

君塚 信夫

九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門・主幹教授

### 自己組織化に基づくナノインターフェースの統合構築技術

#### §1. 研究実施の概要

本研究は、溶液や表面における自己組織化プロセスによって新しいナノ界面の階層ナノ構造を構築し、その構造的特徴を最大限に活かした新機能の創成に結びつけるための「ナノ界面の統合分子システム化学」を開拓しようとするものである。

平成22年度は、昨年度に引き続き(1)一次元金属錯体を主鎖とする超分子錯体の合成、(2)自己組織性を有する脂溶性一次元金属錯体におけるナノ界面特性の評価、(3)配位子を末端に有するハイパーブランチ高分子と金属イオンから成る新しい配位ネットワークナノ粒子の開発と特性について検討をすすめた。また(4)新しいナノ界面系としてイオン液体/水界面に着目し、(5)超高比表面積ナノ界面としてシリカ系、酸化チタン系ナノ珊瑚礁(コーラルリーフ)構造の合成手法開発に関する研究を進めた。

(1)については、Pt-Pt-X (X = I)を主鎖に含む脂溶性一次元 POP 錯体について、溶媒に依存した電子状態の制御、ならびに巨視的異方性を有するマイクロファイバーの作製に成功した。トルエン溶媒中では、黄色の溶液がえられ、主鎖の電子構造が平均原子価相( $\text{Pt}^{2.5+}\text{-Pt}^{2.5+}\text{-I}$ )であるが、一方メチルシクロヘキサン中においては、黒色の溶液が得られ、ターゲットとしている電荷分極相( $\text{Pt}^{2+}\text{-Pt}^{3+}\text{-I}$ )の寄与が示唆されている。現在、電子状態に関する詳細な検討をすすめており、来年度はその誘電特性についても評価を進める。(2)については、脂質被覆型 Fe(II)トリアゾール錯体において、錯体主鎖の酸化還元( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )に基づく一次元錯体構造の可逆的構造制御 (*Chem. Lett.*, 2010, 39, 790)、ならびに液晶中において低スピン錯体が特異的に安定化される現象を見出した。これにより、疎水性イオン対型金属錯体において、溶媒効果に基づくスピン状態の制御を普遍的な方法論として確立した(*Chem. Commun.*, 2010, 46, 1229)。来年度は、これらの実験結果につき、吉澤グループによる量子化学計算との対応について検討をすすめる。(3)既に、ヌクレオチドランタニドから成るナノ粒子については、ナノ粒子内部に色素や半導体ナノ粒子が取り込まれることを見だし、adaptive self-assembly の概念を一般化した(*Chem. Commun.*, 2010, 46, 4333)。また、AMP-Gd<sup>3+</sup>からなる非発光性のナノ粒子に、補助配位子(3-

ヒドロキシピコリン酸)を添加すると、発光性に変換できることを見いだした(*Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 3604)。この現象を一般化するために、(N,N-ジエチルアミノ)ジチオカルバモイル(DC)基を末端官能基とするハイパーブランチ高分子と Ag(I)イオンより、水溶性のナノ粒子が得られることを明らかにした。このナノ粒子は、疎水性のポルフィリン分子を内包し、またナノ粒子中の Ag(I)イオンを光還元して微細な Ag クラスタを内包させることができた(*Macromolecules*, 2010, 43, 8971)。(4)イオン液体と水のなす界面の基本特性について、ナノ粒子の二次元吸着組織化の観点から検討を行った。その結果、イオン液体/水界面において、イオン液体のカチオン・アニオン種の解離度に依存した静電的ポテンシャルが存在すること、また界面における二次元秩序構造形成が容易におこることを明らかにした(*Langmuir*, 2011, 27, 1281)。また、高比表面積ナノ界面を作成するための新手法として、TiO<sub>2</sub> からなる複雑表面形状を伴う薄膜合成手法を開発した。この無機酸化物複雑表面形状薄膜の機能化は、来年度以降の検討課題である。

## §2. 研究実施体制

### (1)「自己組織化」グループ(G-I)

① 研究分担グループ長: 君塚 信夫 (九州大学工学研究院応用化学部門、主幹教授)

#### ② 研究項目

- ・自己組織性を有する金属錯体の合成
- ・金属錯体を構成要素とする有機-無機複合ナノ粒子の開発

### (2)「自己組織化」グループ(G-II)

① 研究分担グループ長: 黒岩 敬太 (崇城大学工学部ナノサイエンス学科、助教)

#### ② 研究項目

- ・自己組織性を有する金属錯体の合成

### (3)「自己組織化」グループ(G-III)

① 研究分担グループ長: 副島 哲朗 (近畿大学理工学部応用化学科、助教)

#### ③ 研究項目

- ・金属酸化物から成る高比表面積ナノ構造の合成手法開発ならびに応用

### (2)「電子顕微鏡」グループ

① 研究分担グループ長: 金子 賢治 (九州大学工学研究院材料工学部門、教授)

#### ② 研究項目

- ・金属錯体の構造、分散特性の評価: 高解像度電子顕微鏡(HRTEM)

(3)「機能・構造」グループ

①研究分担グループ長:松田 建児 (京都大学工学研究科合成・生物化学専攻、教授)

②研究項目

- ・光機能性分子の合成

(4)「理論」グループ

①研究分担グループ長:吉澤 一成 (九州大学先導物質化学研究所、教授)

