

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 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22651035

研究課題名（和文） DNA を鋳型に利用した金ナノコイルおよび 2 重らせん構造の金ナノワイヤーの創製

研究課題名（英文） Fabrication of Au nano-coil and double spiral structure using DNA template

研究代表者

河合 武司（KAWAI TAKESHI）

東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：10224718

研究成果の概要（和文）：有機溶媒系で作製した金ナノワイヤーを相間移動により水相に移動させることに成功した。さらに、副生成物のナノ粒子も分離できることを明らかとした。金ナノワイヤーをチオール化合物で表面修飾すると、ナノワイヤーの形態保持が困難であることもわかった。そこで、貴金属のナノコイルおよび 2 重らせん構造の作製として別の戦略を試みた。長鎖アミドアミン誘導体(C18AA)を用いることにより金ではないがパラジウムナノコイルの作製や長鎖アミドアミン誘導体のらせん構造を利用した金ナノ粒子の 2 重らせん構造の作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

We demonstrate that a single amphiphilic compound of C18AA enables the fabrication of water-dispersible ultrathin Au NWs by two steps. The lamellar structure of C18AA can be used as a useful template for the formation of ultrathin Au NWs with diameters less than 2 nm and a few micrometers long, and moreover, the phase transfer ability of C18AA effectively forms water-dispersible Au NWs without a ligand exchange process. Further, a water-soluble thiol of 3-mercaptopropionic acid was applied to the ultrathin Au NWs for the surface modification, but the morphology was changes from straight NWs to bent NWs. We then applied an another strategy for preparing coil and double spiral structure of nanocrystals. As a result, Pd nano-coil and double spiral structure of Au nanoparticles were successfully prepared using aqueous solutions of C18AA and spiral structure of C18AA aggregates in toluene, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	1,300,000	0	1,300,000
23 年度	900,000	270,000	1,170,000
24 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	540,000	3,640,000

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・ナノ構造科学

キーワード：金、ナノワイヤー、らせん構造

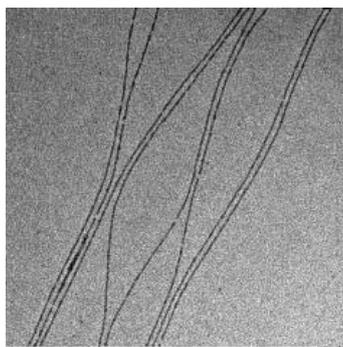
1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの物質は、原子や分子、バルク

の状態で異なる性質を示すことから、現在、盛んに研究が行われている。ナノ素材の中で

も金属・半導体ナノワイヤーは微細加工技術の進歩が著しい電子デバイス分野においてたいへん興味深い材料である。これらのナノワイヤー作製法としては、電子線リソグラフィ、SPM 法など的高額な装置や高度な技術を要するドライプロセスがいくつか報告されているが、現状では数十 nm オーダーの太さが限界である。一方、ウェットプロセスによるワイヤー合成も金については数多く報告されているが、今のところ幅が数十 nm と太いものや折れ曲がったものが多く、ナノ素材として利用できる段階までには至っていない。

一方我々は、下図に示すような金の(111)面が選択的に成長した幅数 nm の直線状 Au ナノワイヤーの合成に成功した。ナノワイヤーに関して、次のチャレンジングな課題は形態・形状などの二次構造制御である。金ナノワイヤーの太さが 5 nm 以上になると剛直なため、その形状を変えることは困難であるが、我々が合成した 2 nm 程度の Au ナノワイヤーは、写真から分かるように柔軟性に富んで



いるため簡単に曲げることができる。すなわち、DNA とハイブリッド化することによって、コイル状（らせん状）のナノワイヤーが作製できる可能性がある。そこで、当初の目的としては、DNA をテンプレートに用いて、得られた金ナノワイヤーの二次構造を制御し、ナノコイルおよび 2 重らせん構造の金ナノワイヤーを作製することを目指した。

