

## 研究課題別評価書

## 1. 研究課題名

新規分離・分析場としてのナノチャンネル集合体

## 2. 氏名

山口 央

## 3. 研究のねらい

物質の空間的・時間的な分離・分析手法は、複数の化学物質の網羅的分析手段として必須といえる。研究者はこれまでに、ナノチャンネル集合体作製に関する革新的技術を世界に先駆けて開発し、精密分子ふるい能を有する分離・分析場として有効であることを実証してきた。本研究では、ナノチャンネル集合体作成技術を基軸に分離・分析場としてのナノチャンネルの特異性を解明すると共に、ナノチャンネルの特異性を利用した物質の空間的・時間的分離手法の開発を目指した。特に、サイズの異なる一連のナノチャンネル集合体作製手法と機能化手法の確立、ナノチャンネル内部の特異な物理物性の解明を図り、ナノチャンネル内部での物質移動を利用した分離・分析手法の設計と構築を重点的に推進した。

## 4. 研究成果

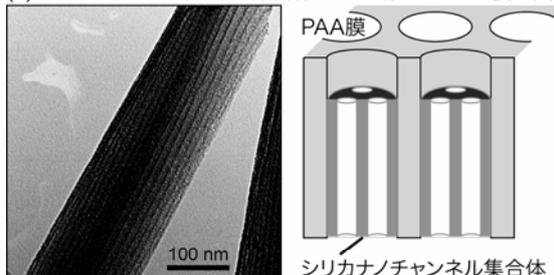
## (1) ナノチャンネル集合体作成技術の確立

ナノチャンネル集合体は、陽極酸化アルミナ(PAA)膜の円柱状マクロ細孔内にシリカー界面活性剤ナノ複合体を形成することで得られる。ナノチャンネル内部における物質移動過程は、チャンネル径と形状に大きく依存することが予想されるため、サイズの異なる一連の界面活性剤を用いたナノチャンネル集合体作成条件について精査した。その結果、表1に示すように直径3~12 nm

表1 各種界面活性剤を用いて作製したNAMのメソ細孔構造

	界面活性剤						
	Brij76	CTAB	Brij56	Brij78	Brij98	P123	F127
細孔径 / nm	3.0	3.4	3.8	4.6	5.1	8	12
細孔構造	1D	3D	3D	3D	3D	1D or 3D	3D

(a) 1Dシリカナノチャンネル集合体のTEM像とNAMの模式図



(b) 3Dシリカナノチャンネル集合体のTEM像とNAMの模式図

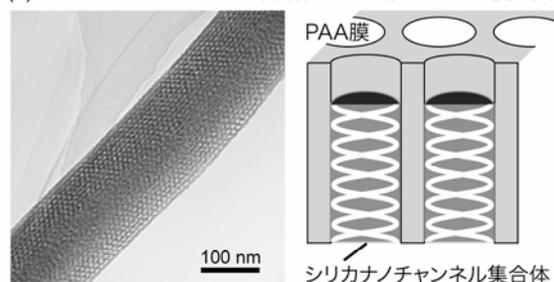


図1 P123を用いて作製したNAM

の範囲で直径が異なるシリカナノチャンネル集合体の作製が可能となった。また、トリブロックコポリマーであるP123 界面活性剤を用いた系では、一次元(1D)配向した 1Dナノチャンネル構造、螺旋あるいはcubic構造の 3Dナノチャンネル構造の作り分けが可能となった(Adv. Mater., 2008)。図 1 にP123 を用いてシリカナノチャンネル集合体を形成させたPAA膜(以降NAMと呼称)の模式図を示す。さらに、シランカップリングの鑄型交換修飾法を用いたナノチャンネル内部の機能化が可能であることを確認した(Anal. Sci., 2006)。このように、一連のサイズと構造を有するNAMの作成条件を確立した。

(2)ナノチャンネル内部の物性評価

ナノチャンネル内部に閉じこめられた分子の物性(極性、粘性、分子運動性など)は、バルクと異なることが知られている。これら諸物性の定性的かつ定量的な評価は、ナノチャンネル内部における物質移動を利用した物質分離の設計・開発において必要不可欠である。本研究では、時間分解蛍光(TRF)分光法による分子運動性の定性評価、膜透過実験による物質拡散の定量評価を行い、ナノチャンネル内部における物質拡散過程の分子論的な解明を行った。

TRF 分光法による物性評価(JPCB, 2006)では、CTAB が充填された直径 3.4 nm のシリカナノチャンネル内部に種々の蛍光プローブ分子(クマリン色素)を導入し、クマリン色素の蛍光ダイナミクストースhift(DSS)解析を行った。その結果、いずれのプローブ分子においても DSS 寿命がバルク溶液中に比べて3桁程度大きく、シリカナノチャンネル内部の分子運動性がバルク溶液中に比べて極端に低下することを確認した。さらに、CTAB 充填のシリカナノチャンネル内部における種々のフェロセン誘導体の見かけの拡散係数(DNAM)を膜透過実験により算出(JPCB, 2008)したところ、バルク溶液中に比べて5桁程度小さな値であることが分かった(表 2)。ナノチャンネル内部におけるクマリン色素およびフェロセン誘導体の存在分布を図 2 に示す。いずれの系においても、疎水的な分子はチャンネル中央部に分布し、親水的かつ電荷を有する分子はチャンネル内壁近傍に分布することが示唆された。

