

色素集積型有機-無機ハイブリッド光機能性ナノデバイスの創製

Creation of Organic-Inorganic Hybrid Photofunctional Nanodevices Based on Self-Assembly of Chlorophylls

研究代表者 近畿大学理工学部理学科化学コース 講師 佐賀 佳央
Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Kinki University, Associate Professor, Yoshitaka SAGA

和文アブストラクト

高効率の光エネルギー変換や光情報処理を行う機能性ナノ材料の創製は、快適な持続可能型社会を形成するうえでの今世紀の大きな課題である。そこで本研究では、天然における優れた素子である光合成を手本とした次世代型の光機能性ナノデバイスの創製を目指す。クロロフィル色素（葉緑素）の自己組織化によって光機能性部位を構築し、無機物質（ケイ素やチタン）と複合化することで、デバイスとして実用可能な機能性と安定性を発現させる。本研究の光機能性ナノデバイスは、次世代型の高効率色素増感太陽電池や省エネルギー型光情報処理ナノデバイスとして応用する。また高い機能性に加えて、クロロフィル自己集合体の生分解性・リサイクル可能といった利点を生かした「環境にやさしい」という付加価値を有するデバイスを構築する。

Abstract

Photofunctional nanomaterials such as high-performance light-energy conversion devices and optical computers are important to construct comfortable and sustainable society. In this study, I construct novel photofunctional nanodevices mimicking photosynthetic systems that are excellent natural photoactive devices. In the present nanodevices, photofunctional parts consist of self-assembly of chlorophylls and hybridization with inorganic compounds provides unique functions and stability, which are appropriate for practical use. The present photofunctional nanodevices will be developed to high-performance dye-sensitized solar cells and energy saving nanoscale devices for optical computers. In addition to high-performance, the chlorophyll self-assembly will provide a value-added such as green sustainable devices due to their biodegradable and recycling properties.

1. 研究目的

光合成は太陽光エネルギーを効率良く化学エネルギーに変換する優れたシステムである。この、光機能性分子がナノメートルオーダーで精密に配置されている光合成超分子システムの構築原理は、高度光機能性デバイスを構築するうえで、良い設計指針を与えうると考えられる。そこで本研究では、緑色光合成細菌の集光アンテナ組織である「クロロゾーム」の色素集積体の超分子構造を基盤とした、新規な有機-無機ハイブリッド型光機能性ナノデバイスを創製することを目的とした。

「クロロゾーム」においては、集光色素であるバクテリオクロロフィル (BChl) の自己会合体が脂質一分子膜で囲まれた、ナノメートルオーダーの光機能性粒子である (図 1)。他の光合

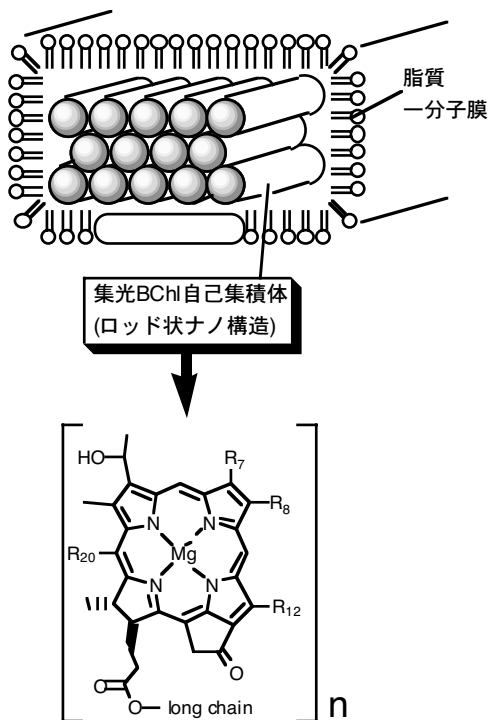


図 1 緑色光合成細菌の集光アンテナ・クロロゾームの模式図.

