

# 技術紹介

1

## 超分子型金ナノ粒子集合体の電位による配列制御

A Thermodynamically Controlled Adsorption of Gold nanoparticles with Fullerenes on Au Electrode

山田 一彦	Kazuhiko Yamada	商品開発センター 商品開発部
三井 亮介	Ryosuke Mitsui	商品開発センター 商品開発部
林 泰之	Hiroyuki Hayashi	商品開発センター 商品開発部
國方 亮太	Ryota Kunikata	商品開発センター 商品開発部
香川 加奈	Kana Kagawa	商品開発センター 商品開発部
大西 賢	Ken Onishi	商品開発センター 商品開発部 主任 工学博士
中島 伸一郎	Shin-ichiro Nakajima	商品開発センター 商品開発部 シニアマネージャー 薬学博士

**キーワード:** 金ナノ粒子, シクロデキストリン, フラーレン, 自己組織化, 配列制御**Keywords:** Gold nanoparticles, Cyclodextrin, Fullerene, Self-assembly, Ordered nanostructure

### 要 旨

金ナノ粒子は、発光や磁性などの物性を示す代表的なナノテクノロジー材料のひとつです。近年では、その物性の向上やデバイス化に対する興味と相俟って、金ナノ粒子の配列制御に高い関心が寄せられています。

当グループでは、これまでにシクロデキストリン分子で被覆された修飾金ナノ粒子の過塩素酸ナトリウム水溶液を用いて、金(111)電極上での電位変化に伴う金ナノ粒子の吸着挙動を調べてきました。その結果、飽和カロメル電極に対して 0 V 以上の電位を電極に印加すると、金ナノ粒子はランダムな吸着膜を形成し、一方、-0.6 から 0 V の範囲の電位では、シクロデキストリン分子どうしの分子間相互作用に基づき、金ナノ粒子どうしが密集した吸着膜が形成されることを見出しました。すなわち、電極／溶液界面の表面電荷変化に伴い変化する吸着力を駆動源として利用することにより、従来の制御手法では達成困難であった金ナノ粒子の可逆的(動的)な配列制御が可能となることを明らかにしました。

このような金ナノ粒子の配列制御技術の適用範囲を拡張することを目的として、今回、シクロデキストリン分子と超分子形成することが知られるフルーレン分子を、シクロデキストリン分子で被覆された修飾金ナノ粒子に作用させることにより、シクロデキストリンとフルーレンにより形成される超分子を金ナノ粒子間の連結ユニットとする超分子型金ナノ粒子集合体を合成しました。その水溶液に対して、飽和カロメル電極に対して -0.2 V の電位を印加したところ、金ナノ粒子が配列した自己組織化膜が形成されることを見出しましたので、以下報告いたします。

### SUMMARY

Recent work on gold nanoparticles has flourished in the past few years, as a result of development of several methods to control the particle size and to stabilize the particles in solution. More, considerable attention focuses on the possibility of nanoparticles assembly because of their important physical, electronic, optical properties, and of potential applications for electronic circuit components of extraordinary high integration.

Among various patterning strategies have been developed to create characteristic ordered nanostructures of gold nanoparticles, we so far have reported a new methodology for a reversible self-assembly of gold nanoparticles bearing  $\beta$ -cyclodextrin molecules, which was constructed by a potentially controlled adsorption onto Au(111) surfaces in sodium perchlorate solution. The gold nanoparticles randomly adsorb on Au(111) at a positive potential of more than 0 V vs. SCE. On the other hand, a cohesive structure of the particles is observed at the range of a potential from -0.6 to 0 V vs. SCE, due mainly to weaken adsorption of the particles, resulting intermolecular interaction of the  $\beta$ -cyclodextrin substituted onto the gold nanoparticles.

We herein enclose a reversible self-assembly of gold nanoparticles bearing a supramolecular complex consisting of  $\beta$ -cyclodextrin and fullerene molecules, which shows highly ordered nanostructures with a potentially controlled adsorption onto Au(111) surfaces in sodium perchlorate solution.

## 1. まえがき

ナノテクノロジーブームが訪れて 10 年以上が経過し、「ナノ」と名の付く研究開発の進展とともに、次々と新しい技術が創出されてきました。現在では、化粧品ならびに微細な電気配線用インクや電子・光素子などの分野でナノテクノロジーは幅広く利用されており、私たちの生活・社会に深く浸透しています。今日でもなお、ナノ領域に関する研究開発の興味は衰えることなく展開されており、太陽電池や燃料電池などの社会ニーズを支える環境エネルギー材料分野あるいはバイオテクノロジー分野の鍵技術のひとつとして注目を集めています。なかでも、最近ではナノ構造を構築する最小構成要素のひとつであるナノ粒子に対して改めて高い関心が寄せられており、電池やバイオセンサなどのデバイス用途において、ナノサイズに特異的な効果を発揮するためのナノ粒子の合成技術とナノ粒子の配列制御技術に注目が集まっています[1]。

金ナノ粒子は磁性体ナノ粒子や半導体ナノ粒子とならんでナノテクノロジーを支える鍵材料のひとつとして注目を集めてきました[2]。最近では、金ナノ粒子をバイオセンサなどのデバイスに応用しようとする試みが活発に行われています。たとえば、直径数十 nm の金ナノ粒子を用いた表面プラズモン共鳴 (SPR) [3] や表面増強ラマン分光 (SERS) デバイス [4] などが挙げられます。これらのデバイスを構築する際、金ナノ粒子の間隔や配列パターンが分光特性に大きく影響するため、金ナノ粒子の配列制御が重要な課題となっています。

