

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750193

研究課題名(和文)チミン複合化微小金属ナノ粒子の光可逆的配向制御による強磁性素子の開発

研究課題名(英文)Development of thymine functionalized metal nanoparticles for light-induced ferromagnetic materials.

研究代表者

宮林 恵子(Miyabayashi, Keiko)

静岡大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50422663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：有機保護剤として光応答性化合物を金属ナノ粒子に複合させることで、光によりスピン配向を可逆的に操作する外部刺激応答性ナノ材料の開発を目指して、光応答性保護剤を有する金ナノ粒子の合成法の確立および光照射による組織化制御を実施した。サイズ制御したドデカンチオール保護金ナノ粒子へ、チミン部位を有するアルキルチオール(チミン誘導体)を導入した。得られた粒子への紫外光照射により金ナノ粒子の粒子間距離は、二量化したチミン誘導体に一致する距離が増加し、粒子が一次元配列することを見出した。さらに、配列させた試料へ異なる波長の紫外光の照射により粒子は無秩序化し、光可逆的に組織化制御可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of nanoparticles (NPs) in a desired form, especially in a highly anisotropic form such as 1D, has receiving significant attention in recent years in relation to advanced devices. Thymine derivative (Thy), which forms dimer reversibly by UV irradiation with different wavelengths of 270 and 220 nm. The gold nanoparticles functionalized by thymine derivatives (Thy-AuNP) were synthesized by ligand exchange reaction of dodecanthiol protected gold nanoparticles (DT-AuNP). Irradiation of UV light (270 nm) to the Thy-AuNP in THF solution resulted in the formation of 1D arrangement comprising photodimerization of Thymine. TEM observation showed the distance between arranged Thy-DT-AuNPs coincides with the size of dimerized Thy derivative (3.6 nm). Thus, Thy ligands were introduced to opposite positions of Au NPs, as anticipated for Au NPs of 2.6 nm size. When UV with 220 nm was irradiated to THF solution containing arranged Thy-DT-AuNPs, 1D ordering disappeared.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：ハイブリッドナノ材料 光機能性ナノ材料 金ナノ粒子 組織化 光二量化 チミン

1. 研究開始当初の背景

微小領域での光記録材料や光スイッチング素子として、光による磁性誘導や磁性転移材料の開発が望まれている。光励起に基づく磁性材料としては、金属シアニド (Y. Einaga, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005) や、希釈磁性半導体 (D. Gamelin, et. al., *Science*, 2009) などを対象として、外部刺激によるスピン制御が報告されているが、いずれも動作温度が低く常温での使用が困難という問題点を有している。一方、バルクでは磁性を示さない金ナノ粒子が常磁性を示すことが報告されており (M. Miyake, et. al. *Phys. Lett. A*, 1999, 三宅ら、*化学と工業* 第 58 巻, 2005) 常温で動作可能な磁性材料として注目を集めていた。特に原子数レベルでサイズ制御した 3nm 以下の微小金ナノ粒子では、離散化した電子軌道の HOMO を占有する電子数により磁性が誘導されることが報告されている (R. Jin et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2010)。

アゾベンゼンやスピロピランなど光により構造異性を示す有機化合物を導入した金属ナノ粒子を、バイオイメージング等へ利用する試みが検討がなされている (M. Piech, et. al., *Langmuir*, 2006)。核酸塩基の一種であるチミンは、260nm の紫外光を照射することで [2+2] 環化反応が進み二量化し、二量化したものに 220nm の光を照射すると開環反応 (単量化) することが知られている。チミンを複合化した金属ナノ粒子では、光反応を利用した凝集状態の制御に関する研究例が認められている (J. Ralston, et. al. *Langmuir*, 2008, Y. Chujo, et. al. *Langmuir*, 2004)。

一方、ナノ粒子の機能化に着目すると、ナノ粒子のサイズや保護剤に用いる有機化合物のアルキル側鎖の長さを制御することで、微小ナノ粒子の表面の特異的部位 (局部) のみに保護剤の導入が可能になってきている。アルキル末端にカルボン酸を有する化合物が局部のみへ導入された金ナノ粒子を合成し、ジアミンを添加することで一次的に配列させることに成功している (F. Stellacci, et. al., *Science*, 2007)。しかしながら、光応答性有機保護剤を利用してナノ粒子を配列制御する試みは認められていなかった。

