

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21年度は、昨年度に引き続き(1)主鎖に電気双極子を有する一次元混合原子価金属錯体の合成、(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)配位高分子から成る新しいナノ粒子の開発と特性、(4)自己組織化概念を導入した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、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、Ru-Ru-X (X = Cl, I)を主鎖に含む脂溶性一次元錯体について、巨視的異方性を有するマイクロファイバーの作製、ならびに誘電泳動法による配向化技術の開発に成功した。一方、これまでのところ、主鎖の電子構造が平均原子価相($\text{Ru}^{2.5+}$ - $\text{Ru}^{2.5+}$ -X)の錯体しか得られておらず、ターゲットとしている電荷分極相(Ru^{2+} - Ru^{3+} -X)の錯体を得ることは出来ていない。現在、カルボキシラート架橋錯体の他、POP 配位子を用いる等、様々な MMX 型錯体を合成しており、来年度はその誘電特性について評価を進めてゆく。(2)については、脂質被覆型 Fe(II)スピנקロスオーバー錯体において、非極性媒体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、単核金属錯体系への拡張をはかった。これにより、疎水性イオン対型金属錯体における溶媒効果に基づくスピン状態の制御法として一般化した。来年度は、これらの実験結果を、吉澤グループによる量子科学計算との対応について検討を進める。(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 の概念を提唱して展開している(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9465-9468)。(4)金属ナノ結晶の合成は、一般に原料である Au(III)イオンを還元する速度論支配プロセスにより行われる。一方、この金属ナノ結晶形成を熱力学的平衡条件に近づけること、すなわち還元反応(ナ

ノ結晶形成)と酸化反応(エッチング)を共存させることによって、花びらやプロペラ構造を有する金ナノシートを合成できることを見いだした(*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14407-14412)。金属ナノ結晶を合成する上で、新しい視点が拓けたといえる。高比表面積ナノ界面を作成するための新手法として、(5) SiO_2 , TiO_2 からなる複雑表面形状を伴う薄膜合成手法を開発し, (*Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3750-3753, *Langmuir*, **2010**, *26*, 4212-4218), その表面構造由来の特異的な超撥水機能を見出した (*Nanotechnology*, **2010**, *21*, 065704)。これらの無機酸化物複雑表面形状薄膜の材料機能は、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

① 研究分担グループ長： 君塚 信夫（九州大学、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
- ・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、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 健児（京都大学、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、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、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

§ 3. 研究実施内容

1. ヌクレオチドとランタニドイオンの自己集合における Adaptive な自己組織化現象

従来のホストゲスト化学においては、ナノ粒子や様々な大きさ・表面形状を有するたんぱく質などをゲストとすることは一般的に困難である。このようなナノマテリアルの表面をターゲットとするナノ界面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。本研究においては、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的に形成させるために、水溶性ヌクレオチドと希土類イオンの組み合わせに着目した(図1)。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すとともに、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(A-1: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2151)。ナノ粒子の形成時にゲスト分子

1-3 を共存させておくと、これらはナノ粒子に内包された。シアニン色素 **1** においては、円偏光二色性(CD)スペクトルにおいて誘起 CD が観測され **1** が不斉な配位ネットワーク中に固定されていることが判る。

シアニン色素 **1** は、メチン部位周りが自由回転するために、水中においては蛍光を与えない。一方、ナノ粒子中では発光を示し(量子収率 $\Phi_F \sim 49\%$)、コンフォメーションが固定されていることが判る(図1)。Pt ポルフィリン色素 **2** についても、水中(溶存酸素存在下)では発光しないが、ナノ粒子中ではリン光を発した(図2, $\Phi_F \sim 5\%$)。これらの結果は、AMP/Gd³⁺から成る配位ネットワークが緻密であり、酸素バリア能を有することを

