

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410096

研究課題名(和文) 機能性分子のミセル形成を契機とした高度な機能性ナノ材料の新しい調製法の開発

研究課題名(英文) Preparation of highly functionalized nanomaterials using micellar solution of functional molecules

研究代表者

岡村 浩昭 (Okamura, Hiroaki)

鹿児島大学・理工学域理学系・教授

研究者番号：30244221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：複数の機能性分子からなる混合ミセル中で金属イオンを還元し、高度な機能性を有するナノ材料の新しい調製法を開発した。還元性を有する機能性分子を用いることで、ミセル中での金属イオンの自発的な還元反応が進行し、安定な金および銀ナノ粒子を調製することができた。特に、 β -官能基化アルキルスルファニルアニリン誘導体から導かれた金および銀ナノ粒子は高い安定性を示し、複数の機能性分子からなるナノ材料を得ることができた。ナノ粒子表面の機能性分子の配列については、吸光スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルからその比率を知ることができたが、蛍光スペクトルを利用した分子間距離の測定はできなかった。

研究成果の概要(英文)：A new preparation method of functionalized gold- or silver nanoparticles that are constructed with two or more different functionalized organic molecules has been achieved. The functionalized gold- or silver nanoparticles were obtained from a spontaneous reaction of mixed micelles of β -functionalized alkylsulfanyl aniline and a solution of chloroauric acid or silver nitrate. The size and stability of resulting nanoparticles were controlled by pH of the reaction media and chain length of alkylsulfanyl aniline, respectively. The ratios of immobilized organic molecules on nanoparticles were determined by NMR studies, although the information about alignment of molecules on nanoparticles is not yet obtained.

研究分野：材料化学

キーワード：ナノ粒子 機能性材料

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子を表面修飾し、ナノスケールの機能性材料を開発する手法は、近年、大きく発展しつつある。現在、最も広く用いられている方法は、金属ナノ粒子溶液に、別途調製した配位性化合物を混合し、金属表面の配位子交換によって修飾を行うものである。

筆者は、アミノベンゼンチオールを基盤とする両親媒性化合物が、塩化金酸水溶液あるいは硝酸銀水溶液を還元し、きわめて安定な金もしくは銀ナノ粒子を生じることを見いだした。本研究は、この方法を用いて、複数種類の機能性分子を配列制御しつつ高密度にナノ粒子表面に固定化する方法の開発を目指して行った。

2. 研究の目的

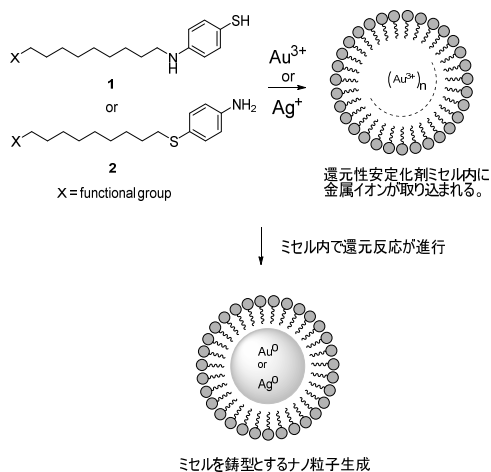
本研究は、以下の2つの目的をもって実施した。

目的 1. 複数の機能性チオール誘導体からなる混合ミセルを鋳型として、その内部で Au^{+3} および Ag^{+1} イオンを還元し、複雑な機能性表面を持つ金および銀ナノ粒子を調製すること。

目的 2. 複数の蛍光性チオール誘導体を導入した金属ナノ粒子を調製し、その蛍光共鳴エネルギー移動から、ナノ粒子表面に固定化された分子の配列に関する情報を得ること。

3. 研究の方法

金属ナノ粒子の調製法としては、筆者のグループが開発した還元性安定化剤を利用した方法を用いることとした (Scheme 1)。複数種の還元性安定化剤を用いて混合ミセルを発生させた後に、 Au^{+3} 塩もしくは Ag^{+1} 塩溶液を添加し、目的の機能性材料を得ることとした。



Scheme 1

還元性安定化剤としては、 ω 位に機能性官能基を導入したアルキルアミノチオフェノール誘導体およびアルキルスルファニルアニリン誘導体について検討を行った。

得られた金および銀ナノ粒子については、吸光スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、傾向スペクトル、透過型電子顕微鏡観察などの分光学的手法等を用い、粒子の物性および表面に固定化された機能性分子の状態について検討を行った。

4. 研究成果

予備的な検討として、末端にスルホ基を有するアルキルアミノチオフェノール誘導体およびアルキルスルファニルアニリン誘導体について、金ナノ粒子の調製を行ったところ、 ω -スルホアルキルスルファニルアニリン誘導体を用いた場合に、きわめて安定な金ナノ粒子が得られることが確認された。そのため、これ以降の検討は、 ω -官能基化アルキルスルファニルアニリン誘導体を利用して行うこととした。