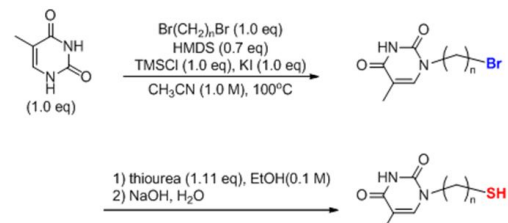
2. 研究の目的

有機保護剤として光応答性化合物を金属ナノ粒子に複合させることで、光によりスピン配向を可逆的に操ることができる外部刺激応答性磁性ナノ材料の開発を目的とした。具体的には、微小化により磁性を発現する金ナノ粒子上へ、部位特異的に核酸塩基の一つであるチミンを配位させ、その可逆的な光二量化-単量化を利用して金ナノ粒子の配列-無秩序化を図るナノ粒子の光による可逆なスピンの配向制御という新しい概念に基づく強磁性材料の設計・開発と物性評価を目的とした。

3. 研究の方法

(1) チミン誘導体を導入した金ナノ粒子の合成

チミンを有するアルキルチオールは、Scheme 1 に従い合成した。ナノ粒子の局部のみに選択的にチミン誘導体 (Thy-(CH₂)_n-SH) を導入するには、用いる金ナノ粒子のサイズを最適化する必要がある。B Brust の液相還元法に準じて金ナノ粒子を調製した。カルボン酸の金ナノ粒子の局部への導入が報告 (F. Stellacci, et. al., *Science*, 2007) されている粒径 2.6nm のドデカンチオール保護金ナノ粒子を合成した後に、炭素鎖長が 12 の Thy-(CH₂)₁₂-SH を配位子交換法で導入した。



Scheme 1 チミン誘導体の合成

(2) 光応答性保護剤を有するサイズの異なる金ナノ粒子の合成

金ナノ粒子のサイズが微小化するに従い磁化が強くなるという報告 (T. Yamamoto, et. al. *Phys. Rev. Lett.*, 2004) から、光応答性保護剤を有する金ナノ粒子の微小化を検討した。還元剤の添加速度の制御により、強い磁性が期待される 1.5nm のドデカンチオール保護金ナノ粒子 (Au₅₅) を合成し、Thy-(CH₂)₁₂-SH を配位子交換法により導入した。

(3) 金ナノ粒子の光応答性評価

金ナノ粒子のサイズ、粒子間距離、配列状態や有機保護剤導入量の評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) UV-vis 測定により実施した。バンドパスフィルターで照射波長を選択した低圧水銀光源を使用し、経時照射で試料の UV-vis 測定及び TEM 観察により光応答性を評価した。チミンの光二量化では、*cis-syn*, *trans-syn*, *cis-anti*, *trans-anti* の 4 種の生成物が生成する。金ナノ粒子間の組織化を促進するため、*trans* 体選択率を向上させる。*trans* 体は三重項励起状態を経て形成するため、光増感剤の添加による選択率の向上を検討した。長周期組織化したナノ粒子へ 220nm の紫外光照射により無秩序化を図り、可逆応答を評価した。

4. 研究成果

(1) 光機能性有機化合物を導入した金ナノ粒子の合成

金ナノ粒子を調製する際、既報の調製法では粒子サイズの再現性や、得られる粒子のサイズ分布が広いという問題点が生じたため還元剤である NaBH₄ の添加速度をシリンジボ

ンプで制御することで、粒径制御を行った。NaBH₄ 溶液の添加にかけた時間に対する得られた金ナノ粒子の平均粒子径を図1にプロットした。還元剤を7分かけて滴下した場合、目的とする2.5nmの金ナノ粒子が調製できた。チミン誘導体の導入は、局部に選択的に導入させるため配位子交換法を用い、導入量は反応時間及び誘導体の添加量を変えることで制御した。チミン誘導体の導入量が保護剤総量の20%であっても粒子が凝集するため、粒子当たり約5分子のチミン誘導体(保護剤総量の5.6%)を導入した金ナノ粒子を調製した(図2)。

