

自己評価報告書

平成23年 4月 27日現在

機関番号：17102

研究種目：新学術研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20111008

研究課題名（和文） 金属錯体を基盤とするソフト分子システムの開発

研究課題名（英文） Design of soft-supramolecular systems based on metal complexes

研究代表者

君塚 信夫 (KIMIZUKA NOBUO)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90186304

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料、複合材料・物性、

超分子化学、自己組織化

1. 研究計画の概要

本研究は、分子の自己組織化に基づいてナノスケールの散逸構造を構築するための方法論を開拓し、分子システムにおける創発化学を具現化することを目的とする。従来の超分子化学や材料科学は、熱力学的平衡条件を暗黙の前提として展開されてきた。一方、非平衡系における分子集合により、ナノレベルの散逸構造や非線形現象を導き出すことは創発化学を開拓する上で本質的な問題である。

2. 研究の進捗状況

平成22年度までに、【1】分子情報の創発化学：非線形な分子情報変換特性を示す金属錯体ナノシステムの開発、【2】非平衡条件下におけるナノスケールの散逸構造構築を進めてきた。①については、ソフト・ハードな金属イオンの双方と錯体形成しうる多官能性配位子を合成し、金属イオンの組み合わせやシークエンスに依存して多重かつ非線形応答（自己集合＋発光機能）を示す分子システムの構築に成功した。また②については、濃度勾配に従った物質拡散を伴う（非平衡）液-液界面を取り上げ、水、有機溶媒に $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ アニオンとテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩をそれぞれ溶解しておき、両相を接触させた界面に紫外光照射すると、界面から水相にむけて周期的なナノ空孔構造を有する金ナノワイヤーが生長することを見いだした。このメカニズムとして、界面で形成された $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ アニオンと TBA からなるイオン対がナノワイヤー状に生長した“散逸ナノ構造”が形成され、それが光還元される機構を提出した (Small, 2009, 5, 2043)。

3. 現在までの達成度

②おおむね良好

昨年までに、ナノ次元の散逸構造が存在することを、世界で初めて報告し (Small, 2009)、この研究成果は創発化学を先導する成果と位置づけられる。このように、当初の予定どおり計画は順調に推移している。

4. 今後の研究の推進方策

昨年度までの成果に基づき、ナノスケールの散逸構造を、界面非平衡系における分子の自己組織化に基づいて創出する方法論を一般化するために、次の展開をはかる。

①有機-水界面における錯形成反応を利用した新しい散逸ナノ構造の形成

有機相に多官能性配位子を、水相に金属イオンを溶解させ、両相を接触させる。界面における錯形成反応が有機相から水相への配位子の流束に支配されるのであれば、水相に高分子錯体ナノファイバーが形成されるものと期待される。熱力学的平衡条件において形成される高分子錯体との構造上の違いを明らかにして、散逸ナノ構造に独自の錯体構造と機能を導く方法論を開拓する。

②有機（イオン液体）-水界面における散逸“超構造”の形成とその場観察

共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) を用いて散逸ナノ構造を“その場”観察する。このために、界面において静電的相互作用・疎水性相互作用を駆動力とする蛍光性ナノファイバーの形成について系統的に探索する。既に予備的な実験から、アニオン性シアニン色素の水溶液をイオン液体（1,3-ジアルキルイミダゾリウム塩）の上に展開すると、界面でナノファイバーが形成されることを見いだしてい

る。界面における分子流束がモルフォロジーに及ぼす効果を明らかにして、散逸“超構造”の概念提唱に結びつける。

さらに、これら散逸ナノ構造の構築技術を領域内に広く提供し、連携研究によりメカニズムや応用を推し進め、自己組織化に基づく創発化学の基盤を築く。

5. 代表的な研究成果

(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 5 件)

①T. Nakashima, N. Kimizuka, “Water/Ionic Liquid Interfaces as Fluid Scaffolds for Two-Dimensional Self-Assembly of Charged Nanospheres.” *Langmuir*, **27** (4), 1281-1285, 2011, 査読有。

②M-a. Morikawa, K. Kim, H. Kinoshita, K. Yasui, Y. Kasai, N. Kimizuka, “Aqueous Nanospheres Self-Assembled from Hyperbranched Polymers and Silver Ions: Molecular Inclusion and Photoreduction Characteristics.” *Macromolecules*, **43**(2), 8971-8976, 2010, 査読有。

③R. Kuwahara, K. Kuroiwa and N. Kimizuka, “Synthesis of Lipophilic Gold Nanosheets by Using Reducing Stabilizers and Their Reversible Transformation between Golden Solid.” *Chem. Lett.*, **39**, 226-227, 2010, 査読有。

④T. Soejima, M. Morikawa, N. Kimizuka “Holey Gold Nanowires Formed by Photoconversion of Dissipative Nanostructures Emerged at the Aqueous-Organic Interface.” *Small*, **5**(18), 2043-2047, 2009, 査読有。

⑤T. Soejima, N. Kimizuka, ” One-Pot Room-Temperature Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanocorolla in Water.” *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(40), 14407-14412, 2009, 査読有。

[学会発表] (計 6件)

①N. Kimizuka, “Interfacial Self-Assembly for Dissipative- and Kinetically Controlled Nanostructures” International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry: ISMSC, 2010. 6. 10, Nara Prefectural New Public Hall, Nara,

②N. Kimizuka, “Adaptive Self-Assembly in Coordination Nanoparticles of Nucleotides” The 3rd International NanoBio 2010 Conference 2010, 2010. 8. 26, ETH Zurich, Switzerland

③N. Kimizuka, “Self-assembly in soft coordination nanosystems” The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), 2010. 12. 16, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA

④M-a. Morikawa, K. Kim, H. Kinoshita, K. Yasui, Y. Kasai, N. Kimizuka, “Amphiphilic core-shell structured nanoparticles self-assembled from hydrophobic hyperbranched polymers and silver ions”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), 2010. 12. 17, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA

⑤森川全章・君塚信夫 “イオン液体/水界面における非平衡拡散プロセスを利用した超分子ナノファイバーの形成と形態制御” 新学術領域 第1回公開シンポジウム, 2010. 2. 5, キャンパスプラザ京都

⑥君塚信夫 “金属錯体を基盤とするソフト分子システムの開発” 新学術領域全体会議, 2009. 8. 21, 札幌

[図書] (計 2件)

①君塚信夫 “超分子金属錯体 3.4.1 無限錯体とナノマテリアル化学”, 三共出版, pp.319-331, 2009年

② Nobuo KIMIZUKA “Self-Assembly of Supramolecular Nanofibers”, Springer, pp.1-26, 2008年

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:
○取得状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ
<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka/>