2. 研究の目的

金ナノワイヤーを DNA と相互作用させるためには、油相中で合成した金ナノワイヤーを水相に相間移動させる必要がある。さらに DNA との相互作用のためには、ワイヤーの表面修飾も不可欠である。そこで、まずこれらの最適条件を明らかとする。さらに、DNA とのハイブリッド化について検討する予定であったが、表面修飾によって金ナノワイヤーの形態変化が生じ、それ以上の検討ができなかった。しかし、金ナノワイヤーの合成に用いた界面活性剤を利用すると Pd のコイル構造が作製できることが判明したので、Pd ナノコイルの作製の最適条件検討した。

さらに、同じ界面活性剤がある条件下でらせん構造を形成し、そのらせん構造を利用した金ナノ粒子の 2 重らせん構造作製についても検討した。

3. 研究の方法

3.1 金ナノワイヤーの合成と相間移動

極細金ナノワイヤーの合成は、以下の方法で試みた。10 g の 2wt% C18AA-トルエンゲルを作製し、それを加熱溶解させた状態で塩化金酸・四水和物($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.02 g と混合、強振することによりゲル中に塩化金酸を一部抽出させた。それを、放冷し、再度ゲル化させたものを 55°C で 8 時間静置した。

長鎖アミドアミン誘導体(C18AA)のオルガノゲルをテンプレートに用いた金ナノワイヤーは、トルエン中で合成するが、DNA とハイブリッド化を行うには水中で行う必要がある。さらに、ナノワイヤーを合成する際、副生成物としてナノ粒子が生成する。そこで、トルエン中に分散している極細金ナノワイヤーを相間移動操作により水相に移動できないかを検討した。さらに、粒子との混合溶液であるので、この相間移動操作により粒子とワイヤーの分離も検討した。

3.2 金ナノワイヤー表面修飾

水相へ相間移動した金ナノワイヤーの表面置換は、まず、相間移動後の金ナノワイヤー水溶液 2.0 mL に 3-メルカプトプロパン酸(以下 3-MPA)水溶液 1.5 mL を攪拌しないで少しずつ滴下して行った。3-MPA の濃度を 10^{-2} ~ 10^{-5} M まで変化させて、表面置換後の金ナノワイヤーへの影響を検討した。

3.3 パラジウムナノコイルの作製

Pd ナノコイルの作製は、C18AA 0.0074g を水 5mL に溶かした水溶液に、 K_2PdCl_4 0.0025g を加え、10 分間超音波処理することで溶解させた。ここに油剤数 μL を添加した後、さらに 10 分間超音波処理した。還元剤として NaBH_4 を 0.0028g 加え、室温で一日静置して行った。

3.4 金粒子の 2 重らせん構造の作製

2 相法で作製した金ナノ粒子を C18AA のトルエン溶液に加え、1 日放置した。

4. 研究成果

4.1 極細金ナノワイヤーの水相への相間移動と分離

トルエン中で合成した極細金ナノワイヤーには、副生成物として球状の粒子(平均直径: 6.3nm)が存在していた。(111)面が選択的に成長したナノワイヤーは、サイド部分が(100)面あるいは(110)面であり、球状の粒子に比べ(111)面の割合が少ないため、相間移動操作を行った。金ナノワイヤーのトルエン分散溶液に水を加えた後、1 日静置すると水相とトルエン相の両相が赤紫色へと変化し

た。この溶液を TEM により評価したところ、トルエン相では球状の粒子のみが観察され、水相には直線状のナノワイヤーと球状の粒子のみが存在していることがわかった。このことから、C18AA を用いることにより水相に分散した極細金ナノワイヤーの作製が可能であることもわかった。

さらに、この相間移動後の粒子の平均直径を調べたところ、トルエン相の粒子では約 7.7nm、一方水相では 4.9nm であった。相間移動前後の各相の粒子径分布を見ると、相間移動を行うことにより水相には小さい粒子が移動し、トルエン相にはサイズの大きな粒子が残っていることがわかった。一般的に、粒子のサイズが異なるとその結晶構造も変化することが知られている。そこで、水相とトルエン相の金ナノ粒子を高分解能 TEM により評価したところ、トルエン相では全ての面が (111) 面で覆われた十面体、二十面体構造の粒子が多く観察された。一方、水相では (111) 面の多い十面体、二十面体構造の粒子はほとんど観察されず、truncated octahedral のような (111) 面と (100) 面からなる粒子が大部分であった。このことは、水相とトルエン相の粒子では、結晶構造が異なり、トルエン相の粒子の方が (111) 面が多いことを示している。つまり、相間移動操作により、(111) 面が多くサイズの大きな粒子をトルエン相に、一方 (111) 面が少なくサイズが小さい粒子を水相へと移動できることがわかった。