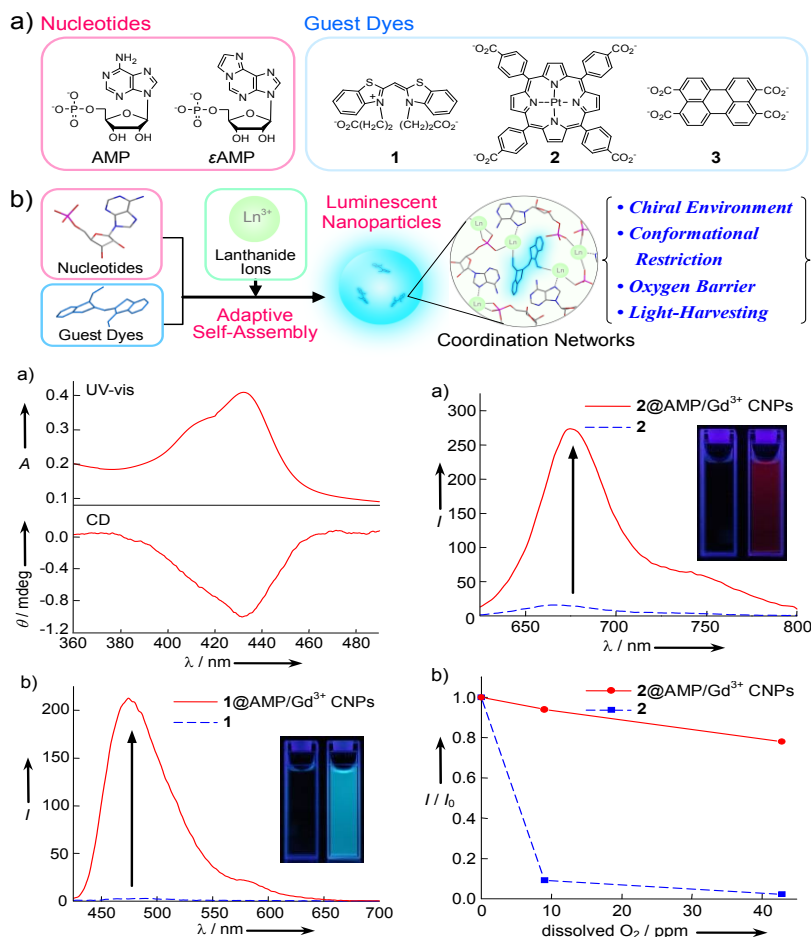


図1. 5'-AMP/Gd³⁺ナノ粒子に取り込まれた色素**1**の (a) UV-visならびに CD (b) 蛍光 スペクトル [AMP]=[Gd³⁺]=5×10⁻⁴ M, [1]=5×10⁻⁶ M. λ_{ex} =410 nm

図2. 5'-AMP/Gd³⁺ナノ粒子に取り込まれた色素**2**の (a) リン光スペクトル (b)リン光強度の酸素濃度依存性 [AMP]=[Gd³⁺]=5×10⁻⁴ M, [1]=5×10⁻⁶ M. λ_{ex} =516 nm

意味している。(以上の成果は、A-5: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9465-9468 に掲載された。)

2. 自己組織化概念を導入した金ナノ結晶のモルフォロジー制御 - ナノ彫刻法の開発

金ナノ結晶はナノ粒子を中心としてバイオセンシングやイメージングなど多岐に応用されている。その特性は構造や形態に依存することから、これらを制御する方法論の開発はナノテクノロジーにおける重要課題のひとつとされている。金ナノ結晶の合成ならびに構造制御は、一般に Au^{3+} イオンを還元して 0 価の Au^0 結晶を得る反応を、保護剤(高分子、界面活性剤など)の共存下で行うものが主流であり、そのアプローチも成熟している。一方、本研究では、

