

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 6日現在

機関番号：37401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655046

研究課題名（和文）ヘリックス形成能を持つ多糖を鋳型とする金属ナノワイヤの創製

研究課題名（英文）Development of metal nanowire utilizing the polysaccharides possessing helix formation ability as a template

研究代表者

新海 征治（SHINKAI SEIJI）

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：20038045

研究成果の概要（和文）：カードランの側鎖にカルボキシル基とアミノ基を導入した半人工 β -1,3-グルカン誘導体を合成した。置換基の導入率により、カチオン捕捉能の制御に成功した。NTA 導入シゾフィランを鋳型とする事で多糖の不斉が伝搬した新しい光化学特性を有する無機ナノ材料の創製に成功した。直径が異なる2種の量子ドットにカチオン性の分子認識部を導入する事で、トリニトロトルエンセンサーとなり得る分子システムを創製した。

研究成果の概要（英文）：The semi-artificial β -1,3-glucans possessing carboxylic and amino groups on the side chain were synthesized. The polysaccharide showed the cation capturing ability, and the ability is depended on the degree of the modification on the side chain. Utilizing NTA appended schizophyllan, we succeeded to create a novel inorganic nano system having the chiral photochemical properties. To introduce the cationic molecular recognition motif on the quantum dots with different diameter size, the TNT sensing system was successfully constructed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	0	1,300,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	480,000	3,380,000

研究分野：理工学系研究

科研費の分科・細目：ナノサイエンス

キーワード：多糖、金ナノ粒子、ナノワイヤ、ホスト・ゲスト、分子認識

1. 研究開始当初の背景

分子情報をナノレベルの精度で固体表面に形成する方法としては、リソグラフィなどによる“top down”法とLB、CVDなどを用いる“bottom up”法が多用されている。我々は、第三の方法として“分子転写法”が目的によっては極めて有効であることを例示して来た。これは有機分子が自己集合的に作り出す多様な高次構造を鋳形として活用し、その

構造を無機物の表面に“写し取る”方法である。例えば、有機ゲル中で形成される超分子構造は“polymorphism”をその特徴とし、条件により種々の異なるモルフォロジーを与える。この超構造体をゾル・ゲル法により SiO_2 や TiO_2 などの無機物に転写することが可能である(Shinkai et al., Chem. Commun., 1998, 1477)。この超構造体を鋳型とする“分子転写法”の最初の提案者は、我々の研究ゲ

ループであることが認知されている (Llusar et al., Chem. Mater., 2008, 20, 782)。

この“分子転写法”の中で最も難度が高く、かつその応用を考えると最も重要なのが、「不斉構造因子」の転写である。例えば、有機ゲル中でヘリックス構造を持つ超構造体を鋳型として、分子転写により同じヘリックス構造を持つ SiO₂ を創り出すことが可能である (Shinkai et al., J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 5008)。これは“無機物に光学活性を付与する”という基本的概念としては極めて重要である。

最近、新しい研究方針として我々のグループはヘリックス構造を形成する天然多糖 (シゾフィラン、カードランなどのβ-1,3-グルカン類) を鋳型として、1次元構造体を創製する研究に挑戦している。これらの天然多糖は右巻きのヘリックス構造を持ち、そのヘリックス構造の内部にカーボンナノチューブ、共役高分子、色素集合体などを取り込み、1次元複合体を形成する能力を持つ。更に、円偏光二色性 (CD) スペクトルによる検証結果から、包接されたこれらの化合物にはキラリティが誘起 (ICD) されることが確かめられた。

以上の知見を総合すると、この安定なキラリヘリックスを形成する天然多糖の存在下で Au(III)、Ag(I)等の金属イオンを還元すれば、(1) 生成する Au(0)、Ag(0)等の金属は、“1次元金属ナノワイヤ”の形状となる、(2) その“1次元金属ナノワイヤ”が発する SPR は CD 活性を示す、(3) ナノワイヤ自身に CD 活性は存在しない場合でも、表面に吸着した有機分子の配向に不斉を誘起する可能性がある、(4) それらの CD スペクトルを利用して、表面と相互作用する光学活性化合物の純度、絶対配置の決定、タンパク質や DNA の高次構造の評価、さらには不斉触媒反応の誘発などが期待される。その結果、バイオ系におけるセンシング、イメージング、エレクトロニクスなどへ幅広い応用が考えられる。