これまでに提唱されている金ナノ粒子の配列制御技術については、金ナノ粒子溶液の滴下・乾燥操作による自己組織化法や LB 膜法などの他、粒子表面に修飾された有機分子の超分子形成能を利用する方法などが知られており、それらの手法を利用することにより特異的な配列構造を持つ金ナノ粒子集合体がいくつか見出されています[5]。しかしながら、これらの手法により形成される配列構造は、一般に金ナノ粒子に修飾された有機分子の化学的性質で決定されます。そのため、所望の配列構造を得るためには、修飾する有機分子の構造や導入率などをその都度、種々改変するといった試行錯誤を伴うものとなります。

一方、近年、分子回路や分子センサなどの分子デバイスの創製を目指して、電極／溶液界面での分子の配列制御に関する研究が活発に行われています[6]。とりわけ、界面における電極電位の変化に伴い変化する分子吸着力を駆動源とする手法は、選択する溶媒、吸着分子、および印加電位の変化に応じて変化する各相互作用 (吸着分子の溶解性、分子間相互作用、吸着分子と電極基板との相互作用など) のバランスを、可逆的な分子配列制御に利用しようとするものであり (図 1)、様々な分子を対象として数多くの研究がなされてきました。たとえば、ポルフィリン誘導体 [7] やシクロデキストリン [8] などの生体関連機能分子を吸着分子とした電位応答型の分子配列制御が試みられており、特異的な配列構造を有する分子集合体がいずれまでに多数見出されています[9]。この配列制御技術は、電極電位の制御だけで各相互作用のバランスを様々なチューニングできるため、様々な分子配列構造を容易に得る手法のひとつとして展開が期待されています。

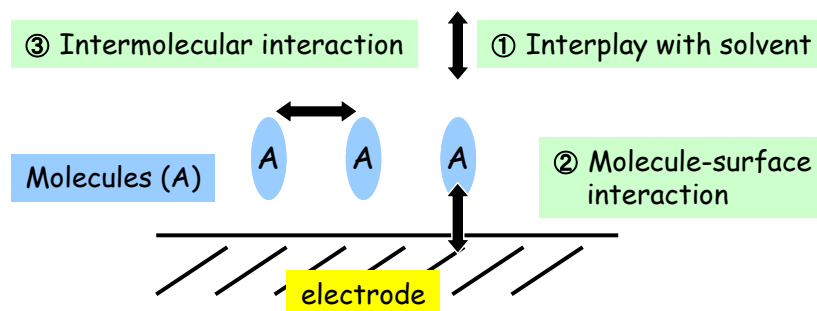
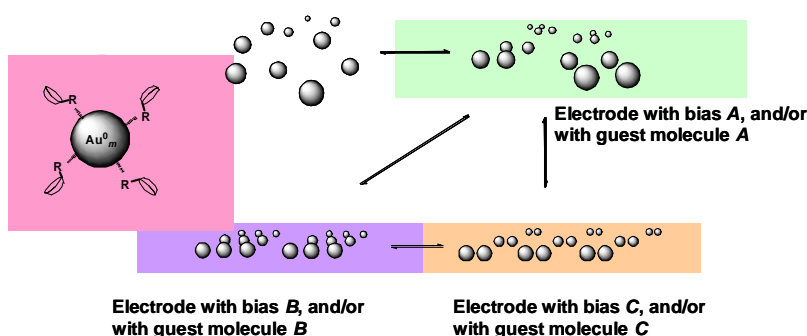


図 1 吸着型の自己組織化膜とその構造支配因子

このような電極／溶液界面での分子の配列制御技術が、金ナノ粒子の配列制御にも適用できれば、所望の電子特性や光学特性を示す金ナノ粒子の配列構造を容易に得ることが可能になるものと考えられますが、分子よりもはるかに大きな構造体であるナノ粒子などについては、これまで電極表面上の電位制御により動的にその配列を制御しようとする試みはあまりなされておりました。

そこで筆者らは、電極／溶液界面での分子配列制御技術の金ナノ粒子配列制御に対する適用性について、これまで以下に示す検討を行ってまいりました。すなわち、電極界面における有機分子の吸着能と分子認識能が金ナノ粒子の配列（自己組織化膜形成）に及ぼす効果を明らかにすることを目的として、溶解性の制御が容易であり、分子間相互作用や電位応答性の吸着が既に認められているシクロデキストリンを被覆有機分子とする修飾金ナノ粒子をいくつか合成し、その修飾金ナノ粒子の過塩素酸ナトリウム水溶液を用いて、金(111)電極上での電位変化に伴う金ナノ粒子の吸着挙動を調べてきました(図 2)[10]。