②研究項目

- ・金属錯体組織体の電子物性、スピン状態ならびに誘電特性の理論的解明

(5)「界面評価」グループ

①研究分担グループ長:國武 雅司 (熊本大学大学院自然科学研究科、教授)

②研究項目

- ・金属錯体ナノ薄膜の構築・金属錯体の界面積層技術開発
- ・トップダウン技術とボトムアップ技術の融合

(6)「界面設計」グループ

①研究分担グループ長:藤川 茂紀 ((独)理化学研究所、副チームリーダー)

②研究項目

- ・トップダウン技術とボトムアップ技術の融合

(7)「界面機能」グループ

①研究分担グループ長:金 仁華 ((財)川村理化学研究所、室長)

②研究項目

- ・トップダウン技術とボトムアップ技術の融合

### §3. 研究実施内容

(文中の右肩の番号は(4-1)に対応する)

#### 1. 脂溶性一次元金属錯体の電気化学制御ならびに液晶複合ゲルの開発

従来、固体(錯体)科学の研究対象であった擬一次元金属錯体を脂溶性に変換することによって、有機媒体中にナノファイバーやゲルとして分散させることを可能にしてきた。これらの金属錯体ナノファイバーにおいては、溶媒と一次元錯体を被覆するアルキル鎖の間にナノレベル界面が存在し、バルク固体状態においては見られない自己組織化特性を示す。また、一次元錯体鎖の電子状態、スピン状態などの諸物性が環境(溶媒、温度等)に応答して変化し、それらを分子レベルで制御できることを見いだした。本年は、①脂溶性一次元錯体の自己組織化特性の電気化学的制御、②分子集合体(液晶)中における一次元金属錯体のスピン転移特性について検討した。

**【1】** $[\text{Fe}(\mathbf{1})_3]\text{X}_2$  錯体( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-$ )をクロロホルムに分散すると高スピン(HS)状態のゲルを与えた(10 mM)。このゲルは、サイクリックボルタメトリ(CV)において可逆的な酸化還元波( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ )を与え、酸化ポテンシャルは-0.04Vと通常の  $\text{Fe}^{\text{II}}$  錯体に比べて低い。これは電極酸化反応により生成した  $\text{Fe}^{\text{III}}$  錯体に  $\text{Cl}^-$  イオンが配位したためであることを、分光学的に確認した。また、この一次元  $\text{Fe}^{\text{II}}$  錯体の酸化に伴い、ゲルは溶液へと変化し、電子顕微鏡観察においては $[\text{Fe}(\mathbf{1})_3]\text{Cl}_2$  錯体のナノワイヤー構造(幅、3-5 nm)が消失するとともに、ナノ結晶(長さ 500- 1500 nm, 幅 30-50 nm)が現れた。このことは、 $\text{Cl}^-$  イオンが配位した  $\text{Fe}(\text{III})\text{Cl}_3(\mathbf{1})_3$  錯体は一次元構造を形成できずに分子錯体として解離し、クロロホルム

中でナノ結晶を形成したことを示している。このように、脂溶性一次元金属錯体の自己組織化、ゲル

ルーゾル転移を  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  の酸化還元に基づいて電気化学的に制御し、刺激応答性ソフトナノマテリアルとして展開することに成功した。<sup>A-1)</sup>

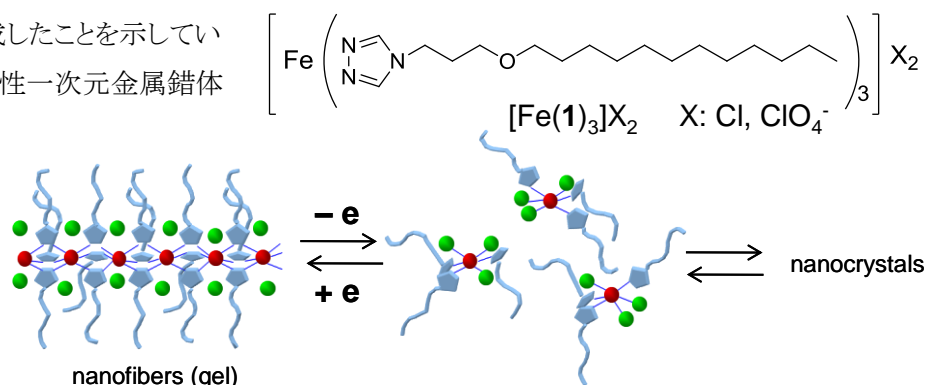


図1電気化学的に制御された一次元 Fe(II)トリアゾール錯体の自己組織化<sup>A-1)</sup>

**【2】** $[\text{Fe}(\mathbf{1})_3]\text{Cl}_2$  をネマチック液晶 JC1041XX に分散すると、紫色の低スピン(LS)状態の液晶ゲルを与えた(左)。 $[\text{Fe}(\mathbf{1})_3]\text{Cl}_2$  はクロロホルムゲル中で HS 錯体を与えることから、液晶中

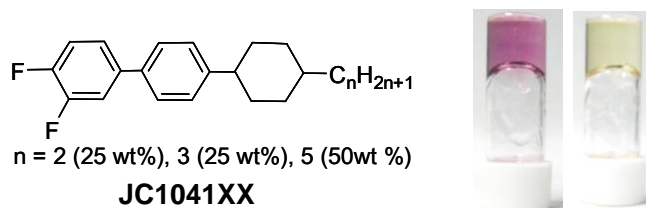


図2  $[\text{Fe}(\mathbf{1})_3]\text{Cl}_2$  の液晶(JC1041XX)中における LS ゲル(左、20°C)ならびに HS ゲル(右、90°C)

