液を分光学的に分析した結果、色素と酸化チタンナノ粒子との複合化が円滑に起こらなかったことが吸収スペクトル測定より判明した（図 8)。

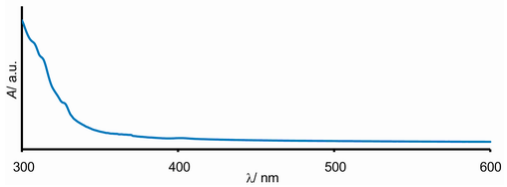

図 8. 色素と酸化チタンを複合化させたサンプル溶液の吸収スペクトル

次に、色素分子と銀ナノ粒子との複合化について検討を行った。色素と硝酸銀との混合液に対し水素化ホウ素ナトリウムを添加したところ、銀ナノ粒子の形成反応が進行することが吸収および発光スペクトル測定により明らかとなった（図 9)。しかしながら、この複合化サンプルを分光学的に分析した結果、この反応で生成した「ハイブリッドコア・シェルナノ粒子」は時間の進行に伴い会合形成を起こすため、長期間の保存が困難であることが判明した。

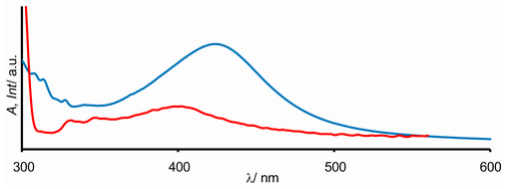

図 9. 色素と酸化チタンを複合化させたサンプル溶液の吸収スペクトル

最後に、光学分割により調製した光学活性化合物をよりキラル色素分子を合成し、これと四塩化金酸との複合化について検討したところ、アキラルな色素と同様に複合化が進行し、対応する「ハイブリッドコア・シェルナノ粒子」が生成可能であることが明らかとなった。

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 11 件）

(1) Sengoku, T.; Murata, Y.; Mitamura, H.; Takahashi, M.; Yoda, H. “Synthesis of novel mucic acid 1,4-lactone methyl ester 3-*O*-ferulate related to an extractive component isolated from the peels of *Citrus sudachi*”, Tetrahedron Letters, 53 巻, 435-437, (2012), 査読有.

(2) Takahashi, M.; Yamamoto, A.; Inuzuka, T.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Synthesis of lipophilic bisanthracene fluorophores: versatile building blocks toward the synthesis of new light-harvesting dendrimers”, Tetrahedron, 67 巻, 9484-9490, (2011), 査読有.

(3) Sengoku, T.; Hamamatsu, T.; Inuzuka, T.; Takahashi, M.; Yoda, H. “New synthetic methodology toward macrolides/macrolactams via palladium-catalyzed carbon-heteroatom bond-forming reactions”, Synlett, 2011 巻, 1766-1768, (2011), 査読有.

(4) Takahashi, M.; Ohno, S.; Fujita, N.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Spontaneous formation of dye-functionalized gold nanoparticles using reverse micellar systems”, Journal of Colloid and Interface Science, 356 巻, 536-542, (2011), 査読有.

(5) Wierzejska, J.; Ohshima, M.; Inuzuka, T.; Sengoku, T.; Takahashi, M.; Yoda, H. “Total synthesis and absolute stereochemistry of (+)-batzellaside B and its C8-epimer, a new class of piperidine alkaloids from the sponge Batzella sp.”, Tetrahedron Letters, 52 巻, 1173-1175, (2011), 査読有.

(6) Sengoku, T.; Wierzejska, J.; Takahashi, M.; Yoda, H. “First stereoselective synthesis of penicillenol A1 via novel *O*- to *C*-acyl rearrangement of O-acyltetramic acid”, Synlett, 2010 巻, 2944-2946, (2010), 査読有.

(7) Takahashi, M.; Suzuki, T.; Wierzejska, J.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Stereoselective synthesis of amphiasterin B4: assignment of absolute configuration”, Tetrahedron Letters, 51 巻, 6767-6768, (2010), 査読有.

(8) Takahashi, M.; Atsumi, J.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Synthesis of β-Amino-functionalized α-exo-Methylene–γ-butyrolactones via a β-Lactam Synthon Strategy”, Synthesis, 42 巻, 3282-3288, (2010), 査読有.

(9) Takahashi, M.; Ohno, S.; Fujita, N.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Reverse Micellar Synthesis of Dye/gold Hybrid Nanocomposites”, Chemistry Letters, 39 巻, 504-505, (2010), 査読有.

(10) Suzuki, T.; Atsumi, J.; Sengoku, T.; Takahashi, M.; Yoda, H. “Indium-catalyzed Enantioselective Allylation of Aldehydes with β-Carbonyl Allylstannanes: an Efficient Synthetic Method for Chiral α-Methylene-γ-lactones”, Journal of Organometallic Chemistry, 65 巻, 128-136, (2010), 査読有.

(11) Sengoku, T.; Sato, Y.; Takahashi, M.; Yoda, H. “Total Synthesis of the Proposed Structures of Hyacinthacines C2, C3, and

Their C5-Epimers", Tetrahedron Letters, 50 巻, 4937-4940, (2009), 査読有.