基本的なナノ粒子調製法を確立するため、化合物 2a-d と塩化金酸溶液および硝酸銀溶液との反応を検討した。その結果、得られるナノ粒子のサイズと安定性は、反応溶液の pH と、化合物の鎖長に依存することを明らかにした。

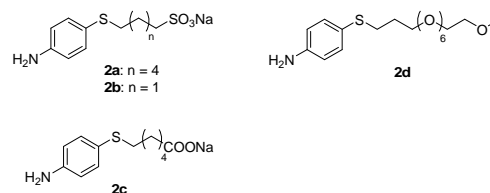


Figure 1

具体例として、化合物 2a および 2b (水溶液、最終濃度 2.0×10^{-4} M) と塩化金酸 (水溶液、最終濃度 1.0×10^{-4} M) との反応の結果を以下に示す。

化合物 2a は、弱アルカリ性条件下、塩化金酸と反応して金ナノ粒子に特徴的な吸光スペクトルを示す溶液を与えた (Figure 2A)。生じたナノ粒子はきわめて安定であり、濃縮後、粉末状の固体として2週間保管した後に再分散させても、調製直後とほぼ変化のない吸光スペクトルを与えた (Figure 2Ac)。

一方、鎖長の短い化合物 2b は同様の反応で安定な金ナノ粒子溶液を与えたが (Figure 2Ba)、濃縮再分散後の水溶液の吸光スペクトルは、粒子の凝集を示唆する結果を示した (Figure 2Bc)。

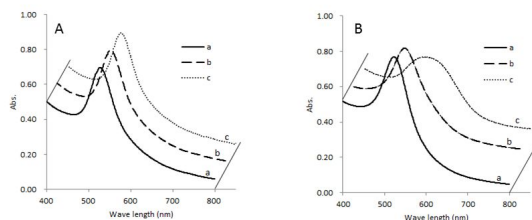


Figure 2. A: Absorption spectra of 2a-AuNP; a:

freshly prepared solution, b: redispersed solution of **2a**-AuNP powder in water, and c: redispersed solution of **2a**-AuNP powder (stored for two weeks) in water. B: Absorption spectra of **2b**-AuNP; a: freshly prepared solution, b: redispersed solution of 2-AuNP powder in water, and c: redispersed solution of 2-AuNP powder (stored for two weeks) in water.

化合物 **2a** と塩化金酸との反応で得られる金ナノ粒子の直径は pH 依存的であり、酸性で平均粒径 60 nm 以上、pH8 以下のアルカリ性で 11 nm であった。アルカリ性条件下では粒子サイズは 5–15 nm のものが大半を占めたが、一部、大きな粒子も見られている (Figure 3)。

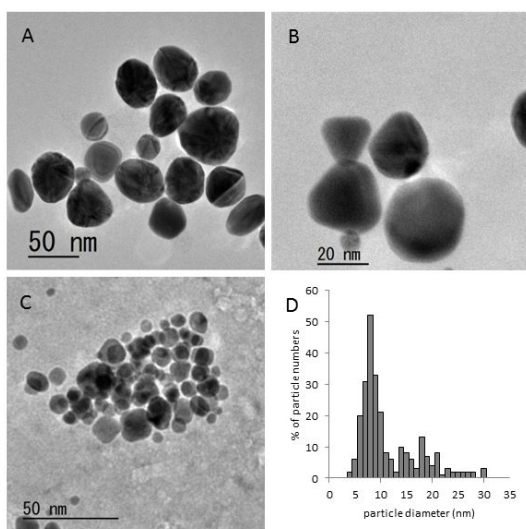


Figure 3. TEM images of the **2a**-AuNP prepared in a solution of pH (A) 4.5, (B) 6.5, and (C) 8.0. D: Distribution of particle diameters in a solution of pH 8.0.

この合成法で得られた金ナノ粒子は、安定性が高いにもかかわらず、チオール誘導体を添加することで配位子交換による表面修飾が迅速に進行した。表面修飾の比率は、添加するチオール誘導体の量によって制御することが可能であった (Figure 4)。

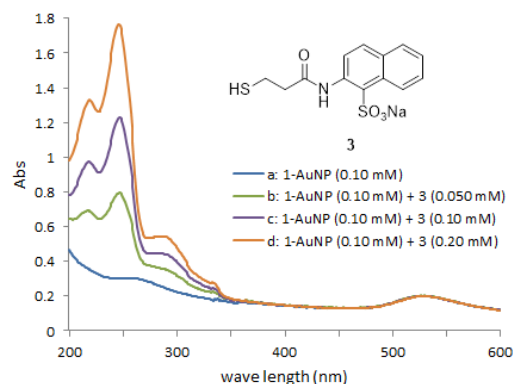


Figure 4. Absorption spectra of the ligand exchange reaction of **2a**-AuNP and **3**.

