

平成 22 年 5 月 6 日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19205030

研究課題名（和文） 自己組織性を有する新しい錯体分子膜の創製と機能

研究課題名（英文） Development of novel molecular films based on self-assembly of coordination compounds

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

研究成果の概要（和文）：本研究では、脂質によりパッケージングされた一次元トリアゾール錯体のスピン転移特性を検討した。興味深いことに、脂質被覆型トリアゾール錯体において、疎媒性効果ならびに、自己組織化と連動したスピン状態の変化（スピン転換，spin conversion）が起こることが明らかとなった。金属錯体の疎媒性効果は、イオン性錯体の物性を溶液系で制御するための一般的かつ有用な方法論となるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：We developed the lipid packaging technique to 1D Fe^{II} 1,2,4-triazole complexes. Surprisingly, the complex leads to the stabilization of low spin (LS) complexes in organic media and consequent control of spin conversion via dynamic self-assembly of linear coordination chain. Therefore, supramolecular control of coordination polymer or introduction of dynamic self-assembly are of great value to optimize the spin state in organic media.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	28,800,000	8,640,000	37,440,000
2008年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
年度			
総計	40,200,000	12,060,000	52,260,000

研究分野：分子組織化学

科研費の分科・細目：機能物質化学・4804

キーワード：ナノ金属錯体、トリアゾール、自己組織化、

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は、これまで”分子の自己組織化”を基礎に、一次元金属錯体を主鎖とする脂溶性ナノワイヤーを開発してきた。一次元ハロゲン架橋白金混合原子価錯体を脂質による超分子被覆したナノワイヤーにおい

ては、分子集合と一次元共役電子系の形成を初めて連動でき、また一次元鎖内の電荷移動を脂質の分子構造に依存して制御できること(超分子バンドギャップ工学)を示した。また、アルキル鎖を導入したトリアゾール錯体が有機溶媒中でヒートセット型のゲルを形

成したり、スピנקロスオーバー特性を有する均一透明なフィルムを形成するなどの知見を得ている。これらの研究を遂行するなかで、脂溶性部位を導入したり、脂質パッケージングされた一次元金属錯体が、従来にはない溶媒依存効果を有する可能性に気付いた。そこで、本研究課題では、脂質によりパッケージングされた一次元トリアゾール錯体のスピントランス特性を検討し、溶媒中における一次元トリアゾール錯体の構造制御、スピントランス制御を目指した。

2. 研究の目的

先に述べたように、アルキル鎖を導入したトリアゾール配位子を用いるアプローチにより、有機溶媒中に分散可能な脂溶性 Fe^{II} トリアゾール錯体を合成できた。他の研究グループにおいても、機能的スピントランス錯体を創製するために、さまざまなアルキル基をトリアゾール錯体に導入することが検討されている。しかしながら、トリアゾール配位子にかさ高い置換基を導入することは、一般的に Fe^{II}-N 結合の距離の増大を招き、LS 錯体を不安定化させる方向に働くため、賢明なアプローチではない。一方、4 節で述べた脂質被覆法をトリアゾール錯体に応用すれば、Fe^{II} トリアゾール錯体のスピントランス特性を制御するための、より優れた方法論を与えるものと期待される。

3. 研究の方法

脂質被覆型の Fe^{II} 1, 2, 4-トリアゾール錯体は既報に準じて合成した。この合成物を有機溶媒に溶解させ、紫外可視分光光度計、円偏光二色性スペクトル、原子間力顕微鏡測定などを行った。

4. 研究成果

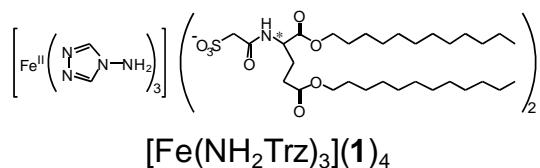


図 1 [Fe(NH₂Trz)₃](1)₂ の分子構造

アニオン性脂質として、キラルなグルタミン酸骨格を含む脂質分子を導入した [Fe(NH₂Trz)₃](1)₂ (図 1) は、固体粉末では無色であり、HS 状態にある。一方、この錯体をトルエンに分散すると紫色を呈し、低スピン (LS) 状態が、溶液中において著しく安定化されたことを示している。トルエン溶液の AFM 観察においては、発達したナノファイバー構造が観察された。(図 2a) また、この溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した

