

「ナノ界面技術の基盤構築」

平成 19 年度採択研究代表者

君塚 信夫

九州大学大学院工学研究院 応用化学部門・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」を開拓するものである。平成 19 年度は、(1) 主鎖に電気双極子を有する一次元金属錯体の探索、(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機能の開発、(3) 生命分子(アミノ酸)をコンポーネントとする複合分子ナノワイヤーの構築手法(拡張分子ペアリング法)の開発、(4) 生命分子(ヌクレオチド)と金属(ランタニド)イオンの自己集合による新しいナノ粒子群の開発、(5) 分子集積ナノ基板としての金ナノプレートの新規合成手法の開発、(6) 超高比表面積ナノ界面としてシリカ系ナノターフ構造の合成手法開発を行った。(2)については、長鎖 Co(II)トリアゾール錯体の表面における長鎖アルコール分子の結合をトリガーとする配位構造変化、ならびにスピנקロスオーバー錯体における疎媒性収縮効果を見いだすなど、一次元錯体のナノ界面に特徴的な新現象を見いだした。後者は単核金属錯体への拡張をはかることによって、ナノ界面効果を利用する金属錯体の新しい物性制御法として一般化できるものと期待される。(4)のランタニドナノ粒子については、ナノ粒子内部への機能性分子の取り込み特性を明らかにしており、多機能性 MR 材料としての応用など、ナノ粒子のナノ構造制御とナノ界面機能の創出に結びつけることが次年度以降の課題となる。

2. 研究実施内容

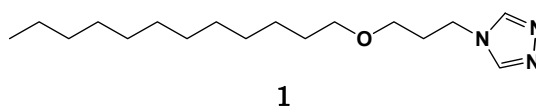
(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

研究目的: 本研究は、金属イオン、金属錯体などの無機(ハード)材料と天然由来化合物(生命分子)、合成脂質、有機高分子、機能性有機化合物などの有機(ソフト)材料をナノ界面の構築素子(ライブラリ)と捉え、それらの溶液や表面におけるヘテロジェニックな自己

組織化によって、0次元から3次元にわたる新しい界面のナノ階層構造を構築する。得られた界面の構造的特徴を最大限に活かし、新しいナノ界面機能の創製をはかる。以下、各研究項目について具体的に述べる。

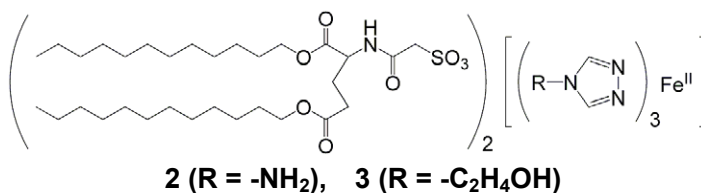
自己組織性を有する金属錯体の開発ならびにその配列・配向・電子構造の制御

一次元金属錯体を主鎖とする脂溶性金属錯体の分子設計としては、長鎖を含む架橋配位子を用いる方法と、脂質により錯体主鎖を被覆する手法がある。前者については、長鎖1,2,4-トリアゾール配位子を含む $\text{CoCl}_2(\mathbf{1})_3$ 錯体を合成し、錯体表面における長鎖アルコール分子の水素結合形成による結合をトリガーとする配位構造の変化($O_h \rightarrow T_d$)ならびにゲル化挙動を見いだした¹⁾。このように、脂



溶性一次元錯体の表面において基質結合サイトを導入でき、分子の結合が主鎖の構造・電子状態に反映されるナノインターフェースの構築に成功した。¹⁾ さらに、対アニオンとしてピレンスルホン酸 Py を含む $\text{Fe}(\text{Py})_2(\mathbf{1})_3$ 錯体においては、溶液中のスピンの転移に依存して蛍光強度を制御することに成功した。すなわち、一次元錯体の表面において、スピン状態に依存した光緩和過程の制御を実現した²⁾。