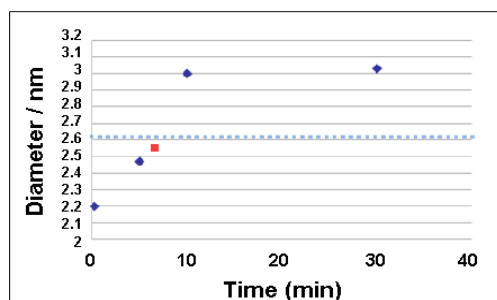


図1 還元剤の添加時間と得られる金ナノ粒子の平均粒子径の相関

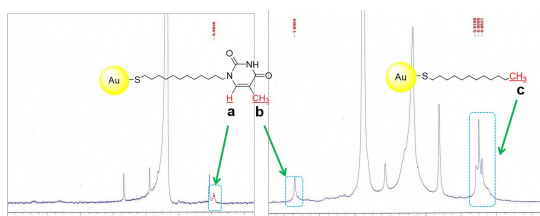


図2 1粒子当たり5分子のチミン誘導体を導入した金ナノ粒子のNMRスペクトル

2nm以下の金ナノ粒子は、THFを溶媒とした単相還元により調製した。調製した金ナノ粒子のTEM像と粒子径分布を図3に示す。平均粒径1.6nmの粒子を得た。2.5nmのナノ粒子と同様に、配位子交換法によりチミン誘導体を導入し、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法及びNMRで評価した。

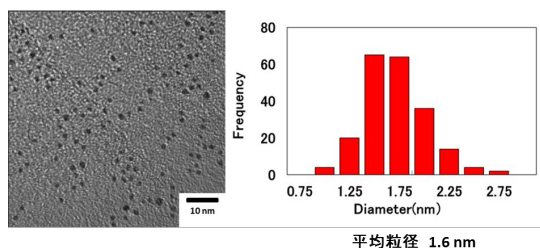


図3 溶媒にTHFを用いて調製した平均粒子径1.6nmの金ナノ粒子

本研究において開発した、還元剤の添加速度の制御による粒子径制御法は、従来の、金属イオンに対する保護剤比率の制御や還元

剤の添加量の制御と比較し簡便であり、金属ナノ粒子の成長時の速度を制御した調製であり、大量合成など工業的な応用につながると期待できる。

(2) 光応答性金ナノ粒子の評価

調製したチミン誘導体導入金ナノ粒子のTHF中での光応答性を評価した。光照射時間が長くなるに従い、UV-visスペクトルに見られるチミン部位由来の270nmのピークは減少し、二量化由来の220nmのピークの増加が確認できた(図4)。光照射前後のTEM像と粒子間距離分布を図5に示す。TEM像には、光照射前には認められなかった1列に並んだ粒子が認められ、配列した粒子間距離を評価したところ、チミン誘導体が二量化した距離(3.6nm)の増加が認められた。

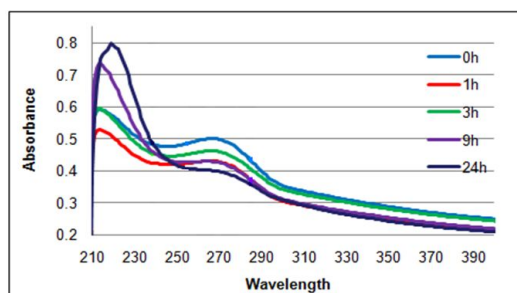


図4 チミン誘導体を導入した金ナノ粒子への光照射(270nm)のUV-visスペクトルの経時変化

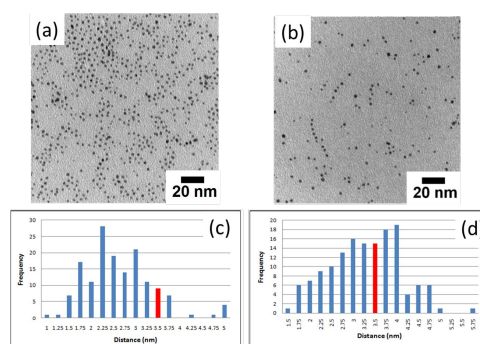


図5 光照射前((a)、(c))後((b)、(d))のチミン誘導体導入金ナノ粒子のTEM像と粒子間距離分布

可逆性の評価のため配列したナノ粒子へ220nmの紫外光を照射した。UV-visスペクトルの経時変化を図6(a)に示す。照射時間が長くなるに従い、220nmのピークは小さくなり、270nm付近の吸光度増加が認められ、チミン部位の開環が示唆された。光照射後のTEM像には配列した粒子はほとんど認められなかった。光照射前後の粒子の配列数の分布を算出した結果を図6(b)に示す。光照射により配列数の多い粒子は減少していることから、二量化したチミンの開環による無秩序化が進んだと考えられる。