ところ、540nm の吸収が観察され、LS 状態由来のピークを確認した(図 3a)。また、円偏光二色性 (CD) スペクトルにおいては、アキラルな [Fe(NH₂Trz)₃](1)₂ 錯体の d-d 吸収帯 (LS 錯体) に誘起 CD が観察された(図 3b)。すなわち、1 次元 LS 錯体と脂質から高い分子配向秩序を有するナノファイバー錯体が形成されている。

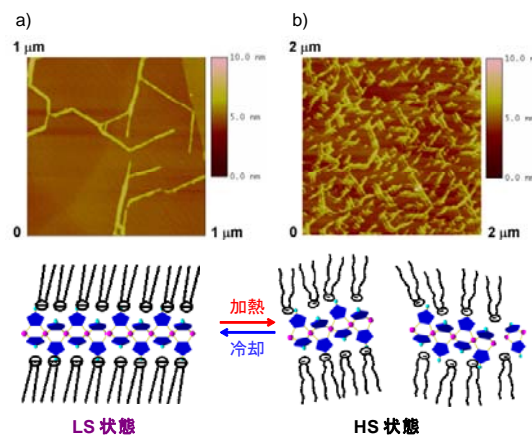


図 2 [Fe(NH₂Trz)₃](1)₄ の原子間力顕微鏡像並びに構造模式図 (a) 室温、(b) 60°C

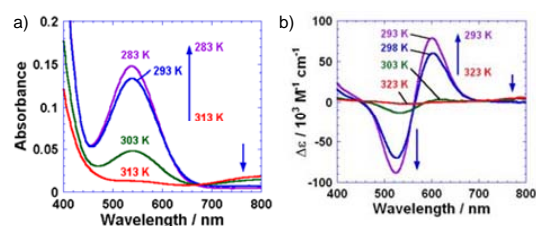


図 3 [Fe(NH₂Trz)₃](1)₄ の紫外可視吸収スペクトル(a)と円偏光二色性スペクトル(b)の温度依存性

この脂質被覆 [Fe(NH₂Trz)₃] 錯体において観察された、特異な LS 状態の安定化現象は、固体中にくらべて溶液系で配位子場分裂が大きいこと、すなわち固体中よりもトルエン中で Fe^{II}-N 間の距離が小さくなったことを示唆する。さまざまな極性の溶媒中において [Fe(NH₂Trz)₃](1)₂ のスピントランス特性を検討した結果、イオン性の [Fe(NH₂Trz)₃] 錯体が低極性溶媒中においては疎媒性収縮を受けることを初めて明らかにした。さらに、溶液系では、加熱に伴うスピントランス状態の変化 (HS → LS) が急激に起こった。AFM 観察において、HS 状態では、ナノファイバー錯体のフラグメント化が観察された(図 2b)。すなわち、脂質被覆型トリアゾール錯体において、疎媒性効果ならびに、自己組織化と連動したスピントランス状態の変化 (スピントランス, spin conversion) が起こることが明らかとなった。金属錯体の疎媒性効果は、

イオン性錯体の物性を溶液系で制御するための一般的かつ有用な方法論となるものと期待される。

溶液系ならではのダイナミックな自己組織化特性や溶媒効果は、従来の固体錯体化学（の常識）では得られなかった、新しい物性・機能に結びつく。これらの知見は、スピン特性と光機能の協奏効果を示す錯体ナノファイバーの設計に展開されており、今後も重要な研究方向となると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 20 件）