金ナノ結晶の形成を“酸化還元反応を伴う自己組織化”という新しい視点で捉え、①金イオンの還元

による析出(集合反応)と②酸化による溶解(解離反応)の2つのプロセス、すなわち水中で光還元と溶存酸素を利用した酸化溶解を同時に行う、新しい合成プロセスを開発した(図 3)。このプロセスは、次の要素から成る。

- ① $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ イオンの光還元による Au^0 種の生成とその集合によるナノプレート結晶の成長
- ② PVP(ポリビニルピロリドン)、 Br^- イオンの吸着・保護効果によるナノプレート結晶の安定化
- ③ 溶存酸素による Au^0 の酸化反応と AuBr_2^- (or AuBr_4^-) 錯体としての溶解反応

その結果、花冠状やプロペラ状など、複雑な形状を有する金ナノ材料(図 4)が得られた(ナノ彫刻法と命名)。花冠状のナノプレート(図 4A)の電子線回折および HRTEM 観察から、これらのナノプレートは単結晶であり、表面は原子レベルで平滑な(111)面であることが分かった。また図 4A において花弁間の裂け目はわずか 1 nm であり(図 4B)、金原子 5 層分に相当する。花弁の数は Br^- イオンの濃度に依存して制御でき、ナノプロペラ状の単結晶も得られた(図 4C)。このような特異な立体構造は、エッチング反応と結晶成長が同時(協奏的に)進行することを示している。切れ

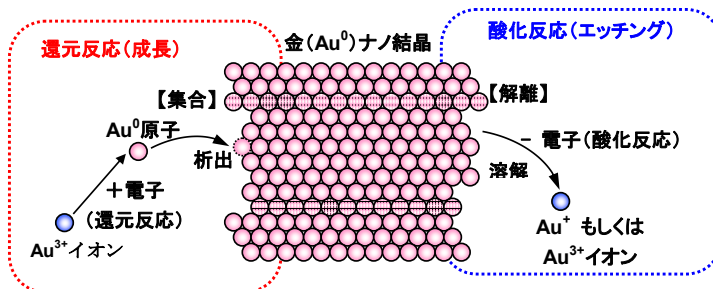


図 3. ナノ彫刻法概念。 Au^{3+} の還元反応による Au 結晶の生長と酸化溶解反応(エッチング)を共存させ、化学反応を伴いながら原子が集合-解離する“自己組織化”プロセスを実現すると、複雑な高次構造が生み出される。

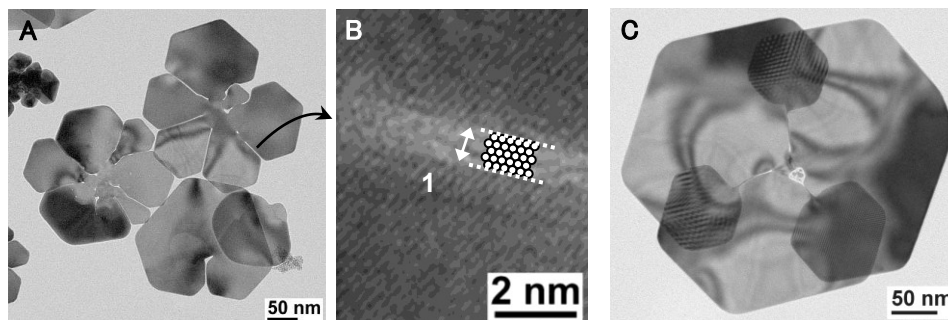


図 4. ナノ彫刻法により得られた花冠状金ナノプレート単結晶の TEM 写真

目の間隔が原子レベル(1nm)の狭さに保たれることは、不安定なエッジ面をなるべく減らすべく、表面の原子が動的に再配列するためと考えられる。このように、“化学反応を伴う自己組織化”という概念を導入することによって、従来にない特異な形状の金ナノ結晶を合成することが可能となった。(本成果は A-4: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14407-14412 に掲載された。)

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 文詳細情報

[君塚グループ]