### Nanoparticles assembly constructed by a thermodynamically controlled adsorption



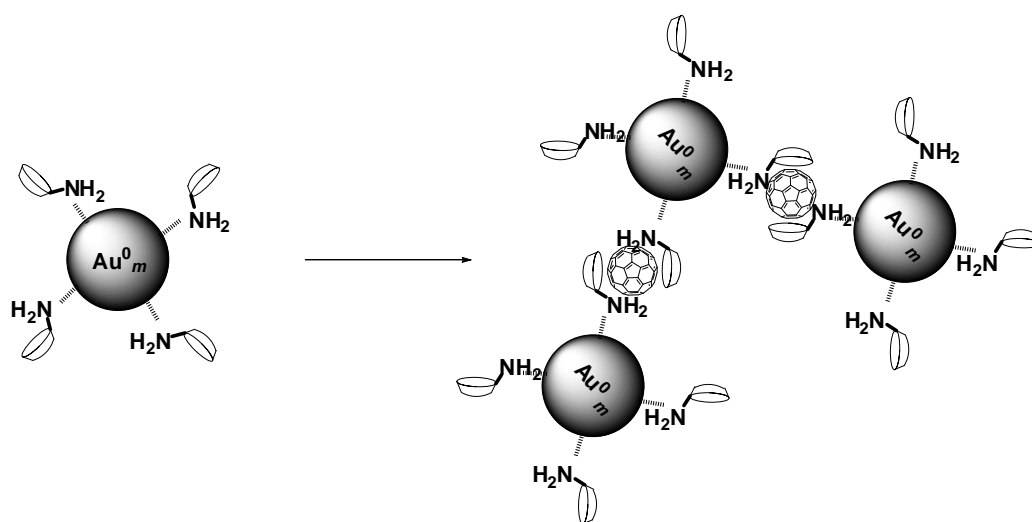
#### The purposes of our research are...

- (i) to develop a new methodology to obtain the desired nanostructures with gold nanoparticles;
- (ii) to understand the role of organic substituents onto the gold nanoparticles.

図 2 研究概念図

その結果、飽和カロメル電極に対して 0 V 以上の電位を電極に印加すると、金ナノ粒子はランダムな吸着膜を形成し、一方、-0.6 から 0 V の範囲の電位では、シクロデキストリン分子どうしの分子間相互作用に基づき、金ナノ粒子どうしが密集した吸着膜が形成されることを見出しました。すなわち、電極／溶液界面の表面電荷変化に伴う吸着力の変化を駆動源として利用することで、従来の制御手法では達成困難であった金ナノ粒子の可逆的（動的）な配列制御が可能となることを明らかにしました。

このような金ナノ粒子の配列制御技術の適用範囲を拡張する目的で、今回、シクロデキストリン分子と超分子形成することが知られるフラーレン分子を、シクロデキストリン分子で被覆された修飾金ナノ粒子に作用させることにより、シクロデキストリンとフラーレンにより形成される超分子を金ナノ粒子間の連結ユニットとする超分子型金ナノ粒子集合体を合成しました。その超分子型金ナノ粒子集合体の水溶液に対して、飽和カロメル電極に対して -0.2 V の電位を印加したところ、金ナノ粒子が配列した自己組織化膜が形成されることを見出しましたので、以下詳細について報告いたします（図 3）[11]。



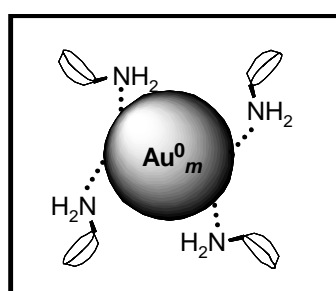
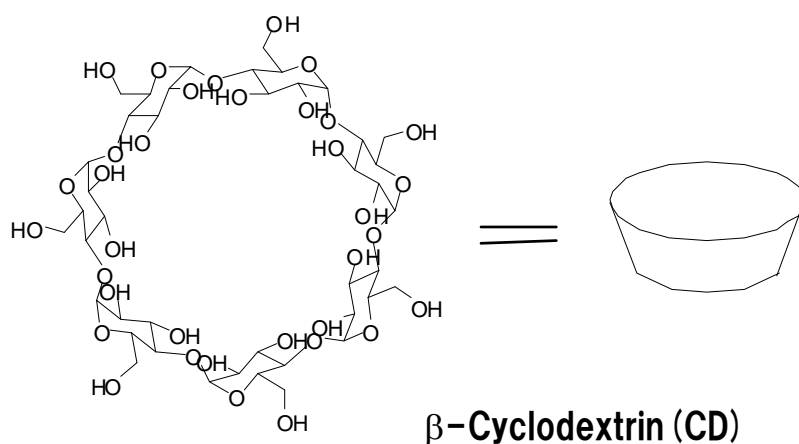
S. NAKAJIMA *et al.*, *IEICE Trans. Electronics*, 183 (2009)