では疎水性収縮によって配位子場が強まり、低スピン錯体が安定化されたものと考えられる。また、 $[\text{Fe}(\mathbf{1})_3]\text{Cl}_2$  は液晶ゲル中で熱履歴のあるスピン転移を( $T_{\text{sc}} \uparrow 334\text{K}$ ,  $T_{\text{sc}} \downarrow 324\text{K}$ )に与えるが、この温度は固体状態における $[\text{Fe}(\mathbf{1})_3]\text{Cl}_2$  のスピン転移温度( $T_{\text{sc}}$ , 300K、熱履歴なし)よりも著しく高く、液晶ゲルが錯体単独の結晶を超える物性・機能を有することを明らかにした (*Chem. Commun.*, 2010, 46, 1229)。

## 2. 配位ネットワークナノ粒子による adaptive self-assembly

ヌクレオチドとランタノイドイオンを水中で混合すると、アモルファスの配位ネットワークからなるナノ粒子が得られること、またこの配位ネットワークは、アニオン性の色素分子の周囲に効率良く形成され、adaptive な包接現象がおこることを明らかにした (*J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 2151)。この adaptive self-assembly を、ナノサイズのゲストに拡張して一般化することを目的として、量子ドット(半導体ナノ粒子、CdSe/ZnS)と AMP を混合し、これに  $\text{Gd}^{3+}$  イオンを添加した (図3)。<sup>A-2)</sup> その結果、アニオン性の半導体ナノ粒子は、AMP/ $\text{Gd}^{3+}$  の配位ネットワークに内包されることを明らかにした(a)。興味深いことに、カチオン性の量子ドットは AMP/ $\text{Gd}^{3+}$  配位ネットワークには内包されず、この包接現象を利用して、アニオン性、カチオン性量子ドットの選択的分離を実現した。

次に、モノヌクレオチド- $\text{Tb}^{3+}$  イオンの配位ネットワークからなるナノ粒子の表面機能化について検討した。核酸塩基がグアニンの GMP のみ、 $\text{Tb}^{3+}$  イオンへのエネルギー移動がおこり、 $\text{Tb}^{3+}$  イオンの発光が観測される (*J. Am. Chem. Soc.*,

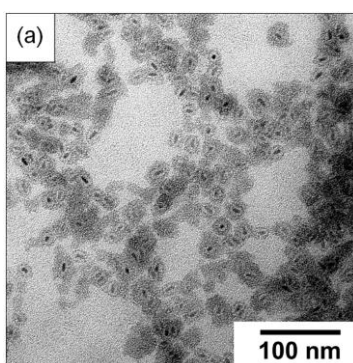
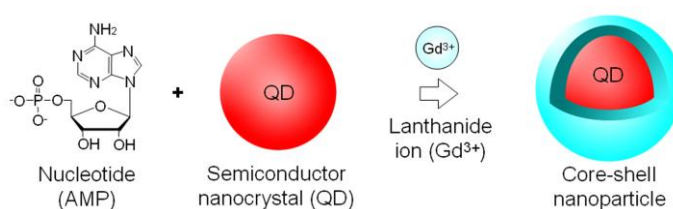


図3. AMP と  $\text{Gd}^{3+}$  イオンから成る配位ネットワークによる量子ドット(CdSe/ZnS)の被覆模式図(上)。(a)上記試料の TEM 写真。<sup>A-2)</sup>

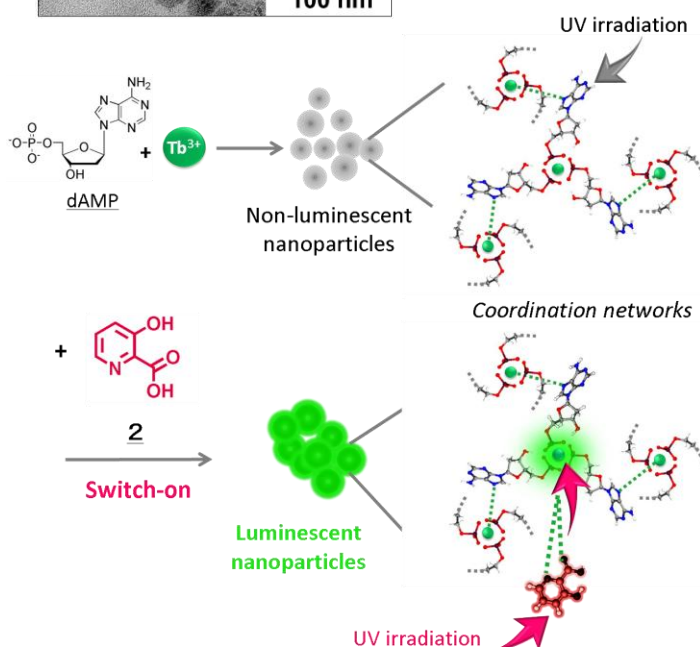


図4 dAMP- $\text{Tb}^{3+}$  ナノ粒子へ 3-ヒドロキシピコリン酸が配位することによる発光性ナノ粒子への変換 <sup>A-3)</sup>

