

ナノテクで実現する「分子の缶詰」

機能性有機分子を安定化し産業用材料としての応用へ

機能性有機材料の実用化では、耐久性の向上が常に重要である。例えば、 β カロテンなどのカロテノイド色素は、超高速光応答性・三次光学非線形特性をもつ機能性色素であるが、酸化や異性化などにより光劣化しやすいため、実用化されていなかった。この研究では、カーボンナノチューブの内部に β カロテンを内包させることで、光劣化を劇的に抑制することに成功した。

An effective stabilizing methods for organic molecules is a bottleneck preventing their industrial application. For example, β -carotene has the following remarkable features; ultrafast optical response, third-order optical nonlinearity, and so on. However, it has not been used as photonic-devices because it easily degrades by oxidation and isomerization. We have succeeded to encapsulate β -carotene inside of single wall carbon nanotubes. The stability of β -carotene is highly improved by the encapsulation.

有機材料は耐久性の向上が重要

有機材料は有機ELディスプレイなど様々な分野での応用が期待されている。しかし、特殊な機能をもつ有機分子は、無機材料に比べて一般的に劣化しやすく、実用化においては耐久性の向上が常に重要となる。例えば、ニンジンに含まれる色素としてなじみ深い β カロテンなどのカロテノイド色素分子は、超高速光応答性・三次光学非線形性をもち、光合成においては光保護・光捕集作用を担い、さまざまな潜在的な応用ができる機能性分子である。しかし、酸化やシストランス異性化によって劣化しやすいため、工業的な利用はされてこなかった。

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)が、フラーレン(C₆₀)や有機分子を内包できることはよく知られている。

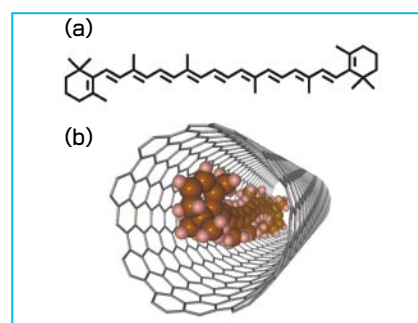


図1 (a) β カロテンの化学構造、(b) β カロテンが直径約1.4nmのSWCNTに内包されている構造予想図

SWCNTに内包された分子は、単体の状態と比較して安定化されていることが指摘されていた。

β カロテンを内包したSWCNT

この研究では、カロテノイド色素(特に β カロテン)という大きな直鎖 π 共役分子(直鎖方向に約3nm、図

柳 和宏 やなぎ かずひろ

k-yanagi@aist.go.jp

ナノテクノロジー研究部門
自己組織エレクトロニクスグループ
(つくばセンター)

博士課程においては一次元 π 共役分子や光合成色素蛋白複合体に関する研究を行ってきた。2005年4月入所後、カーボンナノチューブに関連した研究に従事している。ナノチューブ内部の空間を利用した新たな構造体の創製とその機能の検証を、有機合成・非線形分光測定技術などを用いて行い、カーボンナノチューブの新しい利用法を提案していきたいと考えている。

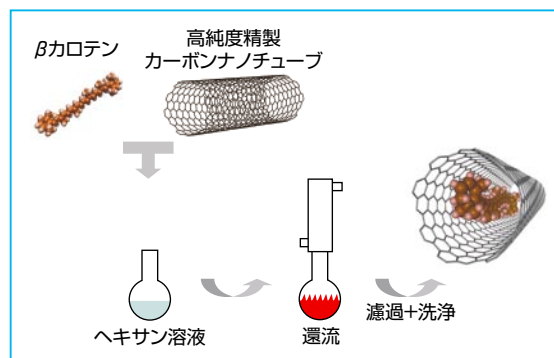


図2 β カロテンをSWCNTに内包させる手順

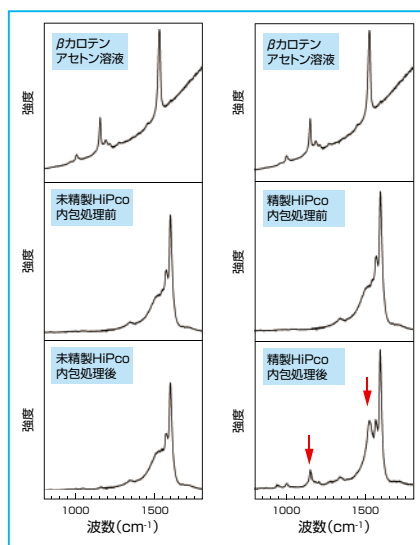


図3 HiPco チューブのラマンスペクトル
末端が閉じている未精製の HiPco チューブの場合は、内包処理後もβカロテンの信号は検出できない。しかし、末端を空けた精製 HiPco の場合は、内包処理を行うと、赤い矢印で示されたβカロテン由来の信号が明確に観測された。