- A-1) 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). DOI: 10.1021/ja8058843
- A-2) T. Soejima, T. Hasegawa, M-a. Morikawa, N. Kimizuka
“Photoinduced Outgrowth of Gold Nanotadpoles in Aqueous Bilayer Dispersions”
Chem. Lett. **38**, No.7, 688-689 (2009). DOI:10.1246/cl.2009.688
- A-3) T. Soejima, M-a. Morikawa, N. Kimizuka
“Holey Gold Nanowires Formed by Photoconversion of Dissipative Nanostructures Emerged at the Aqueous-Organic Interface”
Small, **5**, No.18, 2043-2047 (2009) DOI: 10.1002/smll.200900348
- A-4) T. Soejima, N. Kimizuka
“One-Pot Room-Temperature Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanocorolla in Water”
J. Am. Chem. Soc., **131**, No.40, 14407-14412 (2009). DOI: 10.1021/ja904910m
- A-5) R. Nishiyabu, C. Aimé, R. Gondo, T. Noguchi, N. Kimizuka
“Confining Molecules within Aqueous Coordination Nanoparticles via Adaptive Molecular Self-Assembly”
Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 9465-9468 (2009). DOI: 10.1002/anie.200904124
- A-6) K. Kuroiwa, H. Kikuchi, N. Kimizuka
“Spin Crossover Characteristics of Nanofibrous Fe^{II}-1,2,4-Triazole Complexes in Liquid Crystals”, *Chem. Commun.*, 46, 1229-1231 (2010). DOI: 10.1039/b920631k
- A-7) R. Kuwahara, K. Kuroiwa, N. Kimizuka
“One-pot Synthesis of Soluble Gold Nanosheets by Using Reducing Stabilizers and Their Reversible Transformation between Golden Solid”, *Chem Lett*, 39, 226-227 (2010).
DOI: 10.1246/cl.2010.226

- A-8) C. Aimé, R. Nishiyabu, R. Gondo, N. Kimizuka
“Switching On Luminescence in Nucleotide/Lanthanide Coordination Nanoparticles via Synergistic Interactions with a Cofactor Ligand”, *Chem. Eur. J. in press* (2010).
DOI: 10.1002/chem.201000007

[金子グループ]

- B-1) K. Kaneko, K. Furuya, T. Onodera, H. Kasai, Y. Yaguchi, H. Oikawa, Y. Nomura, H. Harada, T. Ishihara, A. B. Hungria, J.-C. Hernandez-Garrido, P. A. Midgley
“Preparation and Nanostructural Characterization of Hybridized Platinum/Phthalocyanine Nanocomposites”, *J. Electron Microscopy*, Vol. 58, 289–294 (2009).
DOI: 10.1093/jmicro/dfp027
- B-2) H. Maeda, Y. Ito, Y. Haketa, N. Eifuku, E. Lee, M. Lee, T. Hashishin, K. Kaneko
“Solvent-Assisted Organized Structures Based on Amphiphilic Anion-Responsive π -Conjugated Systems”, *Chemistry - A European Journal*, **15**, 3706-3719 (2009).
DOI: 10.1002/chem.200802152.
- B-3) K. Kaneko, K. Kitawaki, S. Sadayama, H. Razavi, J.-C. Hernandez-Garrido, P. A. Midgley, H. Okuyama, M. Uda, Y. Sakka
“Fabrication and Characterization of TiN nanocomposite powders fabricated by dc Arc-Plasma method”, *Journal of Alloys and Compounds*, **492** 685- 690 (2010)
DOI:10.1016/j.jallcom.2009.12.017

[松田グループ]

- C-1) 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.* **33**, 1332-1334 (2009).
DOI: 10.1039/b822880a
- C-2) T. Hirose, K. Matsuda
“Self-Assembly of Amphiphilic Fluorescent Dyes Showing Aggregate-Induced Enhanced Emission: Temperature Dependence of Molecular Alignment and Intermolecular Interaction in Aqueous Environment”, *Chem. Commun.* **39**, 5832-5834 (2009).
DOI: 10.1039/b910531j