2009, 131, 2151). dAMPとTb<sup>3+</sup>イオンの配位ネットワークナノ粒子は、無発光性であり、アデニン塩基から Tb<sup>3+</sup>イオンへのエネルギー移動は観測されない。一方、このナノ粒子に 3-ヒドロキシピコリン酸 **2** を添加すると、ナノ粒子が発光性に変換された(図4)。<sup>A-3)</sup> 即ち、3-ヒドロキシピコリン酸がナノ粒子表面における Tb<sup>3+</sup>の配位水と交換し、Tb<sup>3+</sup>イオンの発光を増感したことを示している。このように、ヌクレオチド-ランタニドイオンから成る配位ネットワークナノ粒子においては、補助配位子の導入により、ナノ粒子に発光特性を付与できることが明らかとなった。

### 3. ハイパーブランチ高分子(HBP)と Ag(I)イオンからなる錯体ナノ粒子の形成

(N,N-ジエチルアミノ)ジチオカルバモイル(DC)基を末端官能基とするハイパーブランチ高分子(HBP)は水に不溶であるが、DC 基と Ag(I)イオンの錯形成により、水溶性のナノ粒子が得られることを明らかにした。<sup>A-4)</sup>

このナノ粒子の粒径は、Ag(I)イオン、HBP-DCの濃度ならびに混合比に依存して制御可能であり、内部には、テトラフェニルポルフィリン(TPP)などの疎水性機能分子を内包できる。また Ag(I)イオンの光還元反応により、ナノ粒子内部に Ag ナノ結晶を形成可能であることを明らかにした。

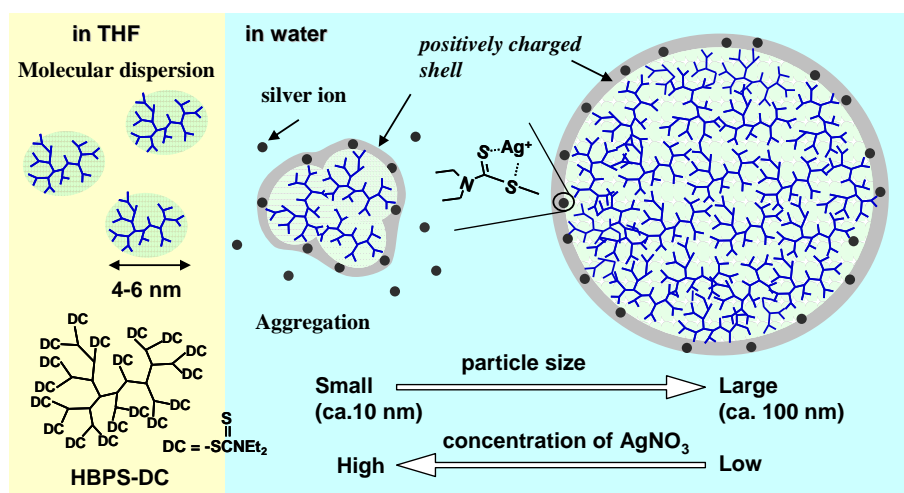


図 5. HBP-DC と Ag(I)イオンによる水溶性ナノ粒子の形成 <sup>A-4)</sup>

### 4. イオン液体/水 ナノ界面におけるナノ粒子の二次元自己組織化

イオン液体は、不揮発性の室温溶融塩であり、環境を汚さない Green Solvent として触媒反応や電気化学、抽出分離をはじめとする多くの化学プロセスに利用されている。我々は、イオン液体を媒体とする界面科学の開拓にいちやく取組み、①多糖、分子集合体によるイオン液体のゲル化(イオノゲル, *Langmuir*, 2001, 17, 6759)、②イオン液体と  $\mu$  サイズ有機溶媒液滴のなす界面におけるゾルゲル反応を利用した、中空酸化マイクロ粒子の1ステップ合成(*JACS*, 2003, 125, 6386)を世界ではじめて達成した。イオン液体-水のなす界面は、新しい異相ナノ界面として様々な展開が期待されるが、基礎・応用ともに未開拓分野として残されている。そこで、イオン液体/水界面の基本的性質を明らかにすることを目的に、蛍光ラベルしたナノスフェアの集積現象について検討した。

イオン液体 C<sub>4</sub>mimPF<sub>6</sub> (1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluoro phosphate, ローダミン B で染色)をガラス基板上に薄く延ばし、その上に FITC-ラベルしたアニオン性の蛍光性ナノ粒

子(緑色蛍光、 $\Phi \sim 500$  nm)水溶液を乗せ、共焦点レーザー顕微鏡を用いて界面へのナノ粒子の吸着特性を観察した。その結果、ナノ粒子はイオン液体表面に吸着し、イオン液体の端(ガラスとの界面)に拡散し、エッジ部分から二次元集積する様子が観測された(図6)。<sup>A-5)</sup>このナノ粒子の配列構造を SEM 観察すると、長距離にわたり密にヘキサゴナル配列していることが判った(表面被覆率 $\sim 83\%$ /最大理論被覆率 91%)。<sup>A-5)</sup>