2. 研究の目的

水溶液中で安定な右巻きヘリックスを形成し、そのヘリックス内部に取り込んだ種々のゲスト (金属微粒子、分子集合体、共役高分子など) と1次元構造の複合体を形成し、そこに不斉を誘起することが知られているβ-1,3-グルカン系多糖をホストとして用いることにより、Au(III)、Ag(I)などの貴金属イオンの還元反応で、“1次元金属ナノワイヤ”を創製することである。生成する1次元ナノワイヤは太陽電池、有機ELなどの光電変換デバイスを作製する上で不可欠の機能材料である。さらにヘリックスのキラリティーが金属に

転写されれば、その金属表面に“光学活性点”が生成し、発する表面プラズモン共鳴波は、円偏光を示すことが期待される。そのスペクトルの強度や波形から、表面に吸着する光学活性化合物の不斉認識や不斉イメージングなどが可能になるものと期待される。

3. 研究の方法

研究開始当初は、金属ナノワイヤ (特に、円偏光を発するナノワイヤ) の創出を目指して、化学的修飾を施したβ-1,3-グルカン系多糖誘導体を合成し、この多糖を鋳型とした金属ワイヤを開発を、特に還元剤、溶媒、温度などの調製条件を変えながら試みた。

さらに、生成した1次元ナノワイヤの化学的、物理的性質を評価する調製条件と生成するナノワイヤの形状の相関関係について検討を行った。円偏光を発するナノワイヤについては、その起源について解明に取り組んだ。

4. 研究成果

種々の多糖や種々の調製法を駆使した金属ナノワイヤを作るための基盤と、知見を得るために、様々な金属捕捉部位を導入した種々のβ-1,3-グルカン誘導体の開発とその物性の評価、及び分子認識部位を導入した無機微粒子の自己組織化に関する検討を行った。

良好な金属配位子として知られる、イミノ二酢酸やEDTAと同様の金属配位能の発現を期待して、カードランの側鎖にカルボキシル基とアミノ基を導入した半人工β-1,3-グルカン誘導体を合成した。この合成では、アミノ基の前駆体となるアジド基を6位に導入した後、残りの6位水酸基をTEMPO触媒による酸化反応によりカルボキシル基に変換する行程を経ることで、アミノ基とカルボキシル基の導入量を任意に制御することに成功した。興味深いことに高い導入率を持つカードラン誘導体はカチオン捕捉能が予想よりも低下するが、導入率を適度に低下させることで、期待通りのカチオン捕捉能が回復されることが確認された。以上の結果は、カードラン誘導体による金属の一次元配列に実現するために極めて重要な知見である。

直径が異なる2種の量子ドットにカチオン性の分子認識部を導入した。これらを用いて爆発性の分子であるトリニトロトルエン共存下で効率よく複合化し、FRETに基づく劇的な蛍光色調変化を誘起出来ることを明らかにした。

この結果は、爆発物センサーとしてだけでなく、ナノサイズの無機微粒子を意図的に組織化するために重要な知見である。

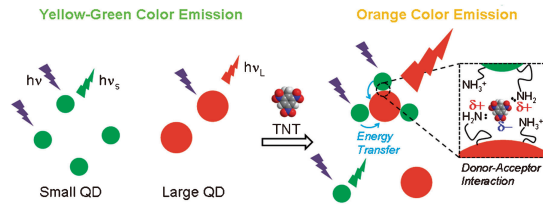


図1.量子ドットを用いた TNT 検出の概念図

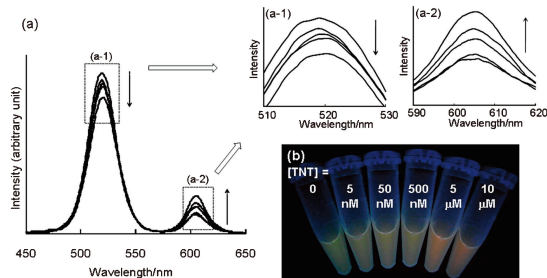


図2. TNT 添加に伴う、修飾量子ドット溶液の吸収スペクトル変化と色調変化

以上の知見を踏まえて、側鎖に金属配位部位を導入した種々の β -1,3-グルカン誘導体の開発とその物性の評価、及び分子認識部位を導入した無機微粒子の自己組織化に関する検討を行った。その結果、NTA 導入シジフィラン (NTA-SPG) を鋳型とする事で多糖の不斉が伝搬した新しい光化学特性を有する無機ナノ材料の創製に成功した。