成器官とは異なり、クロロゾームにおける BChl の自己組織化にはタンパク質が関与せず、色素のみの相互作用でナノ構造体を形成している。したがって、その構築原理は比較的単純であり、人工的に模倣しやすい系であるといえる。

そこで本研究では、クロロゾームを模倣した BChl モデル色素の自己集積体を光機能単位とし、その周りをゾル-ゲル法によって無機材料 (シロキサンネットワーク: $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) で被覆した新規なナノカプセルを調製する (図 2)。これまでクロロゾームを模倣したモデルとして BChl やそのモデル色素を脂質や界面活性剤で包んだミセルが調製されてきたが、これらのミセル粒子は不安定であり溶液から取り出すことが困難なため、機能性材料としての展開は不可能だった。本研究の有機-無機ハイブリッド型ナノカプセルは、これらの問題を克服するとともに、光合成超分子システムに立脚した有機-無機複合ナノ材料となりえる。また、高効率光エネルギー変換デバイスや光情報処理ナノ

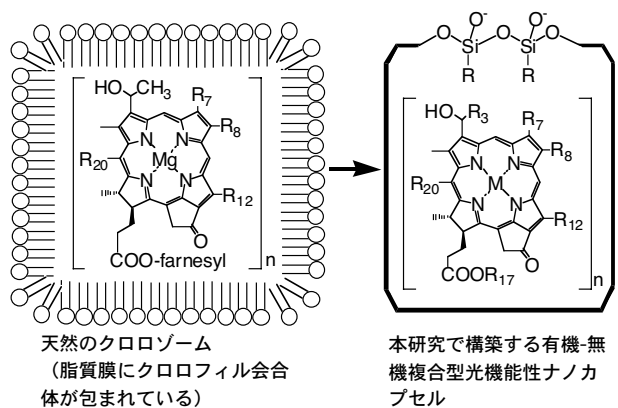


図 2 本研究で構築する色素集積型有機-無機ハイブリッド光機能性ナノカプセルの模式図

デバイスへの展開を目指した、色素集積型ナノカプセルの基板上への集積化や固定化に関する研究を行った。

2. 研究経過

まず光機能性部位の構成成分となる各種クロロフィル誘導体を開発するため、複数の光合成生物から抽出し必要に応じて有機化学的に改変することで側鎖や中心金属が異なる自己会合性クロロフィル誘導体を調製した(図3)。これらの調製したクロロフィル分子をオクタデシルトリエトキシシラン、テトラエトキシシランと共存させ、調製条件を最適化することで、有機-無機複合型のクロロフィル色素自己会合体を構築することに成功した。可視吸収、円二色性、動的散乱などの測定結果から、天然のクロロゾームに類似した色素集積型超分子が形成していることがわかった。また、構築した色素集積型超分子は脱会合を促進する界面活性剤やクロロフィル分子の中心金属の脱

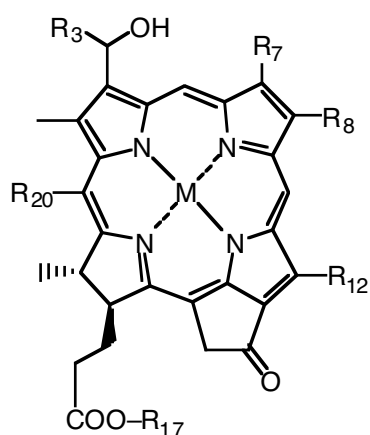


図3 自己会合性クロロフィル誘導体の分子構造。M=Mg or Zn, R₃=H or CH₃, R₇=CH₃ or CHO, R₁₇=CH₃ or farnesyl, R₂₀=H or CH₃.

