

## 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25年 5月22日現在

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究（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・工学研究院・応用化学部門

研究者番号：90186304

研究成果の概要（和文）：非平衡系非平衡系界面における分子の自己組織化について研究した。 $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ 錯体水溶液と脂溶性アンモニウム塩のクロロホルム溶液のなす界面に紫外光を照射すると、発達した多孔性の金ナノワイヤーが形成された。これは、水—有機界面で形成された  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ /脂溶性アンモニウム塩のイオン対が、濃度勾配を駆動力として水相へナノワイヤー状集合体として生長し（散逸ナノ構造）、この散逸ナノ構造が界面近傍で光還元されたものであることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The term “self-assembly” encompasses two features – one is static self-assembly which occurs near at the thermal equilibrium, and the other is dynamic (or dissipative) self-assembly that emerge at far from thermodynamic equilibrium. Until now, emergence of nano-scale dissipative structures has not been reported. In this study, we have shown that nano-scale dissipative structures are self-assembled from  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  and tetra-alkyl ammonium ions at the aqueous/organic interface. We define dissipative nano-structures as steady-state populations of ordered molecular assemblies that are maintained only under nonequilibrium conditions, i.e, by continuously supplying energy to the system. As such structures dissipate at thermal equilibrium, it was necessary to convert them to stable nanostructures so that they become observable by electron microscopy. In this study, the dissipative nanostructures of  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ /tetra-alkyl ammonium ion pairs self-assembled at the liquid-liquid interface under far-from-equilibrium conditions was photo-reduced to gold nanowires which contain regularly positioned nanocavities. It was produced by photochemical reduction of linear dissipative nanostructures emerged in conjunction with the continuous vectorial transport of tetra-alkyl ammonium ions across the interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2009年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2010年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2011年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2012年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
総計	46,000,000	13,800,000	59,800,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学

キーワード：ナノ材料、複合材料、超分子化学、自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

自己集合(self-assembly)は、静的(static)な自己集合と動的(dynamic)な自己集合に分類される。前者は熱力学的平衡近傍での自己集合であり、後者は熱力学的平衡から遠い条件で物質が自発的にパターンや構造体(散逸構造)を形成するものである。従来の分子集合化学、超分子科学は熱力学的平衡すなわち静的な自己集合を基礎としており、様々な分子集合体や超分子が開発され、発展してきた。一方、非平衡条件下における静的自己集合現象をナノレベルで捉えようとする試みは、固体表面上における溶媒蒸発過程(dewetting)を利用するパターン形成に限られ、非平衡界面を利用してナノレベルの散逸構造を構築しようとする研究は皆無であった。

## 2. 研究の目的

本研究は、非平衡系界面における分子の自己組織化現象を取り上げ、熱力学に支配される静的な分子組織化と、非平衡系で見出される動的自己組織化現象を融合して、ナノスケール散逸構造を生み出すこと、もって創発化学における新領域を拓くことを目的とした。

## 3. 研究の方法

非平衡状態を利用する分子の動的自己組織化という観点から、液-液あるいは固-液界面における分子流束(フラックス)の存在下において形成されるナノ構造形成を、電子顕微鏡(TEM, SEM)ならびに共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)を用いて観察・評価した。

## 4. 研究成果

(1)  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  錯体水溶液と脂溶性アンモニウム塩のクロロホルム溶液を接触させ、その巨視的な液-液界面に紫外光を照射すると、発達した金ナノワイヤーが形成された。一方、予め両相を激しく攪拌して熱力学平衡に達せしめた後に光照射すると、金ナノ粒子の凝集物しか得られなかった。すなわち、水-有機界面で形成された  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ /脂溶性アンモニウム塩のイオン対が、アンモニウム塩の濃度勾配を駆動力とする有機層から水層への溶解拡散と連動して水相へナノワイヤー状集合体として生長し、この構造が界面近傍で光還元されて金ナノワイヤー構造を与えたものと考えられる。この金ナノワイヤーは、その中心部にほぼ一定間隔でナノ空隙が存在しており、界面における光還元反応が空間的、時間的にリズムカル(振動的)な特徴を有することが示唆される。このような、振動性(時空間でのゆらぎ)は、散逸構造に特有の現象である。すなわち、この結果は、ナノレベルの散逸構造“散逸ナノ構造”が存在することを示している。

(2)非線形性とエネルギー・物質の流れが協同的に働いてはじめて出現する“散逸ナノ構造”の形成を一般化するためには、液-液界面におけるダイナミックな構造形成プロセスを *in situ* に観察することが必要と考えられた。

