

「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20年度は、(1)主鎖に電気双極子を有する一次元金属錯体の合成、(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)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の開発と特性、(4)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、(5)超高比表面積ナノ界面としてシリカ系ならびに酸化チタン系ナノ芝構造の合成手法開発を行った。

(1)については、Ru-Ru-Cl 構造を主鎖とする脂溶性一次元錯体の、巨視的異方性を有するマイクロファイバーの作製手法の開発に成功した。(2)については脂質被覆型の Fe(II)スピネルオーバー錯体において、非極性媒体中において配位子場分裂が大きくなり低スピン錯体が特異的に安定化されるという新現象(疎媒性収縮)を見だし、一次元錯体のナノ界面の特徴として国際誌(JACS)に発表した。現在、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しつつある。(3)のヌクレオチド-ランタニドナノ粒子については、ナノ粒子内部に色素や金属ナノ粒子が取り込まれることを明らかにし、Adaptive な自己組織化(adaptive self-assembly)の概念を提出した。また、Gd(III)イオンを含むヌクレオチドナノ粒子については、MRIプローブとしての有用性も明らかにした(*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2151-2158)。(4)については、新たに開発した ω -ジアミノベンゼンのオリゴエチレングリコール誘導体が、Au(III)イオンに対する還元剤として働き、その結果として生成するキノイド型化合物が保護剤として金ナノシートの形成を誘導することを明らかにした(投稿準備中)。また(5)シリカや TiO₂ からなるナノ芝構造の形成について、新規合成手法の開発に成功した。ランタニド金属を含むナノ粒子については、光機能性官能基を導入することや、2次元表面において混合原子価二核錯体を吸着組織化させ、電位に依存した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)

Adaptive な自己組織化現象と新しいナノ界面の創成 — 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ナノ粒子の開発と特性^{A-4,A-5)} —

【目的】

分子認識を基本とするホスト-ゲスト包接化学は、シクロデキストリンやクラウンエーテルなどの古典ホスト系から、金属-配位子結合により内孔径が一義的に定まったホスト化合物(藤田、P. Stang ら)やシゾフィランに代表される多糖高分子(新海ら)、合成系らせん高分子(八島ら)へと拡がりをみせている。一方、従来のホスト化合物においては、様々な大きさ・表面形状を有するたんぱく質などの機能性ナノ分子を対象とすることは一般的に困難である。このようなナノ化学を展開するためには、“ゲスト分子の表面(ナノ界面)において Adaptive に自己組織化する分子集積システム”を開発する必要がある。基質分子の表面構造(ナノ界面)に相補的なアモルファスのネットワークを自己組織化させるために、水溶性ヌクレオチドと多価の希土類イオンの組み合わせに着目した。水溶液中で希土類イオンとヌクレオチドが自己組織化し、ナノ粒子を形成することを見出し、また、得られたヌクレオチド/希土類イオン ナノ粒子について発光および MRI 特性を検討した。さらに、蛍光色素や無機ナノ結晶などのナノ粒子への内包について検討した^{A-4,A-5)}。

【ナノ粒子の形成と発光、MRI 特性】

TbCl₃ 水溶液と 5'-GMP 溶液を混合したところ、粒径約 25 nm の粒子が形成した。EDX、FT-IR および XRD 測定により、ナノ粒子は Tb³⁺:5'-GMP=2:3 組成の配位高分子であり、また非晶質であることが示唆された。総ての希土類イオンについて同様に粒径約 25 nm の粒子が得られた。

次に、TbCl₃ と種々のデオキシリボヌクレオチドからナノ粒子を調製したところ、UV 光(254 nm)照射下、5'-dGMP ナノ粒子分散液のみが Tb(III)イオン由来の強い緑色発光を示し(図2左)、グアニン塩基から Tb(III)イオンへのエネルギー移動に起因することが示された。また、Gd(III)ヌクレオチドナノ粒子は分散液の MRI 撮影および T₁ 測定結果(図2右)において、5'-GMP/Gd³⁺ ナノ粒子による水プロトンの縦緩和力 ($r_1 = 13.4 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$, longitudinal relaxivity; $1/T_1$) はマグネビスト(Gd³⁺単