図 3 超分子型金ナノ粒子集合体の推定構造図

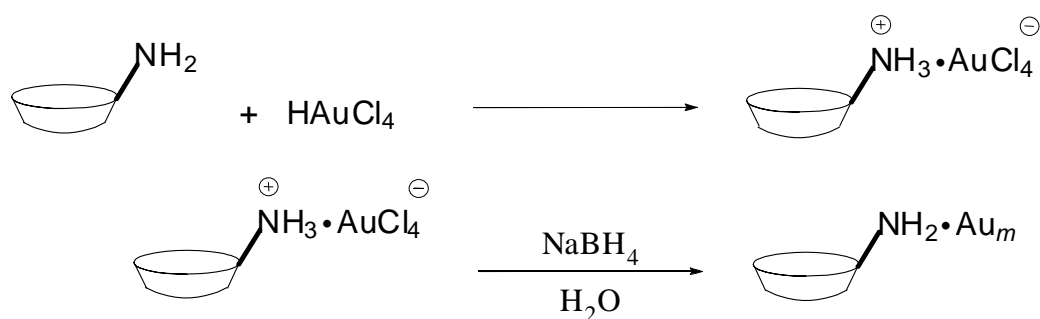
## 2. 修飾金ナノ粒子系の電位応答型の吸着プロセス

### 2.1 シクロデキストリンが修飾された金ナノ粒子の合成

3-アミノ化-β-シクロデキストリン(塩化金酸に対して 5~50 当量)を含む塩化金酸の水溶液を水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより、表面にβ-シクロデキストリンが修飾された金ナノ粒子を合成しました(図 4)[12, 13]。



Cyclodextrin-substituted gold nanoparticles



The average particle size: 70-80 nm

図 4 金ナノ粒子の合成スキーム



得られた金ナノ粒子の平均粒子径は、およそ 70–80 nm であり(光散乱法)、540 nm 付近に表面プラズモン共鳴に起因する光吸収を示しました。また、これらの水溶液を 1 年以上放置しても、それらの平均粒子径や吸収スペクトルは全く変化しないことが示され、得られた金ナノ粒子が、水溶液中において極めて安定に存在することが判りました。

金ナノ粒子の電極/水溶液界面における吸着挙動については、過塩素酸ナトリウム水溶液(10 mmol/dm<sup>3</sup>)を電解液として、サイクリックボルタンメトリー(CV)、電気化学(EC)-QCM、EC-AFM 測定を通じて観察しました。CV および EC-AFM 測定には、作用極として金(111)電極を用いました。EC-QCM 測定的作用極には、共振周波数 6 MHz の金蒸着 AT カットクリスタルを用いました。すべての電気化学測定において、対極には白金線、参照電極には飽和カロメル電極を用いました。

## 2.2 電極／溶液界面の評価手法

筆者らは、これまでにβ-シクロデキストリンの過塩素酸水溶液を用いた金(111)電極基板上での、(i) CV における濃度依存性および掃引速度依存性、(ii) EC-QCM における共振周波数偏差、(iii) EC-AFM による表面観察などを通じて、電極／溶液界面での分子吸着挙動および分子集合体(薄膜)の表面観察に関する評価手法を確立しました[10]。以下、それらの観察結果について簡単に説明します。

CV 測定では、-0.2 から 0.2 V vs. SCE の電位領域において、β-シクロデキストリンの有無による明瞭な差異が観測されました(図 5)。この領域に現れるピークについて明確な帰属には至っていませんが、これらのピークは主に吸着に伴う非ファラデー過程に基づくものと考えています[8]。実際、β-シクロデキストリンの CV について、その濃度依存性を比較すると、-0.2 から 0.2 V vs. SCE の電位領域に現れるピーク強度とβ-シクロデキストリン濃度との間に比例関係は認められず、すなわち拡散型ではなく吸着型の変化を示す結果が得られました。さらに、そのピーク強度と CV 測定の掃引速度の平方根との間にも比例関係は認められず、吸着型の変化を示す結果が得られました。一方、この電位領域外では、β-シクロデキストリンの有無による差異はほとんど認められませんでした。これらの実験結果は、金(111)電極表面でのβ-シクロデキストリンの吸脱着平衡が脱着側に偏っていることを示唆するものがあります[8, 14]。

一般に、金属基板上での中性分子の吸着体については、電極電位を負に印加すると基板-分子間に静電的な斥力が誘起されるため、その吸着力が連続的に弱まることが知られています[6]。したがって、上述の結果における-0.2 V vs. SCE より負側の電位領域では、基板-分子間に働く静電的な斥力により脱着が示されているものと考えられます。一方、0.2 V vs. SCE より正側の電位領域では、基板-分子間に静電的な引力が働くものの、大きなイオン強度を有する電解質塩のアニオン成分である過塩素酸アニオンの電極に対する吸着能

が、 $\beta$ -シクロデキストリンの吸着能より高いために $\beta$ -シクロデキストリンの吸脱着平衡が脱着側に偏るものと推測できます[15]。つづいて、この推測を検証するために CV 測定と同条件下で EC-QCM 測定を試みました。その結果、この電位領域における EC-QCM の共振周波数偏差は金(111)電極上で吸着が起きていることを示し、一方、この電位領域外では脱着を示す変化が観測されました(図 5)。

つづいて、 $-0.6 \sim +0.2$  V vs. SCE の電位領域において、印加電位の変化に対する EC-AFM 像の変化を観察しました(図 5)。その結果、 $-0.2$  V vs. SCE の電位印加において、従来、EC-STM でのみ観測されていた金(111)電極表面での $\beta$ -シクロデキストリン分子の自己組織化膜を、EC-AFM でも観察できることが分かりました。