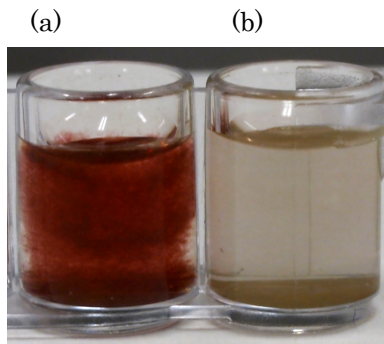


図3.NTA-SPG 存在下 (a) 非存在下 (b) での硝酸銀水溶液の光還元反応の結果

硝酸銀水溶液に NTA-SPG と光増感剤となる疎水性蛍光色素 (ANS) とを共存させ、365nm の励起光を照射したところ、銀ナノ粒子が示すプラズモン吸収に特徴的な赤色の溶液が生成した。NTA-SPG 不在下での同様の処理では、銀ナノ粒子の形成は確認できなかったことから、NTA-SPG の NTA 配位子部による銀イオンの集積と SPG の螺旋構造の内部の一次元的疎水空間による ANS の取

り込みによる効果が協同的に働くことで、銀ナノ粒子の形成に成功したと結論づけられた。NTA-SPG に光増感剤であるダンシルを共有結合的に導入した Ds-NTA-SPG を用いたところ、同様に銀ナノ粒子の形成が確認された。得られたナノ粒子は特有のプラズモン吸収を 350-650nm 領域に示した。さらに、この吸収帯において円二色性吸収 (CD) の発現が確認された。以上より、Ds-NTA-SPG を鋳型として得られる銀ナノ粒子には、SPG が有するキラリティーが転写されており、特異な光学活性を有する無機材料であることが確認された。

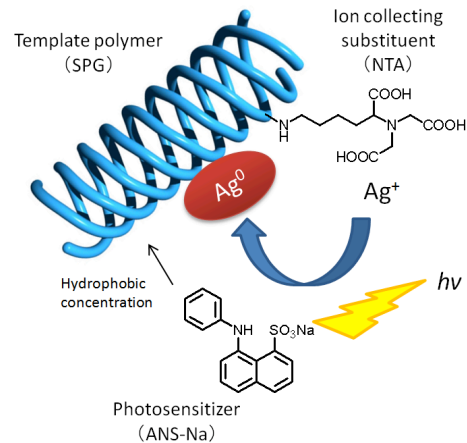


図4. NTA-SPG を鋳型とし、ANS を増感剤とした銀の光還元概念図

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① pH and Sugar Responsive Host Polymer Hydrogels Deigned Based on Sugar and Boronic Acid Interaction

Tamesue S., Numata M., Shinkai, S. Chemistry letters, 40, 1303-1305. (2011) 査読有り

② Fabrication of silica nanotubes by using self-assembled gels and their applications in environmental and biological fields

Jung JH., Park M., Shinkai S., *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4286-4302. (2010) 査読有り

③ Ratiometric Fluorescent Sensor for 2,4,6-Trinitrotoluene Designed Based on Energy Transfer between Size-different

Quantum Dots

Shiraki T., Tsuchiya Y., Shinkai S.,
Chemistry Letters, 39, 156-158. (2010)
査読有り

[学会発表] (計 8 件)

① 新海 征治

側鎖修飾カーボランの自己組織化挙動
日本化学会第 92 春季年会, 2012, 3/24-28, 神奈川

② 新海 征治

自己組織化による新規ナノ素材の開発-らせん形成能をもつ天然多糖を利用するナノ構造と機能の制御術-
第 11 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 2012, 2/15-17, 東京

③ 新海 征治

両性 β -1, 3-グルカンの創製と機能
日本化学会第 91 春季年会, 2011, 3/26 -29, 神奈川

④ 新海 征治

Preparation and properties of modified β -1, 3-glucans
2010 環太平洋国際化学会議, 2010, 12-15-20, ホノルル

⑤ 新海 征治

Design of stimuli-responsive macromolecular complexes using helix-forming polysaccharides
2010 環太平洋国際化学会議, 2010, 12-15-20, ホノルル

[その他]

崇城大学研究室ホームページ
<http://www.nano.sojou-u.ac.jp/laboratory/tamaru/index.html>

九州先端科学技術研究所ホームページ
<http://www.isit.or.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新海 征治 (SHINKAI SEIJI)
崇城大学・工学部・教授
研究者番号: 20245036

(2) 研究分担者

田丸 俊一 (TAMARU SHUNICHI)

崇城大学・工学部・准教授
研究者番号: 10454951