

# 金属ナノ粒子を機軸とする有機・無機・界面化学融合型ナノサイエンス

## Organic/inorganic/surface chemistry-fused nanoscience on Au nanoparticles

プロジェクト代表者: 久保由治 (工学部・助教授)

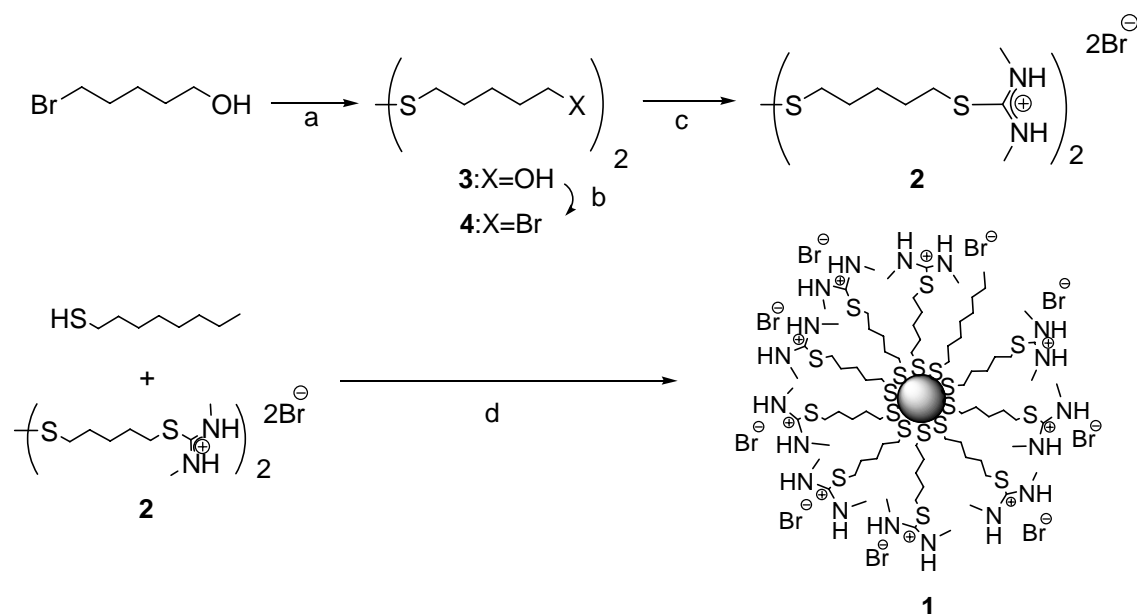
Yuji Kubo (Faculty of Engineering, Associate Professor)

### 1. はじめに

金属ナノ粒子は、バルクとは異なる新しい材料系と位置づけられ、ナノサイエンス分野で注目されている。中でも金ナノ粒子は、表面を有機物で被覆すると安定な金クラスターとして存在できるだけでなく、有機色素と似通った挙動や性質を持つようになるので、われわれはケモセンサーの有用なレポーター部位としての活用を検討している。本研究では、有機合成化学・無機化学・界面化学の融合分野として金ナノ粒子をとりあげ、その機能化と組織化を通じて新しい無機-有機複合材料の創製をめざした。

### 2. イソチオウロニウム修飾型金ナノ粒子(1)の合成と比色アニオンセンシング

オキソアニオン種は生体重要化学種の部分構造として存在する。よって生体内におけるこれらの挙動を理解する上で、それらアニオン種を認識できるセンシング材料は医療分析化学の観点から有用である。われわれは、オキソアニオン類に対し親和性を持つイソチオウロニウム基を利用したアニオンセンサーを検討している。イソチオウロニウム基は、アルギニンのグアニジン基と類似構造を持ちルイス酸性プロトンを有することから、イオン性の水素結合を通じてアニオンを捕捉できる。更にその優れた合成的拡張性は、単一分子から組織化材料への展開研究を可能にする。例えば、イソチオウロニウム基を有する両親媒性分子は、気-水界面において単分子膜を形成し、水中のオキソアニオン類に対する分子認識能を発現した<sup>1)</sup>。この結果は、ある表面にイソチオ