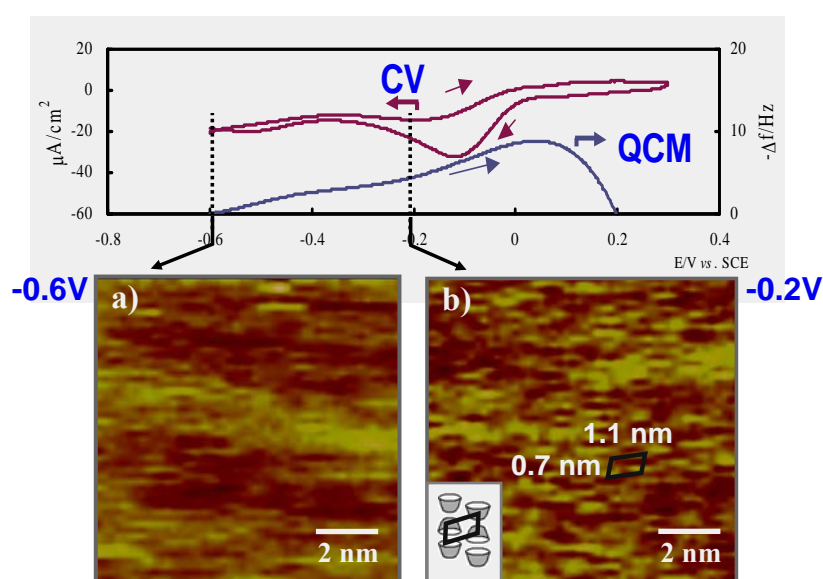


図 5  $\beta$ -シクロデキストリンの EC-AFM 像(濃度:  $20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )

### 2.3 修飾金ナノ粒子の電位応答型の吸着挙動

塩化金酸と 3-アミノ化- $\beta$ -シクロデキストリン(塩化金酸に対して 5~50 当量)との反応により得られる修飾金ナノ粒子(シクロデキストリン分子の導入率がそれぞれ異なる金ナノ粒子)について、それらの電気化学特性および吸着挙動を、CV の濃度依存性、CV の掃引速度依存性、および EC-QCM 測定を通じて評価しました。その結果、シクロデキストリン分子の導入率に関係なく、いずれの金ナノ粒子においても、 $\beta$ -シクロデキストリン分子の場合と同様の電気化学特性を示し、類似の電位応答型の吸着挙動を示すことが確認できました。

一例として、塩化金酸に対して 10 当量の 3-アミノ化- $\beta$ -シクロデキストリンを反応させることにより得た修飾金ナノ粒子の結果を図 6~8 に示します。前項で示した $\beta$ -シクロデキストリ

ン分子の場合と同様に、(i) CV において、 $-0.2$  から  $0.2$  V vs. SCE の電位領域にピークが現れ、(ii) そのピークの濃度依存性(図 6)および掃引速度依存性(図 7)は、吸着型の変化を示し、(iii) その電位領域において、EC-QCM の共振周波数偏差は、吸着現象を示す変化を示しました(図 8)。

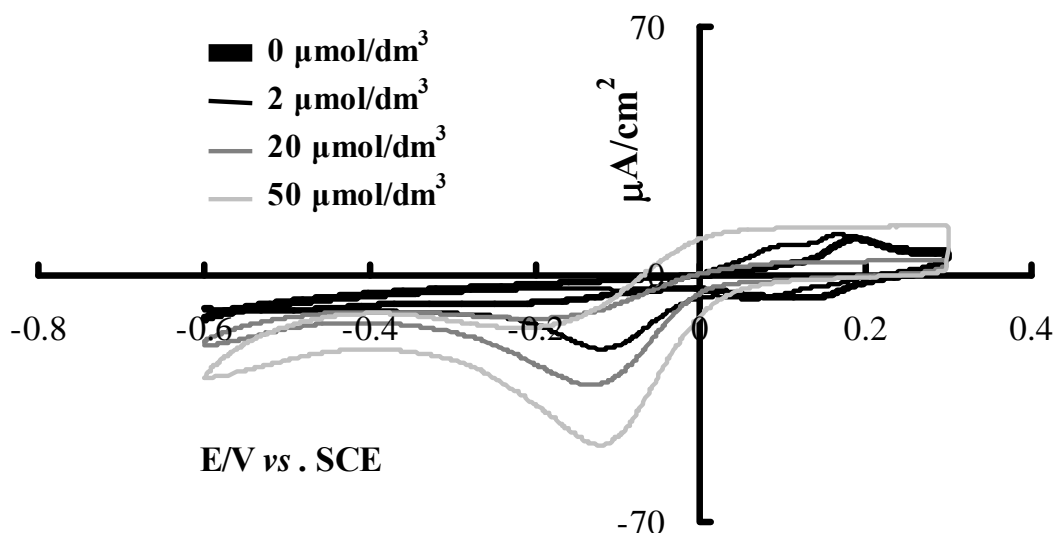


図 6 金ナノ粒子 CD/Au (10:1)の CV 濃度依存性(4 mV/sec)