1. Kwonil Kim, Kazunori Matsuura and Nobuo Kimizuka, "Binding of lectins to DNA micro-assemblies: Modification of nucleo-cages with lactose-conjugated psoralen", *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, *15*, 4311-4317.
2. Kazunori Matsuura, Kozo Masumoto, Yuko Igami, Tatsuya Fujioka, Nobuo Kimizuka, "In Situ Observation of Spherical DNA Assembly in Water and the Controlled Release of Bound Dyes", *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2726-2732
3. Tomohiro Shiraki, Masa-aki Morikawa, Nobuo Kimizuka, "Amplification of Molecular Information through Self-assembly. Nanofibers Formed from Amino Acids and Cyanine Dyes by Extended Molecular Pairing", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 106-108.
4. Keita Kuroiwa, Nobuo Kimizuka, "Coordination Structure Changes of Linear CoII Triazole Complexes Induced by Binding of Long-Chain Alcohols. Adaptive Molecular Clefts", *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 192-193.
5. Kazuya Murasato, Kazunori Matsuura, Nobuo Kimizuka, "Self-Assembly of Nanofiber with Uniform Width from Wheel-type Trigonal-beta-sheet forming Peptide", *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 913-918.
6. Tomohiro Shiraki, Masa-aki Morikawa, Nobuo Kimizuka, "Morphological Transformation of Ultrathin Gold Nanosheets to Rounded Nanotapes in the Photomediated Reduction Process", *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 352-353.
7. Hiroyuki Matsukizono, Keita Kuroiwa, Nobuo Kimizuka, "Self-assembly-directed Spin Conversion of Iron(II) 1,2,4-Triazole Complexes in Solution and Their Effect on Photorelaxation Processes of Fluorescent Counter Ions", *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 446-447.
8. Hiroyuki Matsukizono, Keita Kuroiwa, Nobuo Kimizuka, "Lipid-Packaged Linear Iron(II) Triazole Complexes in Solution: Controlled Spin Conversion via Solvophobic Self-Assembly", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5622-5623.
9. Carole Aimé, Ryuhei Nishiyabu, Ryosuke Gondo, Kenji Kaneko and Nobuo Kimizuka, "Controlled Self-assembly of Nucleotide-Lanthanide Complexes: Specific Formation of Nanofibers from Dimeric Guanine Nucleotides", *Chem. Commun.* **2008**, 6534-6536.
10. Ryuhei Nishiyabu, Nozomi Hashimoto, Ten Cho, Kazuto Watanabe, Takefumi Yasunaga, Ayataka Endo, Kenji Kaneko, Takuro Niidome, Masaharu Murata, Chihaya Adachi, Yoshiki Katayama, Makoto Hashizume, Nobuo Kimizuka, "Nanoparticles of Adaptive Supramolecular Networks Self-Assembled from Nucleotides and Lanthanide Ions", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2151-2158.
11. Kazuki Yamada, Yuki Okazaki, Tomohiko Inomata, Keita Kuroiwa, Nobuo Kimizuka, Tomohiro Ozawa, Yasuhiro Funahashi, Hideki Masuda, "Nano-Film Structures Constructed by Self-Assembly of Co(III) Biuretato Complexes and Long Alkyl Imidazolium Cations", *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 307-312.
12. Tetsuro Soejima, Toshio Hasegawa, Masa-aki Morikawa, Nobuo Kimizuka, "Photoinduced Outgrowth of Gold Nanotadpoles in Aqueous Bilayer Dispersions", *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 688-689.
13. Tetsuro Soejima, Masa-aki Morikawa, Nobuo Kimizuka, "Holey Gold Nanowires Formed by Photoconversion of Dissipative Nanostructures Emerged at the Aqueous-Organic Interface", *Small* **2009**, *5*, 2043-2047.
14. Tetsuro Soejima, Nobuo Kimizuka, "One-Pot Room-Temperature Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanocorolla in Water", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14407-14412.
15. Kazunori Matsuura, Hironori Matsuyama, Takashi Fukuda, Takeshi Teramoto,