[吉澤グループ]

- D-1) Y. Shiotani, K. Yoshizawa
“Comparison of the Reactivity of Bis(μ -oxo) $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}$ and $\text{Cu}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{III}}$ Species to Methane”
Inorg. Chem., **48**, 838-845 (2009).
DOI: 10.1021/ic8003933
- D-2) A. Staykov, K. Yoshizawa

- "Photochemical Reversibility of Ring-Closing and Ring-Opening Reactions in Diarylperfluorocyclopentenes"
J. Phys. Chem. C, **113**, 3826-3834 (2009). DOI: 10.1021/jp8066712
- D-3) G. Juhász, R. Matsuda, S. Kanegawa, K. Inoue, O. Sato, 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**, 4560-4561 (2009). DOI: 10.1021/ja808448j
- D-4) H. Tanaka, Y. Shiota, T. Matsuo, H. Kawaguchi, K. Yoshizawa
 "DFT Study on the Mechanism of N≡N Bond Cleavage by a Bis(μ -hydrido)diniobium Complex"
Inorg. Chem., **48**, 3875–3881 (2009). DOI: 10.1021/ic802377p
- D-5) T. Kamachi, M. Takahata, T. Toraya, 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**, 8435-8438 (2009). Selected as "Cover Article"
 DOI: 10.1021/jp9001737
- D-6) T. Kamachi, T. Nakayama, O. Shitamichi, K. Jitsumori, T. Kurihara, N. Esaki, K. Yoshizawa
 "Catalytic Mechanism of Fluoroacetate Dehalogenase: Computational Exploration of the Biological Dehalogenation"
Chem. Eur. J., **15**, 7394-7403 (2009). DOI : 10.1002/chem.200801813
- D-7) Y. Tsuji, A. Staykov, K. Yoshizawa
 "Orbital View Concept Applied on Photoswitching Systems"
Thin Solid Films, **518**, 444-447 (2009). DOI:10.1016/j.tsf.2009.07.037
- D-8) J. Li, Y. Shiota, K. Yoshizawa
 "Metal–Ligand Cooperation in H₂ Production and H₂O Decomposition on a Ru(II) PNN Complex: the Role of Ligand Dearomatization–Aromatization"
J. Am. Chem. Soc., **131**, 13584-13585 (2009). DOI: 10.1021/ja905073s
- D-9) A. Naka, J. Sakata, J. Ikadai, H. Kawasaki, J. Ohshita, A. Kunai, K. Yoshizawa, M. Ishikawa
 "Stereochemistry of Disilanylene–Containing Cyclic Compounds. Synthesis and Palladium–Catalyzed Reactions of *cis*- and *trans*-3,4-Benzo-1,2-diisopropyl-1,2-dimethyl-1,2-disilacyclobut-3-ene"
Zeitschrift für Naturforschung B, **64**, 1580-1590 (2009). (※DOI 設定無し)
- D-10) H. Tsutsumi, Y. Sunada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Nagashima
 "Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) η^3 -Allyl Complexes Bearing a Bidentate Titanium(IV) Phosphinoamide Ligand: A Ti–M₂ Dative Bond Enhances the Electrophilicity of the π -Allyl Moiety"
Organometallics, **28**, 1988-1991 (2009). DOI: 10.1021/om8011085