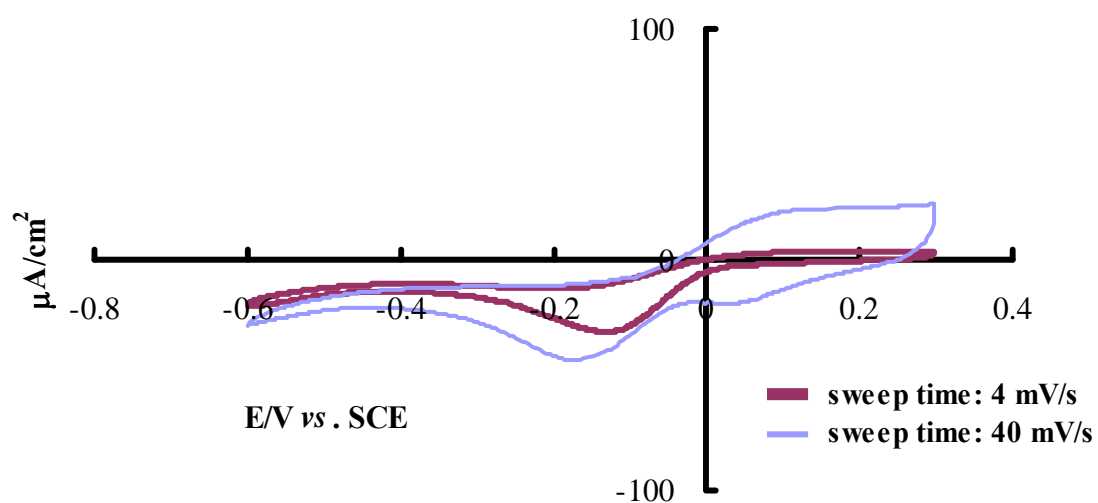


図 7 金ナノ粒子 CD/Au (10:1)の CV 掃引速度依存性(濃度:  $20 \mu\text{mol/dm}^3$ )



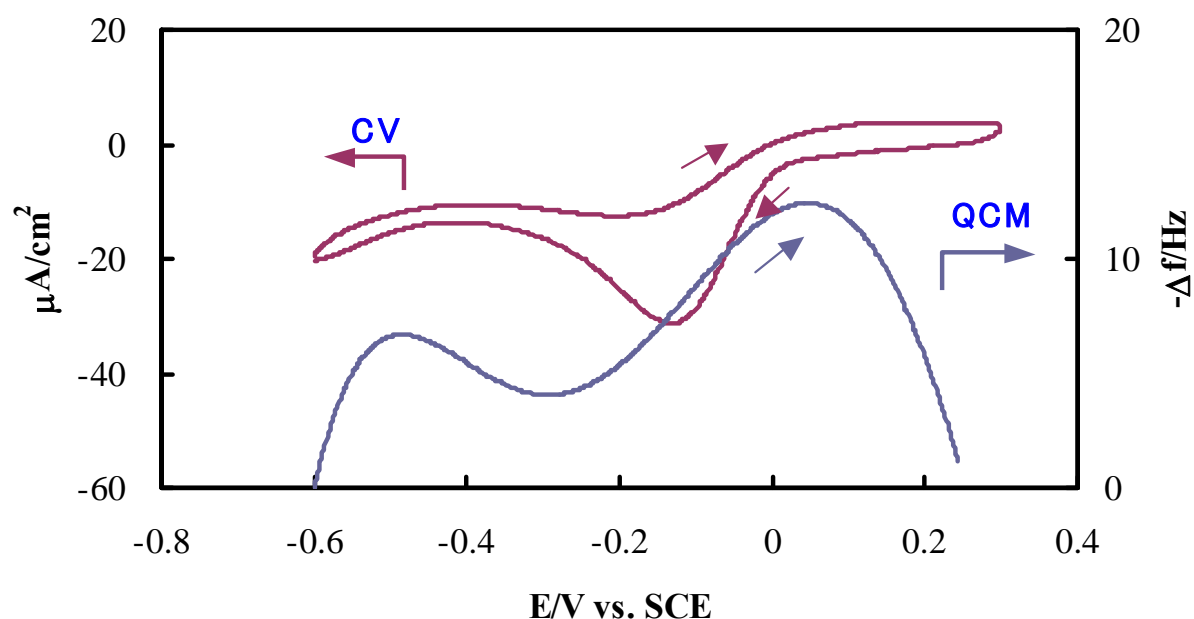


図 8 金ナノ粒子 CD/Au (10:1)の CV と EC-QCM(濃度: 20  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )

つづいて、この修飾金ナノ粒子について、 $-0.6 \sim +0.2 \text{ V vs. SCE}$  の電位領域において、印加電位の変化に対する EC-AFM 像の変化を観察しました。その結果、 $+0.2 \text{ V}$  付近の電位を印加した場合、金ナノ粒子はランダムな吸着膜を形成し、一方、 $-0.2 \text{ V}$  付近の場合では、金ナノ粒子どうしが密集した吸着膜が形成し、 $-0.6 \text{ V}$  付近の場合では、金ナノ粒子は脱着することが分かりました(図 9)。