金属化を促進する酸に対して著しく安定化していることが明らかとなり、シロキサンネットワークの形成が光機能性部位となるクロロゾーム型色素集積体の安定化に大きく寄与することが示された。

あわせて、クロロフィル分子内にシロキサンネットワークを形成しうるトリエトキシシリル基を有する自己会合性亜鉛クロロフィル誘導体を新規に合成し、その自己会合挙動を調べた。

続いて、クロロゾーム型色素集積体で捕集した光エネルギーを伝達するシステムを構築するために、クロロゾーム型色素集積体からの励起エネルギーの受容体となりえるバクテリオクロロフィル誘導体を調製した。これを亜鉛クロロフィル色素集積体とともに用いたところ、ナノカプセルでの励起エネルギー移動を観測することに成功した。そのエネルギー移動効率は33%と見積もられ、天然クロロゾームに比べて低い値となった。

また、調製した色素集積型光機能性ナノカプセルの基板への固定化を行い、各種顕微鏡で観察した。カチオン性ポリマーであるポリアリルアミンを用いて、表面がアニオン性の色素集積型ナノカプセルを高密度で固定化することにも成功し、その状態や表面密度を原子間力顕微鏡や共焦点レーザー蛍光顕微鏡で観測することに成功した。カチオン性ポリマーとしてポリリジンを用いたときはナノカプセルの固定化量が少なくなり、カチオン性ポリマーの選択によるナノカプセルの基板上での表面密度の制御が可能であることが示唆された。また、交互積層法による色素

集積型ナノカプセルの基板への多層集積化にも成功した。さらに、固定化条件を検討することでナノカプセルを分散させて固定化し、共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いた単一ナノカプセルの可視化と蛍光スペクトル測定に成功した。

3. 研究成果

緑色光合成細菌の集光アンテナ超分子・クロロゾームを模倣した色素集積型有機-無機ハイブリッドナノカプセルを構築する方法論を確立し、分子構造の異なるクロロフィル色素分子を用いることで分光特性の異なるナノカプセルを構築した。また、ナノカプセルにおけるクロロゾーム型色素集積超分子で捕集した光エネルギーの伝達システムを構築した。さらに、色素集積型ナノカプセルの基板上への固定化・集積化と可視化を行うことができた。

4. 今後の課題と発展

基礎的な面としては、本研究で作製した色素会体内包ナノカプセルを用いた緑色光合成細菌アンテナの超分子構造と機能解明を行う。具体的には、従来のモデル超分子には適用が困難だった測定法による構造・機能解析が挙げられる。応用的な面としては、高効率光エネルギー変換デバイス構築やナノテクノロジーへの展開をはかる。具体的には、本研究で作製した色素会体内包ナノカプセルのさらなる高密度集積化や量子ドットの固定化をさらに進めその物性を解析することで、光機能性デバイスへの応用を目指す。

5. 発表論文リスト

Y. Saga, S. Akai, T. Miyatake, H. Tamiaki
Excitation Energy Transfer from Self-Aggregates of Zinc Chlorins to a Bacteriochlorin in a Silicate Nanocapsule
Chemistry Letters **33**, 544–545(2004).

Y. Saga, S. Akai, T. Miyatake, H. Tamiaki
Self-Assembly of Natural Light-Harvesting Bacteriochlorophylls of Green Sulfur Photosynthetic Bacteria in Silicate Capsules as Stable Models of Chlorosomes
Bioconjugate Chemistry **17**, 988–994 (2006).

Y. Saga, H. Kida, Y. Nishikawa, H. Tamiaki
Chlorosomal Self-Aggregation of Zinc Chlorophyll Derivatives in the Presence of Cationic Surfactant Cetyltrimethylammonium Bromide and Organosilanes in Aqueous Phase
The Proceedings of the 14th International Congress on Photosynthesis, in press.

Y. Saga, H. Tamiaki
Photofunctional Nanodevices Mimicking Light-Harvesting Complexes of Green Photosynthetic Bacteria
Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, in press.

佐賀佳央

光合成アンテナの単一超分子レベルでの解析 –緑色光合成細菌の膜外アンテナとモデル超分子
化学と工業 **58**, 129–132 (2005).