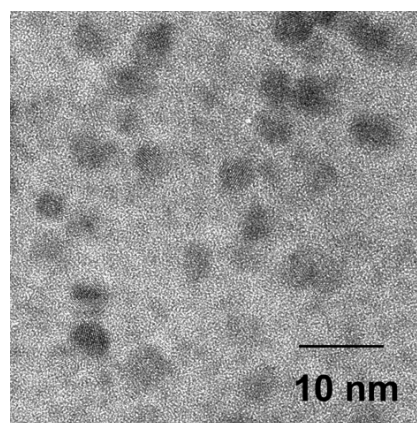


**Scheme 1.** Reagents and conditions: (a)  $S=C(NH_2)_2$ , dry EtOH, and then excess NaOH; (b)  $CBr_4$ ,  $PPh_3$ , dry THF; (c)  $S=C(NHMe)_2$ , dry EtOH; (d)  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  in the presence of TOAB (*n*-octylammonium bromide), and then  $NaBH_4$ .

ウロニウム基を組織化すれば、水を含む極性溶媒中でも充分アニオンをセンシングできることを示唆する。本研究では、その表面を提供する基体としてナノ粒子に着目した。金ナノ粒子は数 nm ~ 100 nm の粒子サイズを持ち、可視領域の光と相互作用して表面プラズモン振動に基づく発色を示す。これは高い吸光係数を有するばかりでなく、粒子の大きさや形状・媒質・粒子間距離によって吸光波長や強度が異なる特性を持つので、ケモセンサーのレポーター部位としても有効である。以上の研究戦略に基づき、イソチオウロニウム基を表面に修飾した金ナノ粒子の合成をおこなった。更に、水系媒質中でのアニオン比色センシングを検討した<sup>2)</sup>。

## 2-1. 合成

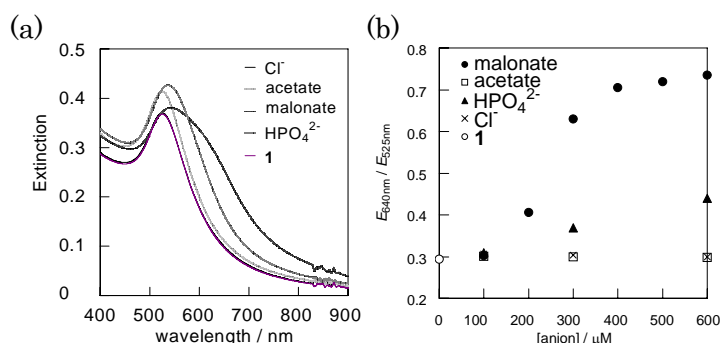
目的的金ナノ粒子(**1**)の合成をScheme 1に示す。当該研究では、表面被覆物質の合成が重要となるが、われわれは両末端にイソチオウロニウム基をもつジスルフィド体(**2**)をターゲットと定め、5-ブロモペンタノールから3段階で合成した。そして、目的の**1**は、まずHAuCl<sub>4</sub>をTOABと混合させ、金コロイド溶液を調製したあと、**2**と1-オクタンチオールが存在下、還元剤にNaBH<sub>4</sub>を添加することで達成した。得られたナノ粒子(**1**)の同定は、IR・UV/Vis吸収スペクトル・元素分析・TEM画像を用いておこなった。IRスペクトル分析より、イソチオウロニウム基に帰属できる振動バンド (3400, 1612, 1522, 1039 cm<sup>-1</sup>) が観測され、その誘導体がナノ粒子表面に導入されたことを確認した。そしてTEM画像から、金ナノ粒子の半径が2.9 ± 0.51 nmであった (Figure 1)。その組成を元素分析の結果 (C: 13.56, H: 3.06, N: 3.92, S: 9.03, Au: 60.41%) とあわせて算出したところ、得られたナノ粒子は約6000の金原子からなるクラスターであり、その表面には約2800の修飾体 ([イソチオウロニウム ユニット] / [1-オクタンチオール] = 70) で被覆されていた。また、UV/Vis吸収スペクトルの測定では、ナノ粒子の表面プラズモン振動に基づく吸収バンドがλ = 526 nm (ε = 1.0 × 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> in MeOH) 付近に観測され、TEM画像から得られた粒径から予想される吸光波長によく相関する。