次に脂質被覆型錯体として、**2,3** を新たに開発した³⁾。**2,3** は固体状態(室温)で無色の結晶であり、高スピン(HS)状態にある。



固体(粉末)のSQUID測定において、**2,3** はそれぞれスピン転移温度 T_{sc} を 290 K, 170 K に与えた (Fig. 1 上)。一方、これらをトルエンに分散すると、紫色を呈し、低スピン(LS)状態を与えることが判った。また、溶液状態においては LS $\rightarrow$ HS の急激な変化がそれぞれ 300 K, 278 K で観測された (Fig. 1 下)。特に**3**においては、約 100 K もの著しいスピン転移温度の上昇が観測された。一般に、溶液中において配位子場は溶媒との熱的相互作用によって弱められるため、固体で HS 状態にある錯体が溶液で LS 状態を与える現象は観測されない。脂質被覆型 Fe^{II} トリアゾール錯体において、溶液状態で LS 錯体

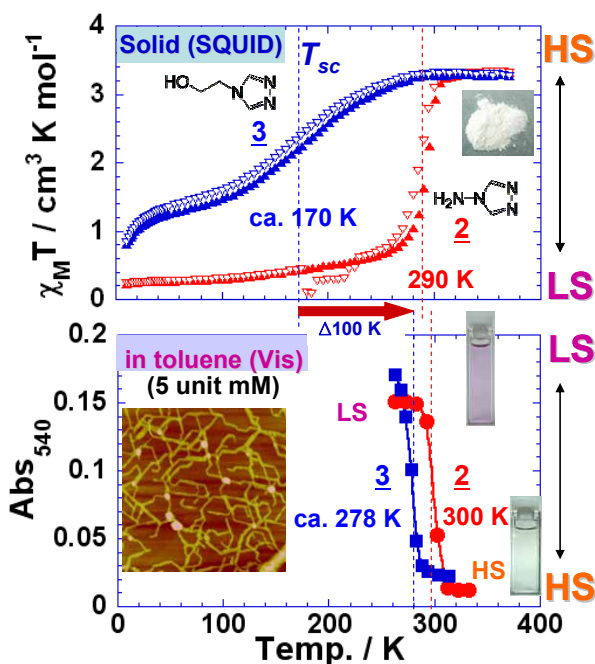
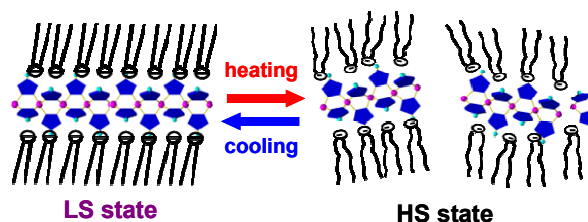


Fig.1. 錯体 **2,3** の固体状態(上)ならびにトルエン溶液(下)におけるスピン状態の変化³⁾

が安定化されるという特異な現象は、イオン性のトリアゾール錯体が脂質分子の扶けにより本来は接することのない非極性媒体雰囲気にかかる結果、溶媒との接触を避けようと収縮するためであること（疎媒性収縮）

を明らかにした。次に、溶液中において、スピン状態の変化は通常、スピン平衡で記述されるが、Fig. 1 下の急激な変化はスピン平衡では説明できない。錯体



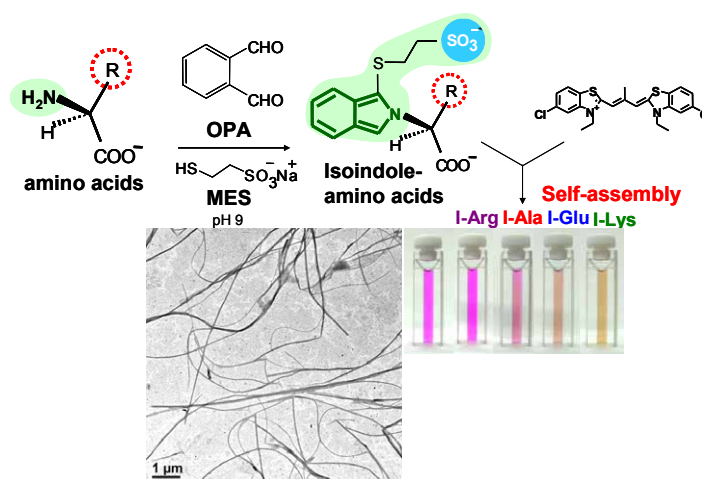
2, 3 (LS 状態) の AFM 観察において、ナノワイヤー構造が観察されたが、この一次