イオン液体/水 界面へのナノ粒子の吸着は、より疎水的なアニオン TFSA[bis(trifluoromethyl-sulfonyl)amide] を対イオンとする  $C_4mimTFSA$ /水 界面や、水相のイオン強度を上げた場合に抑制されることから、イミダゾリウム塩の正荷電とアニオン性ナノ粒子の静電的相互作用がドライビングフォースとして働いている。<sup>A-5)</sup> イオン液体に吸着したナノスフェアがイオン液体のエッジまで移

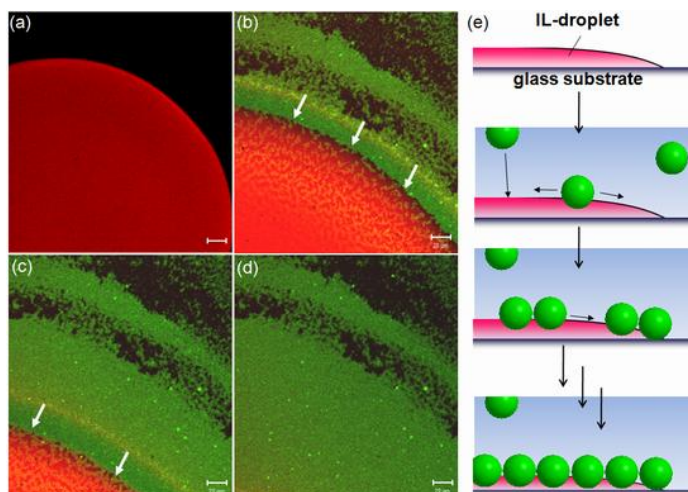


図 6. (a-d)水/ $C_4mimPF_6$  界面における蛍光性ナノスフェア ( $\Phi \sim 500$  nm)の動的吸着挙動(1, 3, 5 分後)ならびに (e)模式図 <sup>A-5)</sup> スケールバー:20  $\mu$  m.

流し、イオン液体の外側から内側に向かって集積されてゆく現象は、イオン液体の流動性を反映している。このように、イオン液体/水界面において、イオン液体のカチオン・アニオン種の解離度に依存した静電的ポテンシャルが存在すること、また界面における二次元秩序構造形成が容易におこることが明らかとなった。このようなコロイドナノ粒子による長距離秩序構造の自発的形成は、有機溶媒/水界面においては観測されておらず、イオン液体/水のナノレベル界面に特徴的な、水溶性のナノ物質を二次元秩序配列化するための新しい方法論を与える。

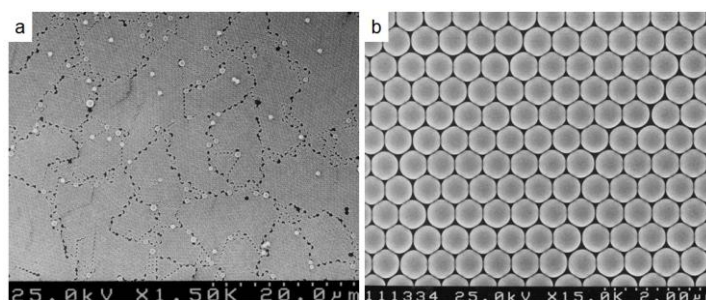
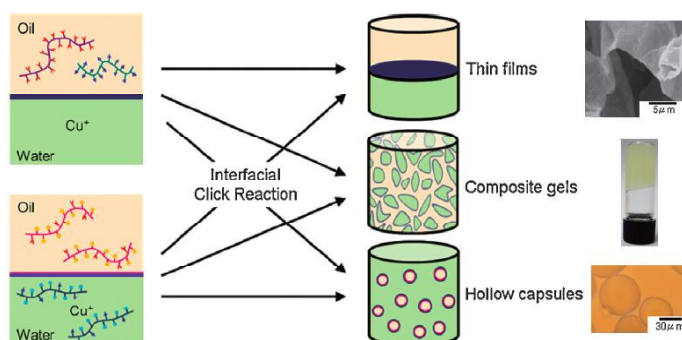


図 7. 水/ $C_4mimPF_6$  界面において二次元集積したナノスフェア( $\Phi \sim 500$  nm)の SEM 写真(a)低倍率,(b)高倍率像 <sup>A-5)</sup>

## 5. 界面クリック反応を用いた液/液界面でのポリマー間架橋によるナノ薄膜作成

クリック反応は、温和な条件下、副生成物を与えずに目的生成物のみを高反応率で与えることから、機能性分子を創り出す新たな手法として注目されている。従来、クリック反応は水や有機溶

媒などの均一溶液中、あるいは溶液中における固体表面(固液界面)の分子修飾に用いられてきた。一方、今回、水/油の液液界面におけるクリック反応の開拓に取組み、界面クリック反応によるナノ複合材料の創成にはじめて成功した。( M. Kunitake et.al., *Chem. Let.*, **40**, 270 (2011). Editor's Choice)。アルキン基を有するポリマーとアジド基を有するポリマー、



さらに銅触媒の3成分を、水と油の2相に溶解させることによって、温和な条件下、ポリマー間の架橋反応が界面でのみ起こることを明らかにした。また、巨視的な液/液界面において2種類のポリマーを反応させることによって、異なる二つの面を持つヤヌス型の自己支持性ハイブリッドナノフィルムを作製できた。さらに界面クリック反応を、各種のエマルション相中で行うことで、微視的にはナノフィルムから形成されたハイブリッドゲルや、風船状の中空粒子の合成にも成功した。液/液界面で異なるポリマー同士を貼りあわせてナノフィルムを形成する技術は、液/液ナノ界面の構造制御における新しい方法論として、大きな波及効果が期待される。