微小化した平均粒子径1.6nmの金ナノ粒子についても同様に光照射を実施した。UV照射6時間後にはチミン塩基由来の270nm付近の

吸収ピークは消失し、二量化由来のピークが220nmに観測された。微小化することにより、2.5nmの金ナノ粒子の場合と比較し、短時間でのチミン部位由来のピーク消失が認められた。微小化により粒子の溶液内での移動性が向上したため、二量化が早く進んだと考えられる。照射後の組織体には一次元配列した粒子が認められ、金ナノ粒子の粒子間距離をTEM像から算出したところ、チミン誘導体が二量化した際の粒子間距離の3.6nmに一致する距離が認められた。2.5nmのナノ粒子と比較し、長さが短い傾向が認められ、金ナノ粒子のサイズにより、組織化挙動が異なることが示唆された。

光による金ナノ粒子の可逆的な組織化が可能であることを明らかにした。

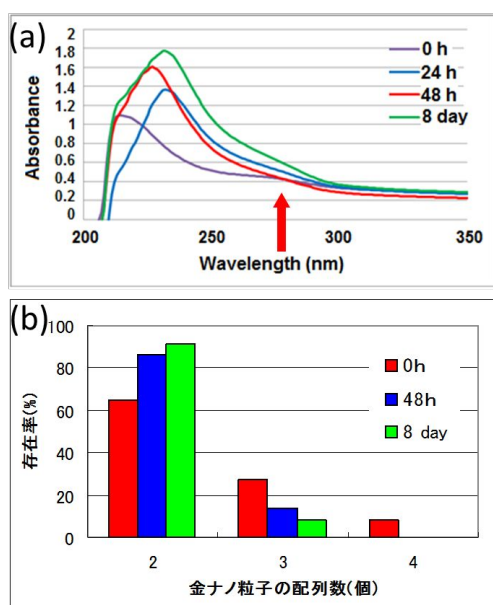


図 6 チミン誘導体を導入した金ナノ粒子への照射 (220 nm) の UV-vis スペクトルの経時変化(a)と照射後の TEM 像から算出した配列数の分布(b)

本研究では、光機能性有機保護剤を導入した金ナノ粒子を合成し、異なる波長の照射により、可逆的な組織化制御を達成した。さらに、強磁性が期待できる1.6nmの金ナノ粒子へ光機能性保護剤を導入し組織化制御をおこなった。今後、金ナノ粒子の組織化物の磁気特性の評価を行う予定である。さらに、金と比較し安価な銀ナノ粒子と光機能性有機化合物との複合化を行い、光による可逆的な組織化制御や磁気特性の評価を行いたいと考えている。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 8 件)

「有機保護剤の可逆的光二量化反応による金ナノ粒子の組織化挙動」宮林恵子、平居真之介、平崎貴大、三宅幹夫、石油学会第63回研究発表会 2014年5月26日

「チミン誘導体保護金ナノ粒子及び金ナノクラスターの合成と照射挙動」高橋涼、平居真之介、三宅幹夫、宮林恵子、日本化学会第94春季年会、2014年3月29日

「有機表面修飾剤の可逆的光二量化反応を利用した金ナノ粒子の組織化挙動」三宅幹夫、宮林恵子 第17回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会、2013年11月29日

「光機能性有機保護剤の合成と金ナノクラスターとの複合化」高橋涼、三宅幹夫、宮林恵子、第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013年11月2日

“Characterization of Dodecanethiol Protected Au_(25-x)Ir_x Clusters by MALDI FT-ICR MS” Keiko Miyabayashi, Syuuhei Shirakawa, Mikio Miyake 4th Asia Oceania Mass Spectrometry Conference (invited), July, 9, 2013

「クマリン誘導体保護金ナノ粒子の照射による自己組織化挙動」平崎貴大、宮林恵子、三宅幹夫、日本化学会第93春季年会、2013年3月23日

「クマリン誘導体保護金ナノ粒子の合成と照射挙動」平崎貴大、宮林恵子、三宅幹夫、平成24日本化学会北陸支部研究発表会、2012年11月17日

“1 D Organization of Gold Nanoparticles by the Aid of Organic Protective Agents” K. Miyabayashi, Z. Shen, S. Hirai, and M. Miyake, The 6th International Conference on Gold Science Technology and its Applications, October, 2012

[その他]

ホームページ等

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tkmiyab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮林 恵子 (MIYABAYASHI, Keiko)

静岡大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50422663