さらに水相中に存在する金ナノ粒子とナノワイヤーを分離するために、トルエン相を除去した後に、再びトルエンを加えた。しかしながら、水相からトルエン相にナノマテリアルの移動が見られなかった。そこで、トルエンではなくクロロホルムを加えた後、1 日ほど静置すると、クロロホルム相も赤紫色となり、水相は非常に薄い赤紫色となった。そこで、両相を TEM により評価したところクロロホルム相では粒子のみが観察されたが、水相ではワイヤーと非常に少量の粒子が観察された。さらに、水相とクロロホルム相の溶液を 10 倍に希釈した後に、UV-vis スペクトルを測定したところ、クロロホルム相では、526nm に金ナノ粒子由来の表面プラズモンバンドが観察されたが、水相では、観察されなかった。これは、水相に存在するナノ粒子の量が非常に少ないことを示している。

トルエンではなくクロロホルムを用いることで、更なる分離が可能であったのは次のような理由と考えられる。まず、トルエンは C18AA の貧溶媒であり、一方クロロホルムは良溶媒である。そのため、ナノワイヤー分散水溶液中にトルエンを加えた場合には、水相中の C18AA 濃度の減少が少ないため相間移動が起こらない。一方、良溶媒であるクロロホ

ルムを加えることで水相中の C18AA 濃度が減少し、Au ナノマテリアル上の C18AA も減少すると考えられる。(100) 面、(110) 面上の C18AA も減少し bilayer 構造を形成しにくくなるので、ナノワイヤーよりも (100) 面、(110) 面の割合の少ない球状の粒子がクロロホルム相に移動したものと考えられる。そのため、球状の粒子とナノワイヤーの更なる分離ができたものと考えられる。

4.2 金ナノワイヤー表面修飾の影響

相間移動した金ナノワイヤー水溶液は pH=8.2 である。まず、3-MPA で修飾する前に、pH の影響について調べた結果、pH が約 5 以下になると金ナノワイヤーの形態が変化することがわかった。したがって、C18AA の末端アミン基をプロトン化して DNA とハイブリッドするのは困難であることが判明した。そこで、チオール化合物の修飾による影響を調べたところ、3-MPA の濃度が比較的低い $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ においても金ナノワイヤーが凝集し、それ以上の操作が不可能であった。

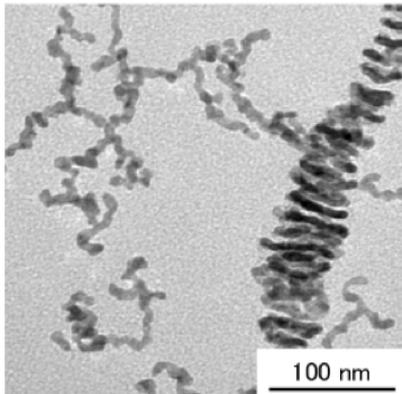
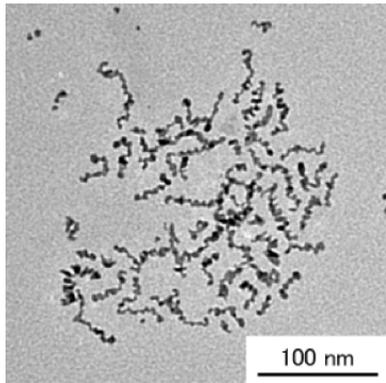
4.3 パラジウムナノコイルの作製