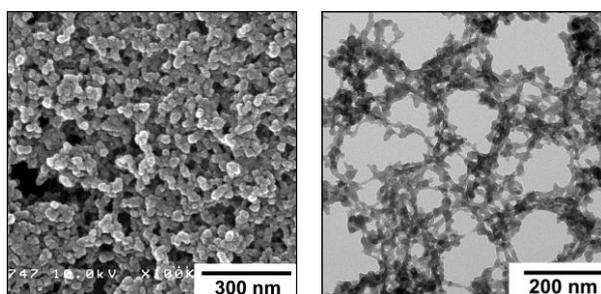


図1. 5'-GMP/Tb ナノ粒子の SEM (左) ならびに TEM (右) 写真^{A-5)}

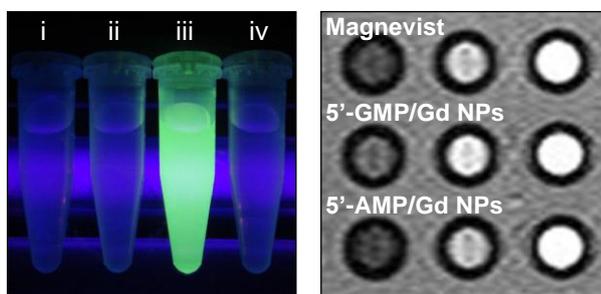
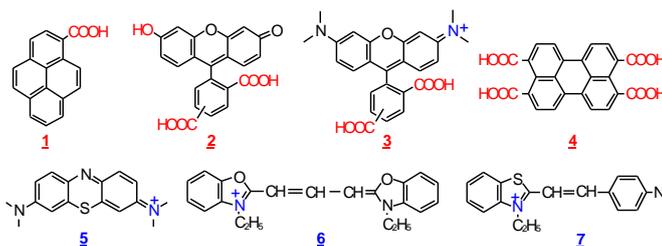


図2. ナノ粒子水分散液の写真(左) i) 5'-dAMP/Tb, ii) 5'-dTMP/Tb, iii) 5'-dGMP/Tb, iv) 5'-dCMP/Tb UV 光(254 nm)照射. (右)

Magnevist (上), 5'-GMP/Gd NPs (中), and 5'-AMP/Gd NPs (下)の T₁ 強調 MR 画像^{A-5)} 0.1 M HEPES 緩衝液(pH 7.4, ポリスチレンスルホン酸 50 µg/mL を含む)

核錯体、ガドペンテト酸メグルミン)のそれ($r_1 = 5.4 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ at 0.3 T)よりも大きく、MRI 造影剤として優れた性質を有することが明らかとなった(図2右)^{A-5)}。



【ナノ粒子の分子包接特性】^{A-5)}

種々のアニオン性色素およびカチオン性色素 (0.1 mM) を含む 5'-AMP 水溶液 (10 mM) に塩化ガドリニウム水溶液 (10 mM) をそれぞれ加え、自己組織的に形成される 5'-AMP/Gd³⁺ ナノ粒子への色素導入を試みた。得られたナノ粒子懸濁液の上澄みに残存する色素の量から、ナノ粒子への色素導入率を算出したところ、カルボキシル基を有するアニオン性色素が効率良く取り込まれることが判った(図3)。

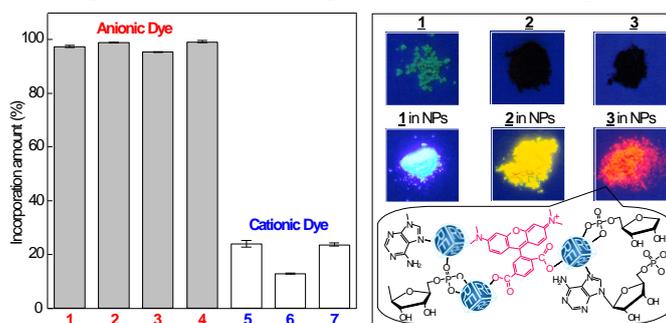


図3 5'-AMP と Gd³⁺ イオンの自己集積において取り込まれる色素の構造。アニオン性色素は定量的にナノ粒子に包接される。また、ナノ粒子中においては、高い蛍光量子収率を示す(右下、UV 光 (365 nm)照射によるナノ粒子(粉末状態)の蛍光)。

また興味深いことに、ナノ粒子に取り込まれた蛍光色素は固体状態においても高い量子収率の発光を示した。このことは、これらの蛍光色素がナノ粒子中に安定に取り込まれていることを意味している(図3)。

【ヌクレオチド-希土類イオンネットワークによるナノ粒子の包接】^{A-5)}

ヌクレオチドと希土類イオンからなる配位ネットワークは、蛍光色素のような小分子のみならず、金属ナノ粒子やタンパク質なども包接する。あらかじめ金ナノ粒子を加えておいたヌクレオチド水溶液を用いてナノ粒子を調製すると、金ナノ粒子をコアに持つコアシェル型のヌクレオチド-希土類ナノ粒子が得られ、その分散液は金ナノ粒子特有の表面プラズモン吸収を示した(図4)。

また、グルコースオキシダーゼ(GOx)およびペルオキシダーゼ(POD)を固定化した 5'-CMP/Eu ナノ粒子薄膜をグルコース試験紙として作製し、その酵素活性を調べたところ、いずれの酵素もその活性を保持していることがわかった。