- Kenta Watanabe, Kazuya Murasato and Nobuo Kimizuka, "Spontaneous Self-assembly of Nano-spheres from Trigonal Conjugate of Glutathione in Water" *Soft Matter* **2009**, *5*, 2463-2470.
16. Kazunori Matsuura, Kouzo Masumoto, Yuuko Igami, Kwonil Kim, Nobuo Kimizuka, "CTAB-induced morphological transition of DNA micro-assembly from filled Spheres to hollow capsules" *Mol. BioSyst.* **2009**, *9*, 921-923.
 17. Ryuhei Nishiyabu, Carole Aime, Ryosuke Gondo, Takao Noguchi and Nobuo Kimizuka, "Confining Molecules within aqueous Coordination Nanoparticles by Adaptive Molecular Self-Assembly", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9465-9468.
 18. Keita. Kuroiwa, H. Kikuchi, and Nobuo Kimizuka, "Spin crossover characteristic of nanofibrous FeII-1,2,4-triazole complexes in liquid crystals" *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1229-1231.
 19. Rempei. Kuwahara, Keita Kuroiwa, and Nobuo Kimizuka, "Synthesis of Lipophilic Gold Nanosheets by Using Reducing Stabilizers and Their Reversible Transformation between Golden Solid", *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 226-227.
 20. H. Shimakoshi, M. Abiru, Keita Kuroiwa, Nobuo Kimizuka, M. Watanabe, and Yoshio. Hisaeda, "Preparation and Reactivity of Vitamin B12TiO2 Hybrid Catalyst Immobilized on a Glass Plate", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 170-172
- [学会発表] (計 19 件) 国際招待講演のみ
1. Nobuo Kimizuka, "Self - assembling Nanowires of Linear Coordination Metal Complexes in Organic Media and in Organized Films Japan-USA", Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space (JUJS-CCS2007), 2007. 6. 24-26, Northwestern University Chicago
 2. Nobuo Kimizuka, "Self-Assembled Nanowires and their Functions", The 2nd Summit Symposium, 2007. 6. 16-19, 北海道虻田郡洞爺湖町
 3. Nobuo Kimizuka, "Self - Assembling Nanowires of Linear Coordination Metal Complexes and Supramolecular Control on Spin Crossover Characteristics", The 12th International Conference on Organized Molecular Films (LB12) 2007. 7. 1-5, Krakow/ Poland
 4. Nobuo Kimizuka, "Molecular Pairing as Useful Means to Develop Self-Assembling Nanomaterials", Xiangshan Science Conference on Functional Supramolecular Systems: Self-assembly and Nanotechnology 2007. 10. 21-24, Beijing
 5. Nobuo Kimizuka, "Self-Assembling Nanofibers and Their Functions", 1st Kyushu Univ. Global COE-CNSI/UCLA Joint Symposium on Nano- & Molecular Systems UCLA/USA, 2008. 1. 29, Fukuoka
 6. Nobuo Kimizuka, "Nanofibers via Solvophobic Molecular Pairing", The 1st International Symposium "International Center of Research & Education for Molecular Complex Chemistry (IREMC)", 2008. 3. 14-15, 東北大学 Self-Assembling
 7. Nobuo Kimizuka, "Self-assembly and interfacial materials chemistry in ionic liquids", 3rd Australasian Symposium on Ionic Liquids ASIL-3, 2008. 5. 15-16, Australia Melbourne
 8. Nobuo Kimizuka, "Lipophilic supramolecular nanofibers Self-assembled from 1D metal complexes", usan National University, Department of Chemistry seminar, 2008. 6. 16-18, Korea Busan
 9. Nobuo Kimizuka, "Nanoarchitectures formed via interdisciplinary self-assembly", Biohealth Products Research Center (BPRC) seminar, 2008. 6. 17, Korea 仁済大学
 10. Nobuo Kimizuka, "Self-Assembly of Coordination Nanowires, Nanoparticles and their Interfacial Characteristics", 2008 Japan-USA Seminar on Polymer Synthesis: Meeting the Challenge of Molecular Level Control, 2008. 12. 13-17, 淡路島 夢舞台国際会議場
 11. Nobuo Kimizuka, "Supramolecular nanoparticles self-assembled from nucleotides and lanthanide ions in water and their adaptive encapsulation characteristics", Australian Colloid and Interface Symposium, 2009. 2. 3 Australia Adelaide
 12. Nobuo Kimizuka, "Germany Self-Assembly of Coordination Nanowires, Nanoparticles and their Characteristics", The 1st MPI Colloids and Interfaces-Kyushu