そこで、イオン液体-水界面における分子集積現象に着目した。イミダゾリウム塩を構成要素とするイオン液体-水界面においては、濃度勾配に従って界面を隔てたイミダゾリウムイオンの拡散がおこるものと期待した。そこで、イオン液体と水のなす界面において、水中のアニオン性色素分子と有機カチオンのイオン対形成ならびに自己集積挙動を共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)を用いて検討した。イミダゾリウムイオンと相互作用するアニオン性色素を種々探索した結果、あるシアニン色素を水相に溶解しておく、①イオン液体-水界面で柔軟なナノファイバー構造が形成されること、また②このナノファイバーが界面から水相にむけ U 字型の超構造をとりつつ成長することを、CLSM を用いて直接観察することに成功した。この U 字型構造は、系が熱力学的平衡に達すると失われ、伸びきったナノファイバー構造へとゆっくりと変換された。以上より、この現象は、シアニン色素とイミダゾリウム塩から成るナノシートが、界面を隔てた分子フラックスの存在により規定された高次構造(散逸超構造)を形成したものであることが明らかとなった。

この成果は、界面を隔てて分子フラックスが存在する非平衡条件下で、熱力学的に安定な構造が形成される自己集合現象がおこる場合、その高次構造が非平衡分子流の影響をうけて制御されることを意味する。すなわち、非平衡条件における熱力学平衡に基づく自己組織化現象は、非平衡プロセスの影響を大きくうけて、マクロな構造パラメーターが改変されるという新しい原理を見出した。

次に、新しい非平衡界面として、カチオン性合成脂質(固体)とシアニン色素水溶液の界面における散逸ナノ構造形成について検討した。ジアルキルアンモニウム塩や、三鎖型両親媒性化合物の粉末あるいはキャストフィルムとアニオン性シアニン色素水溶液を接触させたところ、固体(キャストフィルム)表面からナノファイバーが生長する現象を見出した。このナノファイバーは脂質-シアニン色素複合体であり、これまで脂質固体と水の接触により液晶二分子膜が膨潤して形成されるミエリン構造とは構造形成原理を全く異にする新しい現象である。このように、非平衡界面において特異的な分子の自己組織化“散逸ナノ構造の形成”が起こることを一般化し、創発化学の新分野を拓いた。

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 29 件)

1. R-H. Jin, J-J. Yuan, N. Kimizuka, “Bioinspired Synthesis of Soft-Nanofilament-Based Coating Consisted of Polysilsesquioxanes/Polyamine and Its Divergent Surface Control”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, DOI: 10.1021/am400025z
2. K. Matsuura, K. Watanabe, Y. Matsushita, N. Kimizuka, “Guest-binding behavior of peptide nanocapsules self-assembled from viral peptide fragments”, *Polymer Journal advance*, 2012, DOI: 10.1038/pj.2012.235
3. M. Morikawa, A. Takano, S. Tao, N. Kimizuka, “Biopolymer-Encapsulated Protein Microcapsules Spontaneously Formed at the Ionic Liquid-Water Interface”, *Biomacromolecules*, 2012, DOI:10.1021/bm301371t
4. M. Morikawa, N. Kimizuka, “Converting Molecular Information of Redox Coenzymes via Self-Assembly”, *Chem. Commun.*, 48 (90), 11106–11108, 2012, DOI:10.1039/C2CC35827A
5. T. Singh, P. Bharmoria, M. Morikawa, N. Kimizuka, A. Kumar, “Ionic Liquids Induced Structural Changes of Bovine Serum Albumin in Aqueous Media: A Detailed Physicochemical and Spectroscopic Study”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(39), 11924–11935, 2012, DOI: 10.1021/jp303609h
6. R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, “In situ STM Investigation of Aromatic Poly(azomethine) Arrays Constructed by “On-site” Equilibrium Polymerization”, *Langmuir*, 28, 39, 13844–13851, 2012, DOI: 10.1021/la302863h
7. T. Nakashima, N. Kimizuka, “Controlled self-assembly of amphiphiles in ionic liquids and the formation of ionogels by molecular tuning of cohesive energies”, *Polymer Journal*, 44, 665–671, 2012, DOI: 10.1038/pj.2012.73
8. K. Kuroiwa, M. Yoshida, S. Masaoka, N. Kimizuka et.al. “Self-Assembly of Tubular Microstructures from Mixed-Valence Metal Complexes and Their Reversible Transformation by External Stimuli” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 656–659, 2012, DOI: 10.1002/anie.201105080
9. T. Soejima, R-H. Jin, Y. Terayama, N. Kimizuka et.al., “Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanocoral Structures in Ever-Changing Aqueous Reaction Systems”, *Langmuir*, 28, 5, 2637–2642, 2012, DOI:10.1021/la203943j
10. R. Kuwahara, S. Fujikawa, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, “Controlled Polymerization and Self-Assembly of Halogen-Bridged Diruthenium Complexes in Organic Media and Their Dielectrophoretic Alignment”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 1192–1199, 2012, DOI: 10.1021/ja208958t
11. J. Liu, M. Morikawa, N. Kimizuka, “Conversion of Molecular Information by Luminescent Nanointerface Self-Assembled from Amphiphilic Tb(III) Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 43, 17370–17374, 2011, DOI: 10.1021/ja2057924
12. N. Noguchi, K. Kuroiwa, N. Kimizuka et al. “Controlled morphology and photo-reduction characteristics of poly-oxometalate(POM)/lipid complexes and the effect of hydrogen bonding at molecular interfaces”, *Chem. Commun.*, 47, 6455–6457, 2011, DOI: 10.1039/C1CC10231A
13. T. Nakashima, N. Kimizuka, “Water/Ionic Liquid Interfaces as Fluid Scaffolds for Two-Dimensional Self-Assembly of Charged Nanospheres”, *Langmuir*, 27 (4), 1281–1285, 2011, DOI: 10.1021/la1038987
14. M. 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, DOI: 10.1021/ma1017956
15. R. Nishiyabu, C. Aime, R. Gondo, K. Kaneko, N. Kimizuka, “Selective inclusion of anionic quantum dots in coordination network shells of nucleotides and lanthanide ions”, *Chem. Commun.*, 46, 4333–4335, 2010, DOI: 10.1039/c001012j
16. 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
17. C. Aime, R. Nishiyabu, R. Gondo, N. Kimizuka, “Switching On Luminescence in Nucleotide/Lanthanide Coordination Nanoparticles via Synergistic Interactions with a Cofactor Ligand”, *Chem. Eur. J.*, 16, 3604–3607, 2010, DOI: 10.1002/chem.201000007