図 8. 油水界面において界面クリック反応により作成した様々な形態のナノフィルム<sup>E-8)</sup>

#### §4. 成果発表等

##### (4-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

##### 君塚信夫

- A-1) Keita Kuroiwa and Nobuo. Kimizuka" Electrochemically Controlled Self-assembly of Lipophilic Fe<sup>II</sup> 1,2,4-Triazole Complexes in Chloroform" *Chem. Lett.*, **39**, 790-791, 2010, (DOI: 10.1246/cl.2010.790)
- A-2) Ryuhei Nishiyabu, Carole Aimé, Ryosuke Gondo, Kenji Kaneko and Nobuo Kimizuka, "Selective Inclusion of Anionic Quantum Dots in Coordination Network Shells of Nucleotides and Lanthanide Ions", *Chem. Commun.*, **46**, 4333 - 4335, 2010, (DOI: 10.1039/c001012j)
- A-3) Carole Aimé, Ryuhei Nishiyabu, Ryosuke Gondo and N. Kimizuka "Switching On Luminescence in Nucleotide/Lanthanide Coordination Nanoparticles via Synergistic Interactions with a Cofactor Ligand" *Chem. Eur. J.*, **16**, 3604-3607, 2010 (DOI: 10.1002/chem.201000007)
- A-4) Masa-aki Morikawa, Kwonil Kim, Hiroshi Kinoshita, Kei Yasui, Yoshinori



- Kasai and Nobuo Kimizuka, "Aqueous Nanospheres Self-Assembled from Hyperbranched Polymers and Silver Ions: Molecular Inclusion and Photoreduction Characteristics", *Macromolecules*, 43(2), 8971-8976, 2010, (DOI: 10.1021/ma1017956)
- A-5) Takuya Nakashima and Nobuo Kimizuka, "Water/Ionic Liquid Interfaces as Fluid Scaffolds for Two-Dimensional Self-Assembly of Charged Nanospheres", *Langmuir*, 27(4), 1281-1285, 2011 (DOI: 10.1021/la1038987)
- A-6) Hisashi Shimakoshi, Makoto Abiru, Keita Kuroiwa, Nobuo Kimizuka, Midori Watanabe and Yoshio Hisaeda, "Preparation and Reactivity of Vitamin B<sub>12</sub>-TiO<sub>2</sub> Hybrid Catalyst Immobilized on a Glass Plate", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83(2), 170-172, 2010. (DOI: 10.1246/bcsj.20090234)
- A-7) Kazunori Matsuura, Keisuke Fujino, Takeshi Teramoto, Kazuya Murasato and Nobuo Kimizuka, "Glutathione Nanosphere: Self-Assembly of Conformation-Regulated Trigonal-Glutathiones in Water", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83(8), 880-886, 2010 (DOI: 10.1246/bcsj.20100048)
- A-8) Kazunori Matsuura, Kenta Watanabe, Tsubasa Matsuzaki, Kazuo Sakurai and Nobuo Kimizuka, " Self-assembled Synthetic Viral Capsids Self-assembled from a 24-mer Viral Peptide Fragment", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Volume 49(50), 9662-9665, 2010 (DOI: 10.1002/anie.201004606 )
- A-9) Kazunori Matsuura, Hiroki Hayashi, Kazuya Murasato and Nobuo Kimizuka, "Trigonal Tryptophane Zipper as a Novel Building Block for PH-responsive Peptide Nano-assemblies", *Chem. Commun*, 47(1), 265-267, 2011 (DOI: 10.1039/c0cc01324b)
- A-10) Tetsuro Soejima, Hitomi Yagyu and Seishiro Ito, " One-Pot Synthesis and Photocatalytic Activity of Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Films with Anatase-Rutile Nanojunction Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation", *J. Mater. Sci.*, in press.
- A-11) Yusuke Yamada, Chia-Kuang Tsung, Wenyu Huang, Ziyang Huo, Susan E. Habas and Tetsuro Soejima, Cesar Aliaga, Gabor A. Somorjai, Peidong Yang, " Nanocrystal Bilayer for Tandem Catalysis", *Nat. Chem.*, in press.
- A-12) Taichi Hasegawa, Shuhei Matsuda, Tetsuro Soejima and Seishiro Ito, "Fixing of CdS into the Oxide Films Formed by Alternating Current Anodizing on Al in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Bath and Its Photocatalytic Activity", *Material Technology*, 29(1), 16-23, 2011.

#### 金子賢治

- B-1) Dakrong Pissuwan, Keisuke Nose, Ryohsuke Kurihara, Kenji Kaneko, Yoshiro Tahara, Noriho Kamiya, Masahiro Goto, Yoshiki Katayama and Takuro Niidome, "A Solid-in-oil Dispersion of Gold Nanorods Can Enhance Transdermal Protein Delivery and Skin Vaccination", *Small*, 7(2), 215–220, 2011. (DOI: 10.1002/sml.201001394)

#### 松田建児

- C-1) Takashi Hirose, Kenji Higashiguchi and Kenji Matsuda, "Self-Assembly and Aggregate-Induced Enhanced Emission of Amphiphilic Fluorescence Dyes in Water and in the Solid State", *Chem. Asian J.*, 6(4), 1057-1063, 2011. (DOI: 10.1002/asia.201000824).