- University Global COE Joint Seminar
2009. 2. 10, Potsdam,
13. Nobuo Kimizuka, “Lipid-packaging of one-dimensional metal complexes and their self-assembly in organic media”, Global COE International Minisymposium, 2009. 3. 23, 九州大学伊都キャンパス
 14. Nobuo Kimizuka, “Self-assembly and the Chemistry at Nano-Interface”, Henkel Technical Conference, 2009. 5. 15, 大阪 箕輪
 15. Nobuo Kimizuka, “Nanoparticles Self-Assembled from Coordination Networks and their Biological Applications”, 2009 BPRC International Symposium, 2009. 5. 29, 仁済大学 韓国釜山
 16. Nobuo Kimizuka, “Self-assembly of coordination polymers and their interfacial characteristics”, The Japan-Canada Coordination Spece Symposium (JaCCS 2009), 2009. 7. 8, The Banff Center, Calgary
 17. Nobuo Kimizuka, “Adaptive Self-assembly of Coordination Networks and Their Nano-Interfacial Characteristics”, GCOE Yonsei Joint Symposium, 2009. 8. 23, 韓国 Yonsei 大学
 18. Nobuo Kimizuka, “Self-Assembly in Soft Coordination Nanosystems”, GCOE International Symposium, 2009. 9. 30, Fukuoka
 19. Nobuo Kimizuka, “Adaptive Self-assembly in Coordination Nanowires and Nanoparticles”, MESA+/Kyushu Academic Cooperation workshop 2009, 2009. 10. 12, University of Twente, Enschede, The Netherlands

[図書] (計7件)

1. 君塚 信夫, “第3章 1次元超分子”, フロンティア出版, 自己組織性ナノマテリアル・フロンランナー85人に聞くナノテクノロジーの新潮流, 国武豊喜 監修, 下村政嗣・山口智彦編集幹事, 居城邦治・亀井信一・高野潤一郎 編集, 2007, pp. 111-117
2. Nobuo KIMIZUKA, “Self-Assembly of Supramolecular Nanofibers”, Springer, ADVANCES IN POLYMER SCIENCE, Self-Assembled Nanomaterials I Nanofibers Volume Editor: Toshimi Shimizu 2008,

- 219, pp.1-26,
3. 君塚 信夫 中嶋 琢也, “イオン性液体中における分子組織体の形成”, 株式会社シーエムシー出版, イオン液体の開発と展望, 監修 大野 弘幸, 2008, pp. 107-116,
 4. 黒岩 敬太, 君塚 信夫, “4. 金属錯体ナノファイバー”, (株)エヌ・ディー・エス, 超分子サイエンス&テクノロジー～基礎からイノベーションまで～, 監修 国武豊喜, 2009, pp. 285-295
 5. 君塚 信夫, “7. 3. 2 ナノ分子組織系”, (株)丸善, 第3版現代界面コロイド化学の基礎, 社団法人日本化学会編, 2009, pp. 308-311
 6. 君塚信夫, “3-4 一次元高分子錯体の自己集積, 3-4-1 無限錯体とソフトナノマテリアル化学”, 三共出版, 超分子金属錯体, 藤田誠 塩谷光彦編著, 2009, pp. 319-331
 7. 君塚信夫, “2. 1 超分子”, 丸善株式会社, ソフトマター, 高原淳・栗原和枝・前田瑞夫編, 2009, pp. 21-30

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

名称: 金属錯体型イオン液体の製造方法、金属錯体型イオン液体、及びこれを用いる金属ナノ粒子の製造方法

発明者: 君塚信夫、森川全章、渡部健太、金仁華

権利者: 国立大学法人九州大学、DIC 株式会社

種類: 特許権

番号: 特願 2008-167261

出願年月日: 2008/06/26

国内外の別: 国内

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: 国立大学法人九州大学、財団法人川村理化学研究所

種類: 特許権

番号: 特願 2009-6563

出願年月日: 2009/1/15

国内外の別: 国内

名称: ジチオカルバメート基を有する高分子化合物と金属イオンの複合体、及びこれらと機能性色素との機能性複合体

発明者: 君塚信夫、森川全章、金 権一、安井 圭、河西容督

権利者: 産化学工業株式会社

種類：特許権
番号：特願 2009-36646
出願年月日：2009/2/19
国内外の別：国内

○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〕

ホームページ等

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

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

なし

(3) 連携研究者

黒岩 敬太 (KUROIWA KEITA)
九州大学大学院工学研究院・助教
研究者番号：70336006

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