18. R. Nishiyabu, C. Aime, R. Gondo, T. Noguchi, N. Kimizuka, "Confining molecules within aqueous coordination nanoparticles by adaptive molecular self-assembly", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 9465-9468, 2009, DOI: 10.1002/anie.200904124
  19. T. Soejima, N. Kimizuka, "One-Pot Room-Temperature Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanocorolla in Water", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.131, No.40, 14407-14412, 2009, DOI: 10.1021/ja904910m
  20. T. 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, DOI: 10.1002/smll.200900348
  21. T. Soejima, T. Hasegawa, M. Morikawa, N. Kimizuka, "Photoinduced Outgrowth of Gold Nanotadpoles in Aqueous Bilayer Dispersions", *Chem. Lett.*, 38, 7, 688-689, 2009, DOI: 10.1246/cl.2009.688
  22. R. Nishiyabu, N. Hashimoto, C. Adachi, Y. Katayama, N. Kimizuka, et al. "Nanoparticles of Adaptive Supramolecular Networks Self-Assembled from Nucleotides and Lanthanide Ions", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6, 2151-2158, 2009, DOI: 10.1021/ja8058843
  23. C. Aime, R. Nishiyabu, R. Gondo, K. Kaneko, N. Kimizuka, "Controlled self-assembly of nucleotide-lanthanide complexes: specific formation of nanofibers from dimeric guanine nucleotides", *Chem. Commun.*, 6534-6536, 2008, DOI: 10.1039/b815779k
  24. 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, DOI: 10.1021/ja711355j
- [学会発表] (計 44 件)
1. 君塚信夫, "非平衡系界面における分子の自己組織化と散逸ナノ構造", 分子ナノシステムの創発化学 領域終了シンポジウム、東京国際フォーラム、2013/2/1
  2. N. Kimizuka, "Self-Assembly of Coordination Nano-architectures near and far from the thermal equilibrium", Asia Nano 2012, Lijiang China, 2012/9/9
  3. 君塚信夫, "ナノ界面の自己組織化制御に基づく機能性高分子システムの創成", 第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012/05/31
  4. N. Kimizuka, "Self-Assembly of Coordination Nano-architectures and their Unique Characteristics", Seoul National University, 2012/5/24
  5. M. Morikawa, N. Kimizuka, "Self-assembly and materials chemistry at the water/ionic liquid interface", The 14th Asian Chemical Congress 2011, Bangkok, Thailand, 2011/9/8
  6. 森川全章, 君塚信夫, "液-液界面非平衡系の分子集合と超分子光加工による高次構造創発", 分子ナノシステムの創発化学第 3 回全体会議、大分県亀の井ホテル、2011/8/19
  7. N. Kimizuka, "Self-Assembly and Interfacial Characteristics of Soft-Coordination Systems", MANA International Symposium 2011, Tsukuba International Congress Center, 2011/3/2
  8. N. Kimizuka, "Controlled self-assembly in coordination polymers", PACIFICHEM2010, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2010/12/18
  9. N. Kimizuka, "Self-assembly in soft coordination nanosystems", PACIFICHEM2010, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2010/12/16
  10. N. Kimizuka, "Adaptive Self-Assembly in Coordination Nanoparticles", 3<sup>rd</sup> International NanoBio Conference 2010, ETH Zurich, Switzerland, 2010/8/26
  11. N. Kimizuka, "Interfacial Self-Assembly for Dissipative- and Kinetically Controlled Nanostructures", International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry: ISMSC, Nara Prefectural New Public Hall, 2010/6/8
  12. 君塚信夫, "金属錯体の自己組織化とナノ界面科学", 第 90 回 日本化学会春季年会, 近畿大学, 2010/3/26
  13. N. Kimizuka, "Self-assembly in Coordination Nanowires and Nanoparticles", MESA+/Kyushu "Academic Cooperation" Workshop 2009, Enschede, The Netherlands, 2009/10/12
  14. N. Kimizuka, "Self-assembly of Coordination Polymers and their Interfacial Characteristics", The Japan-Canada Coordination Specie Symposium (JaCCS 2009), Calgary, Canada, 2009/7/10