Fig.2. 自己組織化に基づくスピン状態の制御³⁾

元主鎖のフラグメント化を伴うスピンコンバージョンによるものであることを、AFM 観察から明らかにした。疎媒性収縮は、脂質被覆錯体におけるナノ界面効果であり、この一般化をはかることによって、金属錯体の新しい物性制御手法として確立できるものと考えられる。

生命分子をビルディングブロックとするナノ構造の形成

単独では自己集合能力を有しない生命小分子(ヌクレオチドなど)と、これらと相互作用する機能性分子(または金属イオン)との相互作用を網羅的に検索することによって、ナノファイバーやナノ粒子などの高次組織体を得ることができる。この手法をアミノ酸などの小分子に拡張するための手法(拡張分子ペアリング法



4) を開発した。OPA, MES とアミノ酸から in situ で種々のアミノ酸のイソインドール誘導体を形成させ、

Fig.3. アミノ酸イソインドール誘導体とシアニン色素のヘテロ集積によるナノファイバー構造の形成⁴⁾

これとシアニン色素を混合すると、アミノ酸残基の構造に依存して様々な色調を与え、これはナノファイバー、ナノ粒子などのヘテロ分子集積構造の形成に伴うシアニン色素間の励起子相互作用によるものであることが明らかとなった。

また、ヌクレオチドとランタニドイオンを水中で混合するだけで、ナノ粒子が得られることを見いだした。このナノ粒子は、その内部にアニオン性の蛍光色素や金ナノ粒子を内包可能であった。従来、ナノ粒子はその表面が修飾・機能化の対象とされてきたが、今回得られた自己組織性ナノ粒子は、表面のみならず内部が機能設計の対象となる。予備的実験から、MRI 造影剤や蛍光センサーとしての応用が可能なが判った。

3. 研究実施体制

(1)「自己組織化」グループ

①研究分担グループ長: 君塚 信夫(九州大学、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)「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、准教授)

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(九州大学、准教授)

②研究項目

- ・金属錯体の構造の評価

(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、教授)

②研究項目

- ・金属錯体組織体の電子物性、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、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(理化学研究所、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(川村理化学研究所、室長)

②研究項目

- ・超比表面積ナノ界面の構築と機能設計

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- 1) K. Kuroiwa, N. Kimizuka, “Coordination Structure Changes of Linear Co^{II} Triazole Complexes Induced by Binding of Long-Chained Alcohols. Adaptive Molecular Clefts.” *Chem Lett*, **37**, 192-193 (2008).
- 2) H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, “Self-assmbly-directed Spin Conversion of Iron(II) 1,2,4-Triazole Complexes in Solution and Their Effect on Photorelaxation Processes of Fluorescent Counter Ions”, *Chem. Lett.*, **37**, 446-447 (2008).
- 3) H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, “Lipid-Packaged Linear Iron(II) Trizaole Complexes in Solution: Controlled Spin Conversion via Solvophobic Self-Assembly”, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, (2008) in press (on web April 03).
- 4) T. Shiraki, M-A. Morikawa, N. Kimizuka, “Amplification of Molecular Information through Self-assembly. Nanofibers Formed from Amino Acids and Cyanine Dyes by Extended Molecular Pairing”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 106-108 (2008). (selected as Hot Paper).
- 5) T. Shiraki, M-A Morikawa, N. Kimizuka, “Morphological Transformation of Ultrathin Gold Nanosheets to Rounded Nanotapes in the Photomediated Reduction Process”, *Chem Lett*, **37**, 352-353 (2008) .