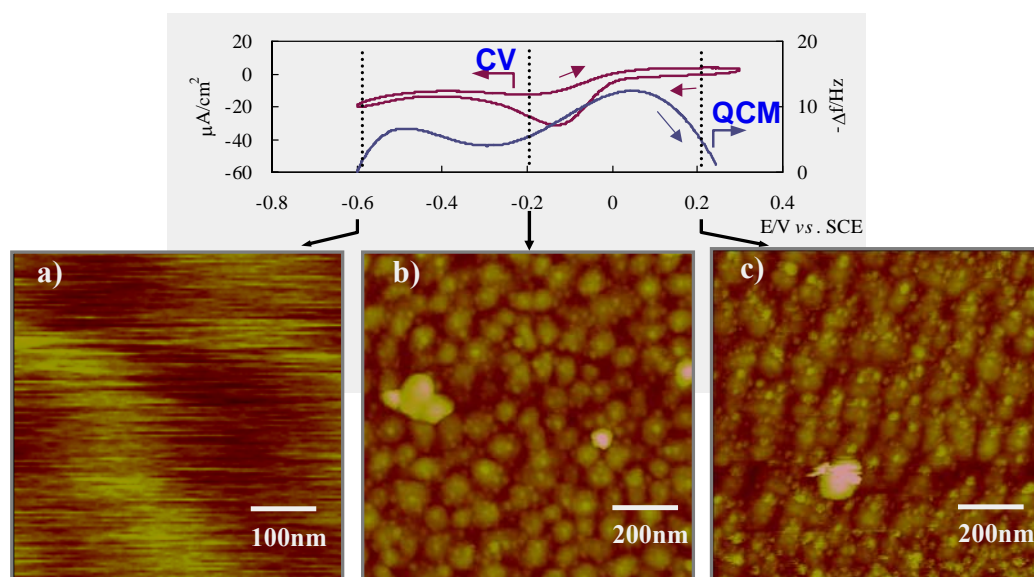


図 9 金ナノ粒子 CD/Au (10:1) の EC-AFM 像(濃度: 20  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )

ここで、吸着膜での金ナノ粒子の平均粒子間隔を電位に対してプロットすると、図 10 のような関係になることが分かりました。0～-0.4 V vs. SCE の電位領域での平均粒子間距離に注目すると、その距離は印加電位が負側にシフトするにつれて短くなることが示されています。印加電位をさらに負側にシフトすると、その距離は著しく延び、金ナノ粒子が脱着に至ることが示されています。印加電位の負側へのシフトは、基板—分子間に静電的な斥力の誘起が促進されることを意味します。したがって、0～-0.4 V vs. SCE の電位領域での平均粒子間距離の短縮は、金ナノ粒子に修飾されているシクロデキストリン分子間に働く分子間相互作用(図 11 の③)が、基板—分子間に働く静電的な相互作用(図 11 の②)よりも優位に働くことにより起こる現象と考えることができます。一方、-0.4 V vs. SCE 以下の電位領域では、基板—分子間に働く静電的な斥力がさらに強くなるため、それが金ナノ粒子に修飾されているシクロデキストリン分子間に働く分子間相互作用よりも優位に働き、その結果、金ナノ粒子と溶媒分子との相互作用が誘起されることで脱着が起こるものと考えられます。