- D-11) A. Naka, N. Senba, S. Motoike, H. Fujimoto, T. Miura, H. Kobayashi, K. Yoshizawa, M. Ishikawa
 "Silicon-Carbon Unsaturated Compounds. 76. Photochemical and Thermal Behavior of 1-Silacyclobut-3-enes Generated from the Reaction of Pivaloyltris(trimethylsilyl)silane with tert-Butylacetylene"
Organometallics, **28**, 5641-5646 (2009). DOI: 10.1021/om900512f
- D-12) Y. Tsuji, A. Staykov, K. Yoshizawa
 "Orbital Control of the Conductance Photoswitching in Diarylethene"
J. Phys. Chem. C, **113**, 21477-21483 (2009). DOI: 10.1021/jp905663r
- D-13) H. Tanaka, F. Ohsako, H. Seino, Y. Mizobe, K. Yoshizawa
 "DFT study on Activation and Protonation of Dinitrogen on Cubane-Type MIr_3S_4 Clusters (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, and W) "
Inorganic Chemistry, **49**, 2464-2470 (2010). DOI: 10.1021/ic902414n
- D-14) P. M. Kozlowski, T. Kamachi, M. Kumar, T. Nakayama, K. Yoshizawa
 "Theoretical Analysis of Diradical Nature of Adenosylcobalamin Cofactor–Tyrosine Complex in B12-Dependent Mutases: Inspiring PCET Driven Enzymatic Catalysis"
Journal of Physical Chemistry B, **114**, in press (2010). (※DOI 未設定)
- D-15) T. Kojima, N. Hirasa, D. Noguchi, S. Miyazaki, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi
 "Synthesis and Characterization of Ruthenium(II)-Pyridylamine Complexes with Catechol Pendants as Metal Binding Sites"
Inorganic Chemistry, in press (2010). DOI: 10.1021/ic902070q
- D-16) Y. Shiota, D. Sato, G. Juhász, K. 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-picolyamine)"
Journal of Physical Chemistry A, **114**, in press (2010). (※DOI未設定)

[國武グループ]

- E-1) S. Kawano, S. Nishi, R. Umeza, M. Kunitake "Propagation of Polymer Nanosheets from Silica Opal Membrane Gaps by Thermal Polymerization of Bicontinuous Microemulsions",
Chem. Commun., 1688-1690 (2009). DOI: 10.1039/b821896j
- E-2) S. Kawano, D. Kobayashi, S. Taguchi, M. 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

[藤川グループ]

- F-1) W. Kubo, S. Fujikawa, "Manipulation of a One Dimensional Molecular Assembly of Helical Superstructures by Dielectrophoresis", *App. Phys. Lett.*, **95**(16), 163110/1-163110/3 (2009).

DOI:10.1063/1.3253708

- F-2) 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**(15), 2154-2158 (2009). DOI: 10.1039/b819290a

[金グループ]

- G-1) R-H. Jin, J-J. Yuan, “Biomimetically Controlled Formation of Nanotextured Silica/Titania Films on Arbitrary Substrates and Their Tunable Surface Function”, *Adv. Mater.* **21**, 3750-3753 (2009). DOI: 10.1002/adma.200803393
- G-2) H. Matsukizono, P-X. Zhu, N. Fukazawa, R-H. Jin, “Turbine-Like Structured Silica Transcribed Simply by Prestructured Crystallites of Linear Poly(ethyleneimine) bounded with Metal Ions” *Cryst. Eng. Comm*, **11**, 2695-2700 (2009). DOI: 10.1039/b909023c
- G-3) P-X. Zhu, R.-H. Jin, “Simple and Efficient Aqueous Process for Nanostructured Fibrous TiO₂ Regulated by Linear Polyethyleneimine Aggregates”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, published online DOI: 10.1002/ejic.200900830.
- G-4) J-J. Yuan, R-H. Jin, “Water Motion and Movement without Sticking, Weight-loss and Cross-contaminant in Superhydrophobic Glass Tube”, *Nanotechnology*, **21**, 065704 (2010). DOI: 10.1088/0957-4484/21/6/065704
- G-5) J-J. Yuan, R-H. “Bioinspired Synthesis of Continuous Titania Coat with Tunable Nanofiber-Based Network Structure on Linear Polyethylenimine Covered Substrates”, *Langmuir*, **26**, 4212-4218 (2010). DOI: 10.1021/la9038655

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数(国内 1 件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 7 件)