**Figure 1.** TEM image of **1**. The scale bar corresponds to 10 nm.

## 2-2. アニオン比色センシング

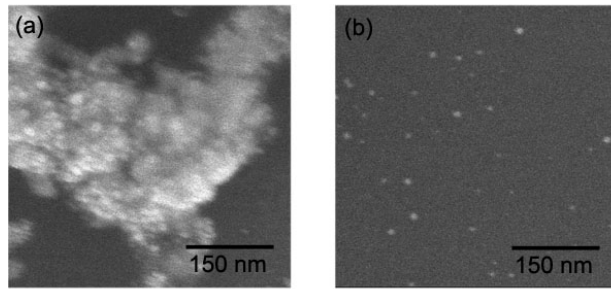
医療分析・環境分析分野への適用を視野に入れた場合、水に溶解した検体の定量が求められる。そこで、10%(v/v) H<sub>2</sub>O-MeOHに**1**を溶解させ、各種アニオン類の添加にともなう比色応答性を調べた。その結果をFigure 2に示す。そのUV/Vis吸収スペクトルは、アニオン種によって異なる応答を示した。すなわち、Cl<sup>-</sup>の添加では変化がなかったのに対し、オキソアニオン類 (AcO<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) の添加では、吸光強度の増加が見られた。一方興味深いことに、malonateを添加する



**Figure 2.** (a) UV/Vis spectra of **1** ( $3.4 \times 10^{-8}$  M) in the presence of 600  $\mu$ M of anions as sodium salts at 25 °C. (b) Extinction ratio ( $E_{640\text{nm}}/E_{525\text{nm}}$ ) of **1** ( $3.4 \times 10^{-8}$  M) upon addition of anions in 10%(v/v)H<sub>2</sub>O-MeOH at 25 °C.

一方興味深いことに、malonateを添加する

と溶液が赤色から青紫色に変化した。これは640 nm付近の表面プラズモン帯の出現に帰属される現象で、安定なナノ粒子凝集体がmalonateの添加によって形成されたことを示唆する。そこでFE-SEMを用いてmalonate添加前後でのナノ粒子の様子を比較したところ、添加後にナノ粒子が凝集している様子を確認した(Figure 3)。このことから、両末端にアニオン部位を持つmalonateが架橋配位子として結合し、その結果、効果的な凝集が生じたものと考えられる。続いてアニオン種に対する選択性について調査をおこなった。今回の大幅な色調変化をもたらす現象は、640nm付近の表面プラズモン帯の吸光強度の増加に基づく。よってratio法 ( $E_{640\text{ nm}}/E_{525\text{ nm}}$ ) を利用して、その応答機能を評価した(Figure 2b)。アニオン添加量が増すに従い、malonateのみに特異的な応答がおこっていることがわかる。このように、ratio法を採用することで、水溶液中のアニオン種を比色読み出しできる。現在、生理条件を意識して大過剰のNaCl存在下における比色応答評価とともに、citrateのようなトリカルボキシレート類の応答を調べている。

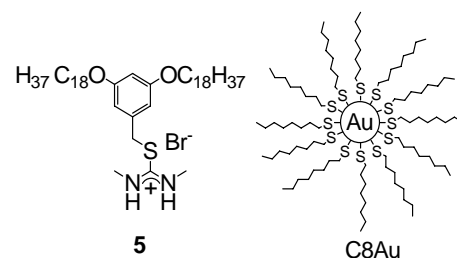


**Figure 3.** FE-SEM images of (a) **1** aggregated by adding malonate as disodium salt (500  $\mu\text{M}$ ) to the 10% (v/v)  $\text{H}_2\text{O-MeOH}$  solution (b) **1**; [**1**] =  $3.4 \times 10^{-8}$  M. The scale bars correspond to 150 nm..