#### 吉澤一成

- D-1) Hiromasa Tanaka, Fumihiro Ohsako, Hidetake Seino, Yasushi Mizobe and Kazunari Yoshizawa, "DFT study on Activation and Protonation of Dinitrogen on Cubane-Type  $M\text{Ir}_3\text{S}_4$  Clusters (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, and W)" *Inorg. Chem.*, 49(5), 2464-2470, 2010. (DOI: 10.1021/ic902414n)
- D-2) Pawel M. Kozlowski, Takashi Kamachi, Manoj Kumar, Tomonori Nakayama and Kazunari Yoshizawa, "Theoretical Analysis of Diradical Nature of Adenosylcobalamin Cofactor–Tyrosine Complex in  $B_{12}$ -Dependent Mutases: Inspiring PCET Driven Enzymatic Catalysis" *J. Phys. Chem. B.* 114(17), 5928-5939, 2010. (DOI: 10.1021/jp100573b)
- D-3) Takahiko Kojima, Norihisa Hirasa, Daisuke Noguchi, Tomoya Ishizuka, Soushi Miyazaki, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa and Shunichi Fukuzumi, "Synthesis and Characterization of Ruthenium(II)-Pyridylamine Complexes with Catechol Pendants as Metal Binding Sites" *Inorg. Chem.*, 49(8), 3737-3745, 2010. (DOI: 10.1021/ic902070q)
- D-4) Yoshihito Shiota, Daisuke Sato, Gergely Juhász and Kazunari Yoshizawa, "Theoretical Study of Thermal Spin Transition between the Singlet State and the Quintet State in the  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$  Spin Crossover System (2-pic: 2-picolylamine)" *J. Phys. Chem. A.* 114(18), 5862-5877, 2010. (DOI: 10.1021/jp9122002)
- D-5) Xinqian Li, Aleksandar Staykov and Kazunari Yoshizawa, "Orbital Views of the Electron Transport through Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Different Molecular Sizes and Edge Type Structures" *J. Phys. Chem. C.* 114(21),

- 9997-10003, 2010. (DOI: 10.1021/jp102280r)
- D-6) Haitao Xu, Gergely Juhász, Kazunari Yoshizawa, Masashi Takahashi, Shinji Kanegawa and Osamu Sato, "Mixed-Metal Complex [Fe(bipe)(Au(CN)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MeOH] with Gold Clusters: A Novel Two-Dimensional Polyrotaxane Net Clipped by Auophilic Interaction" *Cryst. Eng. Commun.* 12(12), 4031-4034, 2010. (DOI: 10.1039/C0CE00376J)
- D-7) Takahiro Kojima, Yuichirou Hirai, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Kenichiro Ikemura, Takashi Ogura and Shunichi Fukuzumi, "A Low-Spin Ruthenium(IV)-Oxo Complex: Does the Spin State Have Impact on the Reactivity?" *Angew. Chem. Int. Ed.* 49(45), 8449-8453, 2010. (DOI: 10.1002/anie.201002733)
- D-8) Daisuke Sato, Yoshihito Shiota, Gergely Juhász and Kazunari Yoshizawa, "Theoretical Study of the Mechanism of Valence Tautomerism in Cobalt Complexes" *J. Phys. Chem. A*, 114 (49), 12928-12935, 2010. (DOI: 10.1021/jp107391x)
- D-9) Aleksandar Staykov, Jetsuda Areephong, Wesley Browne, Ben Feringa and Kazunari Yoshizawa, "Electrochemical and Photochemical Cyclization and Cycloreversion of Diarylethenes and Diarylethene-Capped Sexithiophene Wires" *ACS Nano*, 5(2) 1165-1178, 2011. (DOI: 10.1021/nn102806z)
- D-10) Aiko Fukazawa, Manabu Kiguchi, Satoshi Tange, Yasunori Ichihashi, Qiang Zhao, Takuya Takahashi, Tatsuya Konishi, Kei Murakoshi, Yuta Tsuji, Aleksandar Staykov, Kazunari Yoshizawa and Shigehiro Yamaguchi, "Phosphine Sulfides as an Anchor Unit for Single Molecule Junction" *Chem. Lett.*, 40(2) 174-176, 2011. (DOI: 10.1246/cl.2011.174)
- D-11) Hiromasa Tanaka, Akira Sasada, Tomohisa Kouno, Masahiro Yuki, Yoshihiro Miyake, Haruyuki Nakanishi, Yoshiaki Nishibayashi and Kazunari Yoshizawa, "Molybdenum-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine: Experimental and DFT Study on Remarkable Role of Ferrocenyldiphosphine Ligands" *J. Am. Chem. Soc.*, 133(10) 3498-3506, 2011. (DOI: 10.1021/ja109181n)
- D-12) Aleksandar Staykov, Yuta Tsuji and Kazunari Yoshizawa, "Conductance through Short DNA Molecules" *J. Phys. Chem. C*, 115(8) 3481-3490, 2011. (DOI: 10.1021/jp110803a)
- D-13) Tomoya Ishizuka, Takuya Sawaki, Soushi Miyazaki, Masaki Kawano, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Shunichi Fukuzumi and Takahiko Kojima, "Mechanistic Insights of Photochromic Behaviors with a Ruthenium(II)-Pterin