〔学会発表〕（計 24 件）

(1) 高橋雅樹、釼持和洋、仙石哲也、依田秀実、疎水性アントラセンを配した三重項増感ルテニウム錯体の開発、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日、慶応大学（横浜市）

(2) 高橋雅樹、牧野有都、Jolanta Wierzejska、元越真一、仙石哲也、依田秀実、L-ピログルタミン酸を用いた (+)-batzellaside B の新規効率的合成法の開発、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日、慶応大学（横浜市）

(3) 高橋雅樹、沼田祐紀、釼持和洋、仙石哲也、依田秀実、アントラセンとペリレンとローダミンで構築したマルチクロモフォアデンドリマー分子の光捕集機能特性評価、第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011 年 11 月 6 日、信州大学（長野市）

(4) 高橋雅樹、元越真一、Jolanta Wierzejska、仙石哲也、依田秀実、ピペリジンアルカロイド batzellaside B の効率的合成法の開発、第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011 年 11 月 6 日、信州大学（長野市）

(5) 高橋雅樹、河越智仁、仙石哲也、依田秀実、パーフルオロ炭素鎖を置換したルテニウム錯体の合成と分光特性、2011 年光化学討論会、2011 年 9 月 8 日、宮崎市河畔コンベンションエリア（宮崎市）

(6) 高橋雅樹、山本彩人、沼田祐紀、仙石哲也、依田秀実、ローダミンをコアに持つマルチクロモフォアデンドリマーのカスケード型光捕集特性、2011 年光化学討論会、2011 年 9 月 6 日、宮崎市河畔コンベンションエリア（宮崎市）

(7) 高橋雅樹、河越智仁、犬塚俊康、仙石哲也、依田秀実、パーフルオロ炭素鎖で置換したフェナントロリン配位子の合成と塩化ルテニウム (III) との錯形成、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 28 日、神奈川大学（横浜市）

(8) 高橋雅樹、山本彩人、秋葉隼輝、沼田祐紀、犬塚俊康、仙石哲也、依田秀実、ローダミンをコアに持つマルチクロモフォアデンドリマーの開発と光エネルギー移動特性の評価、日本化学会第91春季年会、2011 年 3 月 27 日、神奈川大学（横浜市）

(9) 高橋雅樹、秋葉隼人、仙石哲也、依田秀実、ペリレンとローダミンを骨格に組み込んだ光捕集モデル分子の開発と光物性評価、第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010 年 11 月 7 日、豊橋技術科学大学(豊橋市)

(10) 高橋雅樹、河越智仁、仙石哲也、依田秀実、パーフルオロ炭素鎖を置換したルテニウム錯体の開発、第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010 年 11 月 7 日、豊橋技術科学大学(豊橋市)

(11) 高橋雅樹、山本彩人、仙石哲也、依田秀実、カスケード型光捕集機能を有するマルチクロモフォアデンドリマーの合成と物性評価、第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010 年 11 月 7 日、豊橋技術科学大学(豊橋市)

(12) 高橋雅樹、元越真一、仙石哲也、依田秀実、新規なピロリジジンアルカロイド Hyacinthacine C4 の合成研究、第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010 年 11 月 7 日、豊橋技術科学大学(豊橋市)

(13) 高橋雅樹、山本彩人、仙石哲也、依田秀実、ローダミンをコアに持つマルチクロモフォアデンドリマーの開発、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、北海道大学(札幌市)

(14) 高橋雅樹、大野修平、仙石哲也、依田秀実、逆ミセル法を利用した色素－金属複合ナノ粒子の開発、第59回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、北海道大学(札幌市)

(15) 高橋雅樹、山本彩人、仙石哲也、依田秀実、ローダミンをコアに持つマルチクロモフォアデンドリマーの合成と光機能性評価、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 10 日、千葉大学(千葉市)

(16) 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複合ナノ粒子の合成、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 8 日、千葉大学(千葉市)

(17) 高橋雅樹、鈴木源樹、大嶋麻奈未、仙石哲也、依田秀実、抗菌活性を有する新規なピペリジンアルカロイド (+)-batzellaside B の合成研究、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学(東大阪市)

(18) 高橋雅樹、元越真一、渥美純一、仙石哲也、依田秀実、α-アルキリデンカルボニル化合物類の新構築法の開発と応用、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学(東大阪市)

(19) 高橋雅樹、山本彩人、仙石哲也、依田秀実、カスケード型光捕集機能を有するマルチクロモフォアデンドリマーの開発、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学(東大阪市)

(20) 高橋雅樹、大野修平、仙石哲也、依田秀実、逆ミセル系を利用した色素－金ナノ粒子複合体の自発的形成、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学(東大阪市)

(21) 高橋雅樹、仙石哲也、依田秀実、Synthesis

of dye/gold hybrid nanoparticles within reverse micellar systems、Pusan National University-Shizuoka University Joint Symposium and Graduate Students Forum for Promotion of the DDP、2010 年 2 月 5 日、浜松名鉄ホテル(浜松市)

(22) 高橋雅樹、大野修平、仙石哲也、依田秀実、逆ミセル空間を利用した色素－金ナノ粒子複合体の合成、第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009 年 11 月 8 日、岐阜大学(岐阜市)

(23) 高橋雅樹、大野修平、仙石哲也、依田秀実、色素逆ミセル空間における金ナノ粒子形成機構の検討、2009 年光化学討論会、2009 年 9 月 17 日、桐生市市民文化会館(桐生市)

(24) 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)

〔図書〕（計 1 件）

(1) Yoda, H.; Takahashi, M.; Sengoku, T., “Chaper 2: Azetidine and its Derivatives”, In “Heterocycles in Natural Product Synthesis”, Ed. Majumdar, K. C.; Chattopadhyay, S. K., pp.41-61, (2011).

〔その他〕

ホームページ等

http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tchyoda/

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・准教授

研究者番号：30313935

(2)研究分担者

依田　秀実（YODA HIDEMI）

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20201072

(3)研究分担者

仙石　哲也（SENGOKU TETSUYA）

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：70451680

(4)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