なお、TEM、およびFE-SEMの測定は当該プロジェクトの共同研究者である大久保達也先生(東大院工)の協力にもとづく。

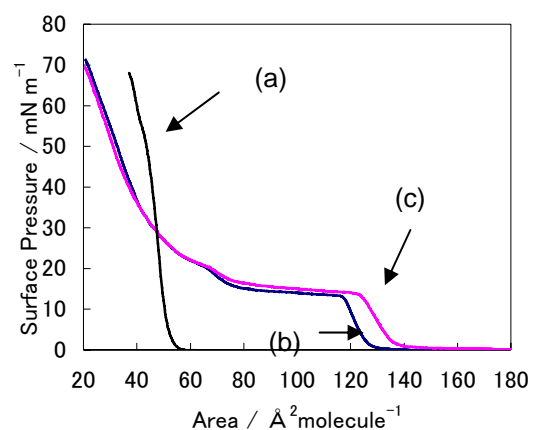
### 3. 金ナノ粒子を含むイソチオウロニウム誘導型組織分子膜

イソチオウロニウム基のカチオン性とその合成拡張性から、容易に両親媒性化合物へ誘導できる。そこで、われわれは、化合物(**5**)を合成し、理学部基礎化学科の中原研究室と共同でこれを気-水界面で組織化させた。その結果、アニオン種が強く溶媒和される完全水中でアニオン類の選択的捕捉に成功している<sup>1)</sup>。さらに、金ナノ粒子をケモセンサーの有用なレポーター部位として活用する目的で、レポーター部位として金ナノ粒子を含む表題組織分子膜を作製し、その性質を明らかにすることを当面の目標とした。



#### 3-1. 組織分子膜の作成

金ナノ粒子として、1-オクタンチオールを表面修飾させたC8Auを採用した。C8Auは520 nm付近に表面プラズモン振動に基づく発色が観測される。これと**5**を含む複合組織分子膜を作製した。その表面圧-面積( $\pi$ -A)曲線の結果をFigure 4に示す。化合物(**5**)の $\pi$ -A曲線は、分子占有面積  $52 \text{ \AA}^2 / \text{molecule}$  に明確な凝縮相を示すのに対



**Figure 4.**  $\pi$ -A isotherms of the present monolayers on the subphase of water (Milli-Q, pH 5.8) at 20  $^{\circ}\text{C}$ ; (a) **5**, (b) **5-C8Au** ([**5**] : [**C8Au**] = 9 : 1), (c) **5-C8Au** ([**5**] : [**C8Au**] = 9 : 1) on the subphase of water containing 100  $\mu\text{M}$  of  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

して、C8Au を含む単分子膜は、低表面圧で  $\pi$ -A 曲線が大きく広がり膨張相を観測した。特に表面圧 15 mN/m 以下でのプラトー領域の発現は、膨張相と凝縮相との平衡状態にあることを示す。そのような状態でもなお、下層水に  $K_4P_2O_7$  を加えたところ、膜の膨張が観測されたのは興味深い。

#### 4. 今後の展開

有機化合物の表面被覆にもとづくナノ粒子の機能化は、新しいセンサー材料の創製のみならず、有機・無機ハイブリッド型材料としての可能性を充分秘めており、ナノサイエンスに挑む有効なツールであることを当該研究で実感した。目下、金ナノ粒子を含む組織分子膜を作成し、膜センサーに展開させることが継続課題となっている。

当該プロジェクトは、学内・学外との研究ネットワークの維持発展にも充分寄与しました。多大なご支援をいただきましたことに厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

1. Y. Misawa, Y. Kubo, S. Tokita, H. Ohkuma, and H. Nakahara, *Chem. Lett.*, **33**, 1118 (2004).
2. Y. Kubo, S. Uchida, Y. Kemmochi, and T. Okubo, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4369 (2005).