このような特徴は、Figure 1 で示した 3 種のスルファニルアニリン誘導体に共通するものであり、機能性金および銀ナノ粒子の基盤物質として、 ω -官能基化アルキルスルファニルアニリン誘導体が有用であることを明確にすることができた。

さらに、Figure 1 に示す化合物のうち、任意の 2 - 3 種類の混合物と塩化金酸溶液との反応から、複数種類の有機分子を固定化した安定な金ナノ粒子の調製にも成功している。現在のところ、核磁気共鳴スペクトルにおいて、表面に存在する分子種の同定を行っている。今後は、蛍光色素を導入したスルファニルアニリン誘導体を利用して、ナノ粒子表面の分子間距離の測定を検討する予定である。

次に、ナノ粒子上への生物活性分子の固定化を目指して、生理活性を有する糖類縁体の合成について検討した。現在までのところ、3 種の多置換シクロヘキサン誘導体 **4 - 6** および 3 種の抗腫瘍性ジヒドロリグナン誘導体 **7 - 9** の合成を行った (Figure 5)。現在、これらの化合物からスルファニルアニリン誘導体への変換反応を検討中である。

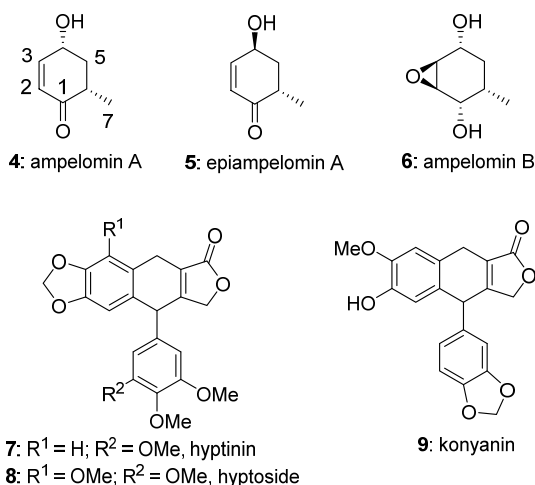


Figure 5. Biologically active polyoxygenated cyclohexanes and lignanlactones.

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 2件)

K. Maeda, T. Hamada, S. Onitsuka, H. Okamura, Total Synthesis of the Claimed Structure of (±)-Hyptinin and Structural Revision of Natural Hyptinin, *J. Nat. Prod.*, 査読有, 2017, in press.

R. Ohira, T. Hamada, S. Onitsuka, H. Okamura, Base-catalyzed Asymmetric Diels-Alder Reaction of *N*-Nosyl-3-hydroxy-2-pyridone with a Chiral Acrylate, and Its Application to the Synthesis of Aminocarbasugars, *GSTF J. Chem. Sci.*, 査読有, 2015, Vol. 2, 16–20.

〔学会発表〕(計 7件)

吉海 直志, 鬼束 聡明, 濱田 季之, 蔵脇 淳一, 岡村 浩昭, 樹状分子で修飾された金ナノ粒子の簡便な調製法の開発, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015年9月10日, 鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

竹之下 優斗, 濱田 季之, 鬼束 聡明, 蔵脇 淳一, 岡村 浩昭, 両親媒性アルキルスルファニルアニリン誘導体を用いた金属ナノ粒子の調製法の開発, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015年9月10日, 鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

花田 涼, 神長 暁子, 新留 康郎, 蔵脇 淳一, グルコース結合型銀ナノ粒子の新奇合成法の開発とバイオセンサーへの応用研究第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015年9月10日, 鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

森山 洋平, 濱田 季之, 鬼束 聡明, 蔵脇 淳一, 岡村 浩昭, 糖を集積化した金ナノ粒子の簡便調製法の開発, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015年9月10日, 鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

脇田 薫, 濱田 季之, 鬼束 聡明, 蔵脇 淳一, 岡村 浩昭, アミノ基を集積した金ナノ粒子の調製法の開発, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015年9月10日, 鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

鬼束聡明, 横川由起子, 濱田季之, 岡村浩昭, 茶 (*Camellia sinensis*) 抽出物を用いた金属ナノ粒子合成法, 第59回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 2015年9月5日, 近畿大学(大阪府・東大阪市)

前田和人, 鬼束聡明, 濱田季之, 岡村浩昭, Hyptinin の全合成研究, 第59回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 2015年9月5日, 近畿大学(大

阪府・東大阪市)

〔その他〕

ホームページ等

鹿児島大学産学官連携推進センター
<http://www.rdc.kagoshima-u.ac.jp/rdc/search/upload/okamura-sci.pdf>

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡村 浩昭 (OKAMURA Hiroaki)
鹿児島大学・理工学域理学系・教授
研究者番号: 30244221

(2)研究分担者

蔵脇 淳一 (KURAWAKI Jun-ichi)
鹿児島大学・理工学域理学系・教授
研究者番号: 10170078