このように、ヌクレオチドと希土類イオンからなる配位ネットワークは、水中で様々なゲスト分子、ナノ粒子を包接する Adaptive な自己組織化特性を示すことを初めて明らかにした。この配位ネットワークは、様々な分子、ナノ粒子の表面(ナノ界面)に自己組織化する新しい分子集積系であり、他に開発した脂溶性1次元錯体^{A-2A-3)}とともに、ナノ界面の機能

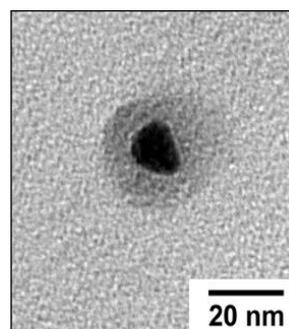


図4. 金ナノ粒子を導入した 5'-GMP/Gd ナノ粒子の TEM 写真

制御に広く応用することができるものと期待される。

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)、電子線トモグラフィ

(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、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

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

A. 「自己組織化」グループ

1. A-1) 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).
2. A-2) H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka “Self-assembly-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. A-3) H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka “Lipid-Packaged Linear Iron (II) Triazole Complexes in Solution : Controlled Spin Conversion via Solvophobic Self-Assembly”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 17, 5622-5623 (2008).
4. A-4) C. Aime, R. Nishiyabu, R. Gondo, K. Kaneko and N. Kimizuka “Controlled Self-Assembly of Nucleotide-Lanthanide Complexes: Specific Formation of Nanofibers from Dimeric Guanine Nucleotides” *Chem. Commun.*, 2008, 6534-6536 (2008)
5. A-5) R. Nishiyabu, N. Hashimoto, T. Cho, K. Watanabe, T. Yasunaga, A. Endo, K. Kaneko, T. Niidome, M. Murata, C. Adachi, Y. Katayama, M. Hashizume, N. Kimizuka “Nanoparticles of Adaptive Supramolecular Networks Self-Assembled from Nucleotides and Lanthanide Ions” *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2151-2158 (2009).

B. 「理論」グループ

6. B-1) H. Tanaka, H. Mori, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, K. Yoshizawa "DFT Study on Chemical N₂ Fixation by Using a Cubane-Type RuIr₃S₄ Cluster: Energy Profile for Binding and Reduction of N₂ to Ammonia via Ru-N-NH_x (x = 1-3) Intermediates with Unique Structures", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 9037-9047 (2008).
7. B-2) Y. Hirata, T. Kojima, Y. Mizutani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi "Rutenium-Catalyzed Selective and Efficient Oxygenation of Hydrocarbons with Water as an Oxygen Source", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 5772-5776 (2008).
8. B-3) K. Yoshizawa, T. Tada, A. Staykov "Orbital Views of the Electron Transport in Molecular Devices", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 9406-9413 (2008).
9. B-4) T. Kamachi, T. Nakayama, K. Yoshizawa "Mechanism and Kinetics of Cyanide Decomposition by Ferrate", *Bull Chem. Soc. Jpn.*, 81, 1212-1218 (2008).
10. B-5) D. Nozaki, Y. Girard, K. Yoshizawa "Theoretical Study of Long-Range Electron Transport in Molecular Junctions", *J. Phys. Chem. C*, 112, 17408-17415 (2008).
11. B-6) T. Kamachi, Y.-M. Lee, T. Nishimi, J. Cho, K. Yoshizawa, W. Nam "Combined Experimental and Theoretical Approach to Understand the Reactivity of a Mononuclear

- Cu(II)–Hydroperoxo Complex in Oxygenation Reactions", *J. Phys. Chem. A*, 112, 13102-13108 (2008).
12. B-7) T. Inoue, Y. Shiota, K. Yoshizawa "Quantum Chemical Approach to the Mechanism for the Biological Conversion of Tyrosine to Dopaoquinone", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16890-16897 (2008).
 13. B-8) A. Staykov, T. Kamachi, T. Ishihara, K. Yoshizawa "Theoretical Study of the Direct Synthesis of H₂O₂ on Pd and Pd/Au Surfaces", *J. Phys. Chem. C*, 112, 19501-19505 (2008).
 14. B-9) Y. Shiota, K. Yoshizawa "Comparison of the Reactivity of Bis(μ -oxo)Cu^{II}Cu^{III} and Cu^{III}Cu^{III} Species to Methane", *Inorg. Chem.*, 48, 838-845 (2009).
 15. B-10) A. Staykov and K. Yoshizawa "Photochemical Reversibility of Ring-Closing and Ring-Opening Reactions in Diarylperfluorocyclopentenes", *J. Phys. Chem. C*, 113, 3826-3834 (2009).
 16. B-11) Y. Tsuji, A. Staykov, and K. Yoshizawa "Orbital View Concept Applied on Photoswitching Systems", *Thin Solid Films*, in press (2009).
 17. B-12) H. Tanaka, Y. Shiota, T. Matsuo, H. Kawaguchi, and K. Yoshizawa "DFT Study on the Mechanism of N \equiv N Bond Cleavage by a Bis(m -hydrido)diniobium Complex", *Inorg. Chem.*, 48, in press (2009).
 18. B-13) T. Kamachi, M. Takahata, T. Toraya, and K. Yoshizawa "What is the Identity of the Metal Ions in the Active Sites of Coenzyme B₁₂-Dependent Diol Dehydratase? A Computational Mutation Analysis", *J. Phys. Chem. B*, 113, in press (2009).
 19. B-14) G. Juhász, R. Matsuda, S. Kanegawa, K. Inoue, O. Sato, and K. Yoshizawa "Bistability of Magnetization without Spin-Transition in a High-Spin Cobalt(II) Complex due to Angular Momentum Quenching", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, in press (2009).