15. N. Kimizuka, "Self-Assembly and the Chemistry at the Nano-Interface", Henkel Technical Conference, Minoo, Osaka, 2009/5/15
16. 君塚信夫, 「金属錯体の自己組織化とナノ界面特性」第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009/3/31
17. 君塚信夫, 「自己組織化によるナノ界面の構築と機能」日本化学会第89春季年会, 日本大学, 2009/3/30
18. N. Kimizuka, "Self-Assembly of Coordination Nanowires, Nanoparticles and their Interfacial Characteristics" The 2008 Japan-USA Seminar on Polymer Synthesis, Awaji, Hyogo, 2008/12/13
19. N. Kimizuka, "Lipophilic supramolecular nanofibers self-assembled from 1D metal complexes", Chemistry Seminar, Pusan National University, Korea, Pusan, 2008/6/16
20. N. Kimizuka, "Self-assembly and interfacial materials chemistry in ionic liquids", 3rd Australasian Symposium on Ionic Liquids ASIL-3, Melbourne, Australia, 2008/5/16

[図書] (計 5 件)

1. 君塚信夫, 8章2節・超分子化学と溶液錯体化学の接点 錯体の溶液化学 錯体化学会選書 8 三共出版 pp.314-325, 2012
2. N. Kimizuka, T. Nakashima, "Molecular Self-Assembly in Ionic Liquids", Electrochemical aspects of ionic liquids-second edition, WILEY, pp.169-182, 2011
3. 君塚信夫, 3章4節・一次元高分子錯体の自己集積 超分子金属錯体 錯体化学選書 5, 三共出版, pp.319-333, 2009
4. N. Kimizuka, "Self-Assembly of Supramolecular Nanofibers" Advances in Polymer Science/Self-Assembled Nanomaterials I Nanofibers, Springer, pp.1-26, 2008
5. 君塚信夫, "第4章4節.イオン性液体中における分子組織体の形成", イオン液体の開発と展望, 株式会社シーエムシー出版, pp.107-116, 2008

[産業財産権]

○出願状況 (計 5 件)

1. 名称: ヒートポンプシステム  
発明者: 君塚信夫  
権利者: (株) デンソー、九州大学  
種類: 特許権  
番号: 特願 2012-280745  
出願年月日: 2012年12月25日

国内外の別: 国内

2. 名称: Ferroelectric liquid  
発明者: N. Kimizuka, M. Morikawa et al  
権利者: Kyushu University  
種類: 特許権  
番号: 61/727341  
出願年月日: 2012年11月16日  
国内外の別: 外国
3. 名称: 新規イオン液体およびその用途  
発明者: 君塚信夫、森川全章  
権利者: 九州大学  
種類: 特許権  
番号: 特願 2012-194604  
出願年月日: 2012年9月4日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

1. 名称: 酸化チタン含有ナノ構造体被覆型構造物及びその製造方法  
発明者: 金 仁華、君塚信夫、副島哲朗  
権利者: 九州大学 財川村理化学研究所  
種類: 特許権  
番号: 特許第 5203231 号  
出願年月日: 2013年2月22日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka/>

6. 研究組織
  - (1)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
  - (2)研究分担者/連携研究者  
黒岩 敬太 (KUROIWA KEITA)  
崇城大学工学部ナノサイエンス学科  
准教授  
研究者番号: 70336006  
(H21~連携研究者、H22~九大から転出)  
森川 全章 (MORIKAWA MASA-AKI)  
九州大学大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 10363384  
(H21~連携研究者)