以上の他に、界面活性剤が充填されていないシリカナノチャンネル内部に閉じこめられたアルコール分子の粘性および物質拡散係数の評価を行うなど、シリカナノチャンネル内部における分子運動性と分子の拡散挙動に関する解明は達成できた。

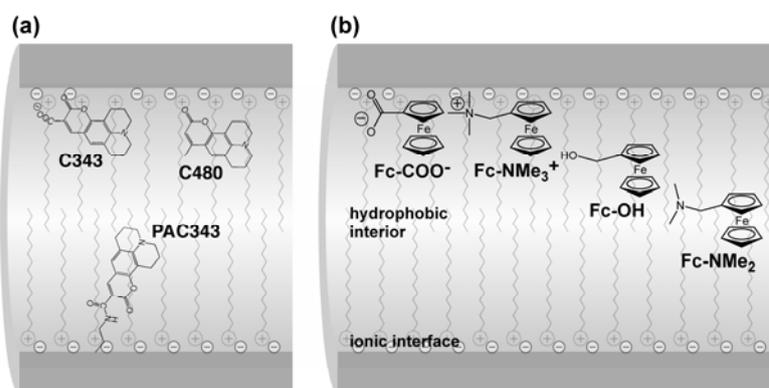


表 2 フェロセン誘導体の  $D_{NAM}$

	$D_{NAM}$ / $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Fc-COO <sup>-</sup>	5.3±0.4
Fc-NMe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.4±0.1
Fc-OH	10±0.5
Fc-NMe <sub>2</sub>	27±1.7

図2 CTAB充填シリカナノチャンネル内部における(a)クマリン色素、(b)フェロセン誘導体の存在分布

### (3) ナノチャンネル集合体を用いた分離・分析システムの構築

NAM のクロマトグラフィー応用を目指した場合、NAM の膜厚を 0.5 mm 以上とすることが上記の拡散係数の値から見積もられた。本研究期間内では、このような膜厚の NAM を作製することができなかつたためにクロマトグラフィー応用は達成できなかった。作製できなかった要因が PAA 膜作製にあるため、研究期間終了後も PAA 膜作製の諸条件(印加電圧、酸浴組成など)を精査することで問題を解決し、クロマトグラフィー応用について取り組んでいく。

トリブロックコポリマーである F127 を用いることで直径 12 nm のシリカナノチャンネル集合体を有する NAM が作製できる。このナノチャンネル直径は、様々な生体酵素分子をシリカナノチャンネル内部に導入可能な値であり、酵素を NAM に導入することで酵素触媒膜の作製が可能である。本研究では、グルコースオキシターゼ(GOD)をチャンネル内部に固定化した NAM (GOD-NAM) を作製し、GOD-NAM にグルコース溶液を通過させた場合の酵素触媒反応について検討した(図 3)。

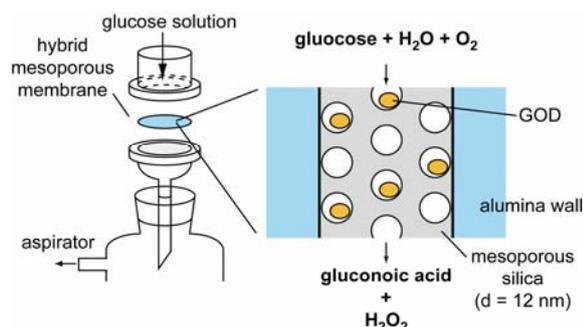


図3 シリカナノチャンネル集積膜にGODを固定化した酵素触媒膜

その結果、GOD-NAM ではほぼ 100%の反応効率が観測され、生体酵素を導入した NAM が酵素センサーや酵素触媒反応へ応用可能であることを確認した(Chem. Commun., 2008)。

これまでに、CTABを用いて作製した NAM では、チャンネル直径(3.4 nm)に依存した分子ふるい効果が発現することを見出している。本研究では、この他に3~12 nmの間で一連のチャンネル直径を有するシリカナノチャンネル集合体の形成に成功している。今後、これらの NAM を用いた物質のサイズ分離についてさらなる検討を進めていく。

## 5. 自己評価

本研究では、ナノチャンネル内での物質移動を利用した分離分析手法の開発を目指し、新規ナノチャンネル集合体の作製とナノチャンネル内部の物性評価、そして新規分離分析技術への応用を具体的目標とした。作製については、ほぼねらい通りに一連のチャンネル径を有するナノチャンネル集合体の作製に成功した。また、物性評価についてはナノチャンネル内部での物質拡散挙動の定性的・定量的な解明が達成できた。このように、ナノチャンネル集合体に関する基礎的な知見についての研究成果は得られた。一方、革新的な分離技術への応用については、本研究期間内にはっきりとした結果を残すことができなかった。これは、具体的な分離対象を研究期間内に設定してこなかったためと考えている。しかし、本研究期間内での試行錯誤によって、ナノチャンネルを利用した分離分析技術の応用対象系についての目星がついてきた。今後も、対象系を絞ってナノチャンネル集合体を利用した分離技術の開発に取り組み、当初目標の達成を図っていく。