C. 「電子顕微鏡」グループ

20. C-1) M. Tanaka, K. Higashida, K. Kaneko, S. Hata, M. Mitsuahara, "Crack Tip Dislocations Revealed by Electron Tomography in Silicon Single Crystal", *Scripta Materialia*, 59, 901-904 (2008).
21. C-2) M. Tanaka, M. Honda, M. Mitsuahara, S. Hata, K. Kaneko, K. Higashida, "Three-Dimensional Observation of Dislocations by Electron Tomography in a Silicon Crystal", *Materials Transactions*, 49, 1953-1956 (2008).
22. C-3) K. Kaneko, T. Hata, T. Tokunaga, Z. Horita, "Fabrication and characterization of supersaturated Al-Mg alloys by severe plastic deformation and their mechanical properties", *Material Transactions*, 50, 76-81 (2009).
23. C-4) Ko. Kitawaki, K. Kaneko, K. Inoke, J. C. Hernandez, P. A. Midgley, H. Okuyama, M. Uda and Y. Sakka, Fabrication and Characterization of TiN-Ag Nano-Dice, *Micron*, 40, 308-312 (2009)

24. C-5) T. Morikawa, K. Kaneko, K. Higashida, D. Kinoshita, M. Takenaka and Y. Kawamura, "The Fine-Grained Structure in Magnesium Alloy Containing Long-Period Stacking Order Phase", *Materials Transactions*, 49, 1294-1297 (2008)
25. C-6) Y. Nomura, T. Ishihara, Y. Hata, K. Kitawaki, K. Kaneko and H. Matsumoto, "Nanocolloid Pd-Au as catalyst for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂", *ChemSusChem*, 1, 619-621 (2008)
26. C-7) Y. Hayashi, T. Fujita, T. Tokunaga, K. Kaneko, M. Tanemura, T. Butler, N. Rupesinghe, J.D. Carey, S.R.P. Silva, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga, "Microstructure and local magnetic induction of segmented and alloyed Pd/Co nanocomposites encapsulated inside vertically aligned multiwalled carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials*, 17, 1525-1528 (2008)
27. C-8) T. Tokunaga, K. Kaneko and Z. Horita, "Production of aluminum-matrix carbon nanotube composite using high pressure torsion", *Material Science and Engineering A*, 490, 300-304 (2008)

D. 「界面評価」グループ

29. D-1) S. Kawano, S. Nishi, R. Umezawa, M. Kunitake "Propagation of Polymer Nanosheets from Silica Opal Membrane Gaps by Thermal Polymerization of Bicontinuous Microemulsions" *Chem. Comm.*, (2009) in press.

E. 「機能・構造」グループ

30. E-1) T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda "Self-Assembly of Photochromic Diarylethenes with Amphiphilic Side Chains: Core-Chain Ratio Dependence on Supramolecular Structures", *Chem. Asian J.* 4, 58-66 (2009) .
31. E-2) T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda "The photochromic and self-assembling properties of diarylethenes having chiral amphiphilic chains at the reactive carbon atoms", *New J. Chem.* 2009, in press.

F. 「界面設計」グループ

32. F-1) W.Kubo, S. Fujikawa "Embedding of a gold nanofin array in a polymer film to create transparent, flexible and anisotropic electrodes", *J. Mater. Chem.*, 19, 2154 – 2158 (2009)

G. 「界面機能」グループ

33. G-1) R.-H. Jin, J.-J. Yuan, "Biomimetically Controlled Formation of Nanotextured Silica/Titania Film on Arbitrary Substrates and Its Tunable Surface Function", *Adv. Mater.*, (2009) in press (該論文について、エディターから雑誌の表紙に選定する連絡あり)

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：6 件（CREST 研究期間累積件数：6 件）