油剤の種類を極性の高いものから無極性のものまで変え、それぞれ $10 \mu\text{L}$ 、 $100 \mu\text{L}$ 添加し実験を行った結果、表のような結果となった。極性が低く水と混和しない油剤では $100 \mu\text{L}$ 加えた場合に網目状のナノ構造体が生成した。また、反応開始前の溶液は目視により全て白濁しており、エマルジョンを形成していた。極性が低い油剤の中でもベンゼンとトルエンに関しては少量加えた場合に直線状のナノ構造体も生成した。C18AA が特殊な会合体を形成していることが示唆された。

polarity		10 μL	100 μL	
low	Cyclohexane	分枝状	網目状	↑ 水と混和しない
	Benzene	直線状	網目状	
	Toluene	直線状	網目状	
	Chloroform	分枝状	網目状	
	Ethyl acetate	分枝状	網目状	
high	THF	分枝状	分枝状	↓ 水と混和
	Acetone	分枝状	分枝状	
	Methanol	分枝状	分枝状	
		分枝状	分枝状	

ナノ構造体の形態変化が最も大きいトルエンについて、添加量による構造体の変化を観察した。トルエンを $5 \mu\text{L} \sim 20 \mu\text{L}$ 加えた場合には直線状のナノ構造体と一部コイル状のナノ構造体が生成し、 $30 \mu\text{L}$ 以上では網目状ナノ構造体のみが生成することがわかった。また、C18AA を添加しない場合には大きな凝集体のみしか得られなかったため、これらの構造体生成には油剤だけでなく C18AA の存在が重要であることがわかった。すなわち、C18AA とオイルの組合せによって、ナノコイルの作製に成功

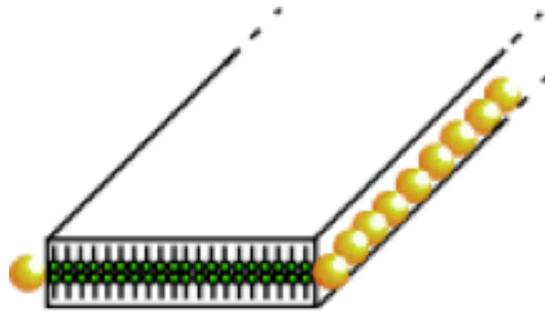
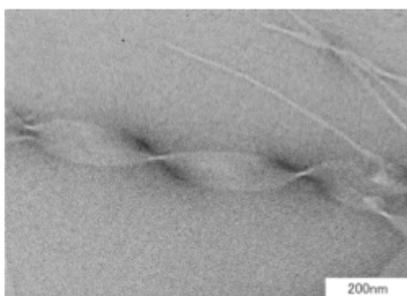
した。



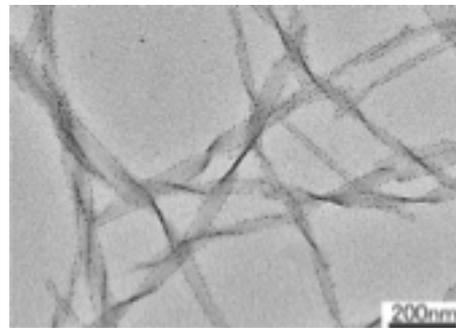
4.4 金粒子の2重らせん構造の作製

C18AA のトルエン溶液から、低濃度でゆっくりゲル化させると下図のようならせん構造が形成することが明らかとなった。さらに、このらせんピッチは C18AA の濃度を変化させることによって、100 nm から 300 nm の範囲で制御できた。一報、幅も 25 nm から 100 nm の範囲で調整可能である。

このらせん構造はモデル図で示すような C18AA のラメラ構造で構成されていると考えられ、その両サイドは C18AA の末端アミン基が露出し、らせん構造の板状平面は炭化水素鎖が露出していると考えられる。金ナノ粒子は炭化水素鎖には吸着しないが、アミン基は吸着する可能性があるため、C18AA で構成されたらせん構造体は DNA の代替テンプレートとして利用できることを示唆している。



そこで、金ナノ粒子を共存させた C18AA のトルエン溶液を作製したところ、下図に示すようにらせん構造の両サイドに金ナノ粒子が吸着した構造体が得られた。すなわち、金ナノ粒子の2重らせん構造の作製に成功した。



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 5 件)

(1) Colorimetric response and lipoplex formation with DNA of a high sensitive amine oxide substituted polydiacetylene. Fredric Delbecq, Takeshi Kawai, *Colloids and Surfaces A*. Vol. 430, p85-90 (2013). 査読有