## 6. 研究総括の見解

独自に開発したナノチャンネル集合体作成技術を基軸に、分離・分析場としてのナノチャンネルの有効性を検証すると共に、ナノチャンネルの特異性を利用した物質の空間的・時間的分離手法を確立することを研究のねらいとしている。主たる成果として次の2点を挙げることが出来る。

- 1) 一連のサイズと構造を有するナノチャンネル集合体作成技術を開発した。
- 2) 時間分解蛍光分光法によりナノチャンネル内の物質拡散挙動の計測を可能とした。

また、応用面では、グルコースオキシターゼをチャンネル内部に固定化した GOD-NAM を作製しほぼ 100%の酵素触媒反応効率を観測した。酵素センサーや酵素触媒反応へ応用も期待できる。

研究成果は 14 篇の原著論文、3 件の学会招待講演にまとめられている。またこれら成果により、平成 17 年度には 2005 年度日本分析化学会奨励賞受賞を受賞している。

当初の目標であるナノチャンネルの特異性を利用した物質の空間的・時間的分離手法を確立し、ナノチャンネルを組み込んだ集積型分析チップへの展開するまでに到らなかったものの、各種ナノチャンネル集合体作成技術を確立し、ナノチャンネル中の物質の種々の物理定数を実測し、ナノ空間の新たな特異性を明らかにしており、着実に目標に向かって進歩している。これからの応用面の進展も含めて分析分野の基盤技術として期待は大きい。

## 7. 主な論文等

### (A)さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

#### (1)論文(原著論文)発表

##### 論文(国際)

- ・A. Yamaguchi, Y. Amino, K. Shima, S. Suzuki, T. Yamashita, N. Teramae, "Local environments of Coumarin Dyes within Mesostructured Silica-Surfactant Nanocomposite", *J. Phys. Chem. B*, 110, 3910-3916 (2006).
- ・A. Yamaguchi, T. Yoda, S. Suzuki, K. Morita, N. Teramae, "Diffusivities of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium inside Silica-Nanochannels Modified with Alkylsilanes", *Anal. Sci*, 22, 1501-1507 (2006).
- ・A. Yamaguchi, H. Kaneda, W. Fu, N. Teramae, "Structural control of surfactant-templated mesoporous silica formed inside columnar alumina pores", *Adv. Mater.*, 20, 1034-1037 (2008).
- ・A. Yamaguchi, M. M. Mekawy, Y. Chen, S. Suzuki, K. Morita, N. Teramae, "Diffusion of metal complexes inside silica-surfactant nanochannels within a porous alumina membrane", *J. Phys. Chem. B*, 112, 2024-2030 (2008).
- ・W. Fu, A. Yamaguchi, H. Kaneda, N. Teramae, "Enzyme catalytic membrane based on a hybrid mesoporous membrane", *Chem. Commun.*, 853-855 (2008).

(2)特許出願                      なし

(3)学会発表

**口頭発表(国際)**

・Akira Yamaguchi, Takashi Yoda, Jun Watanabe, Moataz Mahmoud Mekawy, Yong Chen, Logudurai Radhakrishnan, and Norio Teramae, "Self-assembly of silica-surfactant nanochannels in a porous alumina membrane", Pacificchem 2005, Dec 2005, Honolulu, USA.

**ポスター発表(国際)**

・Akira Yamaguchi, Takashi Yoda, Jun Watanabe, Moataz Mahmoud Mekawy, Yong Chen, Logudurai Radhakrishnan, and Norio Teramae, "Self-assembly of silica-surfactant nanochannels in a porous alumina membrane", PITTCON 2006, Mar 2006, Orlando, USA.

**(4)招待講演****招待講演(国内)**

・山口 央「垂直配向型ナノチャンネル集積化膜の創製と分離分析場としての応用」第 8 回機能構造と分析化学シンポジウム、2005 年 1 月、東北大学

・山口 央「垂直配向型ナノチャンネル集積膜の開発と分離分析応用」第 4 回資源科学研究所フォーラム、2005 年 3 月、東京工業大学

・山口 央「ナノチャンネル集積膜の作製と物質創製場への応用」第 23 回無機分析化学コロキウム、2006 年 6 月、川渡

**(B) その他の主な成果**

(1)論文(原著論文)発表      なし

(2)特許出願                      なし

(3)受賞

・平成 17 年 9 月      2005 年度日本分析化学会奨励賞受賞

(4)学会発表

**口頭発表(国際)**

・Yong Chen, Kotaro Morita, Akira Yamaguchi, and Norio Teramae, " Transport properties of molecules across mesoporous membrane composed of silica-surfactant nanochannels" , Pacificchem 2005, Dec 2005, Honolulu, USA