- Complex" *Chem. Eur. J.*, 17, 2011, in press.
- D-14) Takashi Kamachi, Kazuki Doitomi, Masanori Takahata, Tetsuo Toraya and Kazunari Yoshizawa, "Catalytic Roles of the Metal Ion in the Substrate-Binding Site of Coenzyme B<sub>12</sub>-Dependent Diol Dehydratase" *Inorg. Chem.*, 50, 2011, in press
- D-15) Yuta Tsuji, Aleksandar Staykov and Kazunari Yoshizawa, "Orbital Views of Molecular Conductance Perturbed by Anchor Units" *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 2011, in press
- D-16) Jun Li, Aleksandar Staykov, Tatsumi Ishihara and Kazunari Yoshizawa, "Theoretical Study of the Decomposition and Hydrogenation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Pd and Pd/Au Surfaces: Understanding toward High Selectivity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Synthesis" *J. Phys. Chem. C.*, 115, 2010, in press
- D-17) Takashi Kamachi, Tomohisa Kouno, Kazuki Doitomi and Kazunari Yoshizawa, "Generation of Adenosyl Radical from S-Adenosylmethionine (SAM) in Biotin Synthase" *J. Inorg. Biochem.*, 2010, in press

#### 國武雅司

- E-1) Akihiro Ohira, Michiya Fujiki and Masashi Kunitake, "Helical Polymer-Based Supramolecular Films", *Adv. Nanomater.* 159-194, 2010 (DOI: 10.1002/9783527628940.ch5)
- E-2) Shintaro Kawano, Daisuke Kobayashi, Shun Taguchi and Masashi Kunitake. "Construction of Continuous Porous Organogels, Hydrogels and Bicontinuous Organo/Hydro Hybrid Gels from Bicontinuous Microemulsions", *Macromolecules*, 43, 473-479, 2010. (DOI: 10.1021/ma901624p)
- E-3) Shintaro Kawano, Asumi Sei and Masashi Kunitake, "Sparsely-distributed silica/PMMA Composite Particles Prepared by Static Polymerization in aqueous Silica Dispersion", *J. Colloid. Int. Sci.* 352, 348-353, 2010.
- E-4) Yuichi Makita, Shinobu Uemura, Nagayoshi Miyanari, Takaaki Kotegawa, Shintaro Kawano, Taisei Nishimi, Masato Tominaga, Katsuhiko Nishiyama and Masashi Kunitake, "Electrochemical Investigation of Dynamic Solution Structures of Bicontinuous Microemulsion at Solid Interfaces", *Chem. Lett.*, 39(11), 1152-1154, 2010. (DOI: 10.1016/j.jcis.2010.08.061)
- E-5) Shinobu Uemura, Ryota Tanoue, Neval Yilmaz, Akihiro Ohira and Masashi Kunitake, "Molecular Dynamics in Two-Dimensional Supramolecular Systems Visualized by STM", *Materials* 3(8), 4252-4276, 2010 (DOI:10.3390/ma3084252)
- E-6) Shinobu Uemura, Masashi Aono, Tamikuni Komatsu and Masashi Kunitake,

- “Two Dimensional Self-Assembled Structures of Melamine and Melem at the Aqueous Solution–Au(111) Interface”, *Langmuir*, 27 (4), 1336–1340 (2011). (DOI: 10.1021/la103948n)
- E-7) Md. Ashaduzzaman, Shuhei Kai, Shinobu Uemura and Masashi Kunitake, “Synthesis and Aqueous Dispersion Properties of Tri-arm Poly(NIPAAm-b-HEAAm) Copolymers”, *Chem. Lett.*, 40(2), 165-167 (2011). (DOI: 10.1246/cl.2011.165)
- E-8) Shuhei Kai, Md. Ashaduzzaman, Shinobu Uemura and Masashi Kunitake, “Composite Polymer Materials Consisting of Nanofilms Formed by Click Reaction Between Polymers at an Oil-Water Interface”, *Chem. Lett.*, 40(3), 270-272 (2011). Editor's Choice. (DOI: 10.1246/cl.2011.270)
- E-9) Shintaro Kawano, Asumi Sei and Masashi Kunitake  
“Thixotropic Interparticle Interaction between Silica and Non-ionic Polymer Particles Prepared by Static Dispersion Polymerization”, *Polymer*, 52, 1577-1588 (2011). (DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.056)

#### 藤川茂紀

- F-1) Wakana Kubo and Shigenori Fujikawa, “Au Double Nanopillars with Nanogap for Plasmonic Sensor.”, *Nano Lett.*, 11(1), 8-15, 2011 (DOI: 10.1021/nl100787b)
- F-2) Wakana Kubo, Harumi Hayakawa, Kentaro Miyoshi and Shigenori Fujikawa, “Size-Controlled Simple Fabrication of Free-Standing, Ultralong Metal Nanobelt Array”, *J. Nanosci. Nanotech.* 10(1), 131-137, 2011 (DOI: 10.1166/jnn.2011.3123)

#### 金 仁華

- G-1) Hiroyuki Matsukizono and Ren-Hua Jin, “Bent Silica Nanosheets Directed from Crystalline Templates Controlled by Proton Donors”, *J Nanopart Res*, 13, 683-691, 2011 (DOI: 10.1007/s11051-010-0065-5)

#### (4-2) 知財出願

①平成22年度特許出願件数(国内 4件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 12件)