1a) をSWCNTに内包させることを試みた(図1bは、βカロテンを内包したSWCNTの構造予想図)。研究に用いたSWCNTは、市販のHiPcoチューブ(Carbon Nanotechnologies Inc.)と、われわれがレーザー蒸発法を用いて作製したSWCNTを用いた。βカロテンのヘキサン飽和溶液中に、空気中での加熱とHClエッチングによって末端を除去したSWCNTを入れて10時間加熱還流(約70℃)する(図2)。入れる直前に約300度で20分間空気中で加熱し、内部の水分子などを取り除くことが重要である。還流後、THF(テトラヒドロフラン)溶液で超音波洗浄・濾過を繰り返し、外側に付着しているβカロテンを除去した。

チューブの末端が閉じている未処理のHiPcoチューブでは、内包作業後のラマンスペクトルにカロテンの信号が検出されないのに対し、末端を除去したHiPcoチューブの場合では、カロテン由来の信号を明確に検出できた(図3)。高純度に精製して末端を除去した



図4 (左)はSWCNTを分散した溶液、(右)はβカロテン内包SWCNTを分散した溶液。内包されているβカロテンの存在によってほかに赤みを帯びていることが分かる。

レーザー蒸発法によるSWCNTに、内包化作業を行った場合には、約30%の充填率でβカロテンを内包していることが吸収スペクトルから分かった(図4がその写真)。

粉末X線回折測定・発光特性によっても、βカロテンがSWCNTに内包されていることを確認している。βカロテンのDMF(ジメチルホルムアミド)溶液と、βカロテンを内包したSWCNTがDMF中に分散した試料に

紫外光(365nm、90W)を30分間照射すると、βカロテン単体の場合はβカロテンに特有の吸収バンドが消滅しているのに対し、SWCNTに内包されている場合はほとんど変化がなかった(図5)。βカロテンを取り囲むSWCNTの壁が、ラジカル種からの攻撃やシストランス異性化を阻害することによりβカロテンの光劣化を抑制したものと考えられる。また内包することで、βカロテンの熱的安定性も改善された。

今後の展開

ナノチューブに内包させることで、機能性有機分子の光・熱に対する耐久性を飛躍的に向上させることができる。食品の長期保存法として缶詰があるが、分子を内包するSWCNTは、分子版の缶詰ともいえるだろう。今後は、分子内包SWCNTの機能の検証を進めると同時に、産業で利用できる分子内包SWCNTの開発をめざしたい。

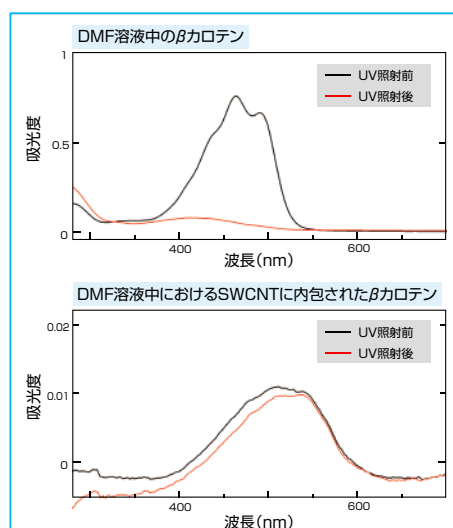


図5 紫外光照射による吸収スペクトルの変化
(上)はβカロテン単独：紫外光照射によりβカロテンに由来する吸収帯はほとんど消えてしまった。
(下)はSWCNTに内包されたβカロテン：ほとんど変化しない。

関連情報：

- 共同研究者：宮田耕充、片浦弘道 (ナノテクノロジー研究部門)
- K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura: Adv. Mater. 18, p.437-441 (2006)
- 特願 2005-277146 「カロテノイド構造体」(柳和宏、榊原陽一、片浦弘道)