(2) Room temperature synthesis of two-dimensional ultrathin gold nanowire parallel array with tuneable spacing. Clara Morita, Hiromitsu Tanuma, Chika Kawai, Yuki Ito, Yoshiro Imura and Takeshi Kawai, *Langmuir*, Vol.29, No.5, 1669-1675 (2013). 査読有

(3) Neuron-shaped Au nanocrystals and 2D dendritic Au nanowires fabricated using a long-chain amidoamine derivative. Yoshiro Imura, Ayumi Maezawa, Clara Morita, Takeshi Kawai, *Langmuir*, Vol.28, No.42, 14998-15004 (2012). 査読有

(4) Fractionation of Au nanomaterials using

selective adsorption of a long-chain amidoamine derivative. Yoshiro Imura, Clara Morita, Takeshi Kawai, Chem. Lett., No.6, 603-605 (2012). 査読有

(5) Water-Dispersible Ultrathin Au Nanowire Prepared Using a Lamellar Template of a Long-Chain Amidoamine Derivative. Yoshiro Imura, Hiromitsu Tanuma, Hiroki Sugimoto, Reizo Ito, Hiroshi Endo, Clara Morita, Takeshi Kawai, Chem. Commun, Vol. 47, No.22, 6380-6382 (2011) 査読有

〔学会発表〕(計 11 件)

(1) 渡辺沙也香・遠藤洋史・河合武司 長鎖アミドアミン誘導体の分子集合体を鋳型に用いたPd およびPt ナノリングの作製日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, (2013. 3. 23).

(2) Takeshi Kawai, Imura Yoshiro, Morita Clara, Endo Hiroshi, Neuron-shaped Au nanocrystals fabricated using a long-chain amidoamine derivative GOLD2012 Keio Plaza Hotel Tokyo, Japan(2012.9.7).

(3) Yoshiro IMURA, Ayumi MAEZAWA, Clara MORITA, Takeshi KAWAI, Neuron-shaped Au nanocrystals and 2D dendritic Au nanowires fabricated using a long-chain amidoamine derivative, IACIS2012, 仙台区際センター Japan(2012.5.25).

(4) 伊村芳郎、森田くらら、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体によるニューロン状およびデンドリマー状金ナノワイヤーの合成日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学 (2012.3.26)

(5) 伊村芳郎、前澤亜由美、森田くらら、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミン誘導体によるデンドリマー状金ナノワイヤーの合成第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学 (2011.9.8)

(6) 辻本桂、伊村芳郎、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体を用いた Pd および Pt ナノワイヤーの作製と触媒能, 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 京都大学 (2011.9.8).

(7) 前澤亜由美、伊村芳郎、森田くらら、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体による樹枝状 Au ナノワイヤーの合成とサイズ制御, 日本化学会第 91 回春季年会, 神奈川大学 (2011.3.27).

(8) Takeshi Kawai, Low molecular weight organogelator of a long-chain amidoamine derivative acts as a heat-induced gel and soft template for ultrathin gold nanowire. Pacificchem 2010, Hawaii USA(2010.12.17).

(9) H. Tanuma and H. Endo and T. Kawai, Formation of straight ultrathin gold nanowires in organogel of long-chain amidoamine derivatives at room temperature, NCSS2010, Makuhari Messe, Tokyo Japan(2010.9.21).

(10) 伊村芳郎、森田くらら、田沼広光、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体による金ナノフラワーの合成, 日本油化学会第 49 回年会, 北海道大学 (2010.9.16).

(11) Takeshi Kawai, Yoshiro Imura, Clara Morita and Hiroshi Endo, Low Molecular Weight Organogelator of a Long-Chain Amidoamine Derivative Acts as Heat-Induced Gel and Soft Template for Ultrathin Gold Nanowires, ECIS2010, Prague (2010.9.8) Czech Republic.

〔図書〕(計 1 件)

(1) 油脂・脂質・界面活性剤データハンドブック、丸善出版、分担執筆、河合武司 「金属ナノ粒子の分散, p610-613 (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ci.kagu.tus.ac.jp/lab/phy-chem2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 武司 (カワイ タケシ)

東京理科大学・工学部・教授

研究者番号: 10224718