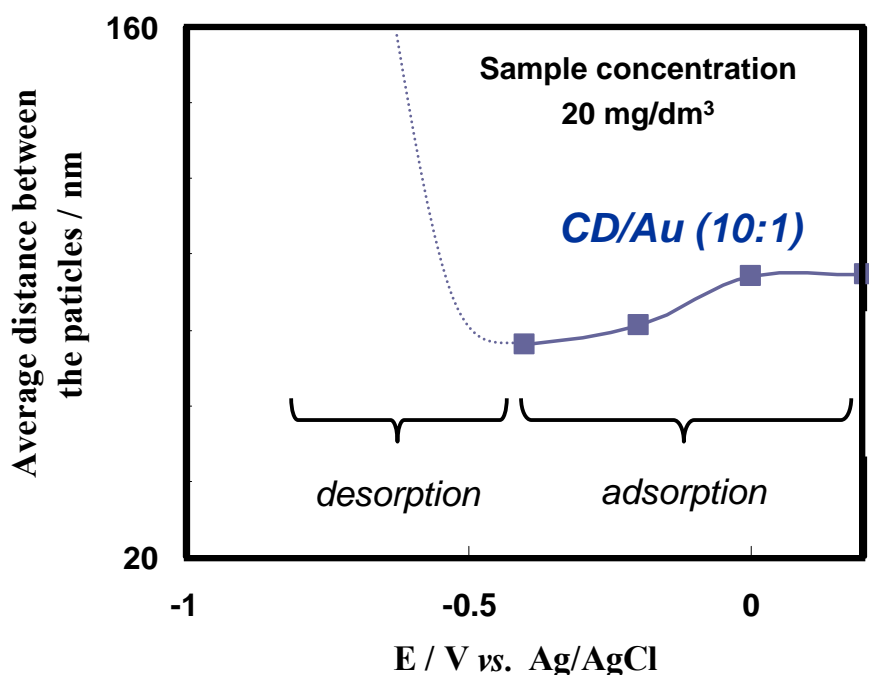


図 10 金ナノ粒子の平均粒子間隔と印加電位の関係

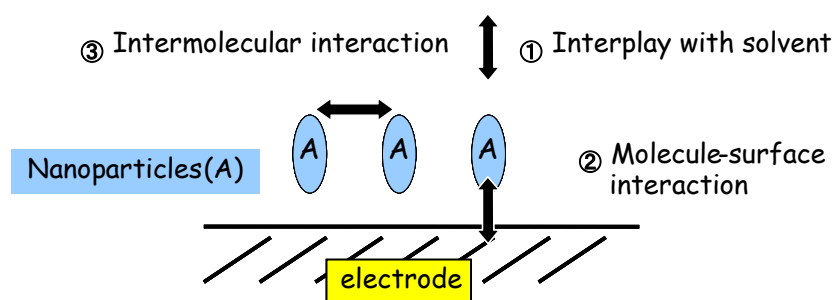


図 11 吸着型の自己組織化膜とその構造支配因子

以上、電極／溶液界面での分子に対する配列制御手法が、金ナノ粒子の配列制御に対しても有効に作用することが明らかとなりました。すなわち、金ナノ粒子に修飾されたシクロデキストリン分子の電極／溶液界面における動的な吸着力の変化(基板－分子間に働く相互作用の変化)を駆動源として、金ナノ粒子の配列が可逆的に制御できることが分かりました。しかしながら、ここまで示してきた $\beta$ -シクロデキストリン修飾の金ナノ粒子を用いた実験系では、「吸着体」 $\rightleftharpoons$ 「凝集された吸着体」 $\rightleftharpoons$ 「脱着」といった構造変化を制御しているに過ぎません。そこで次項では、ここに見出した界面での金属ナノ粒子の配列制御技術をさらに精巧な二次元ナノパターン化へ拡張することを試みます。

これまで示してきたようなボトムアップ的な手法を利用して、二次元ナノパターン化を実現するためには、吸着系の配列パターンにバリエーションを持たせる必要があります。筆者らは、先の結果(図 10)における負側の電位領域での金ナノ粒子の脱着を抑制すべく分子設計を施せば、吸着体の配列パターンにバリエーションが増大するものと考えました。上述のとおり、負側の電位領域での金ナノ粒子の脱着は金ナノ粒子と溶媒分子との相互作用の誘起によるものです。したがって、金ナノ粒子を集合体化(クラスター化)すれば、金ナノ粒子の構造多様性が抑制されるために溶媒分子との相互作用の誘起が阻止できると考えられます。

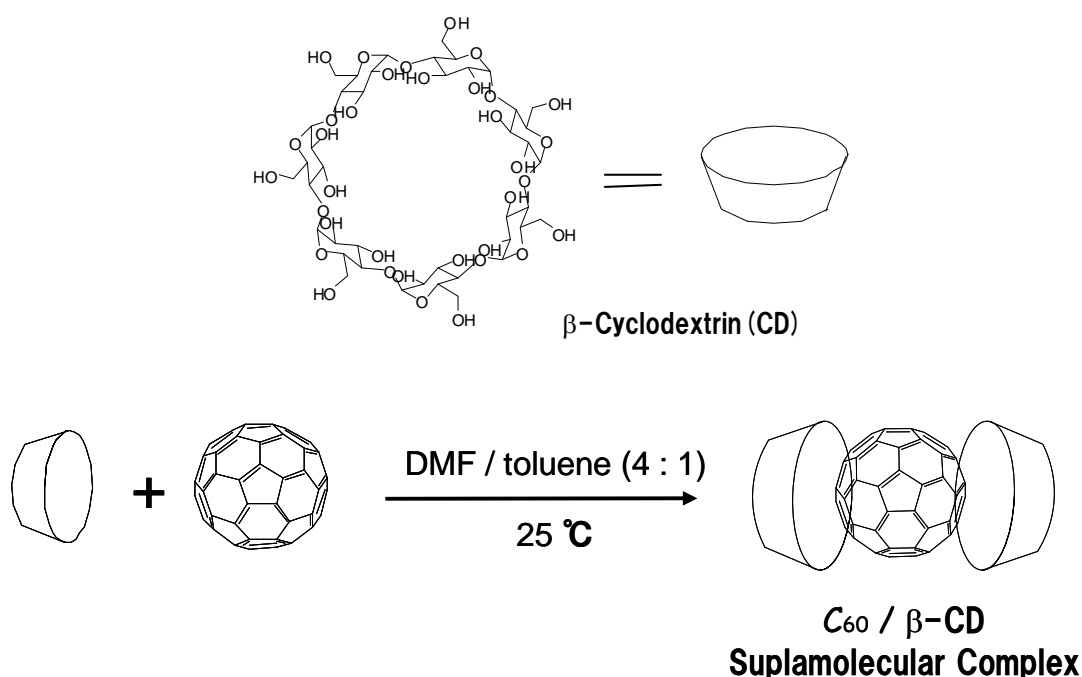
クラスター化は、金ナノ粒子どうしの連結により達成されるはずですが、たとえば金ナノ粒子間を共有結合で連結すると、その強い結合エネルギーによる分子構造の剛直性のため、結果として金ナノ粒子の配列パターンのバリエーション増大は期待できません。そこで、筆者らは共有結合と比較して結合エネルギーの小さな結合として知られる超分子構造に着目し、その構造を金ナノ粒子間の連結ユニットとするクラスター化を試みることにしました。その結果を次章にて説明いたします。

### 3. 超分子型金ナノ粒子集合体の電位応答型の自己組織化プロセス

#### 3.1 超分子型金ナノ粒子の合成と分光光学特性

分子間どうしが、ファンデルワールス力、水素結合、配位結合などの弱い相互作用で組み立てられている構造を、「超分子構造」と呼びます。また、包接タイプで超分子構造を形成する場合、そこに取り込まれる化合物との間で形成する超分子をホスト・ゲスト化合物と呼びます。これらの構造形成は可逆的であり、自己修復や自己組織化が可能となります。超分子構造の形成は、生体内においてはよく見られるものであり、たとえば DNA の二重らせん構造の形成や薬物受容体などでの、いわゆる「鍵と鍵穴モデル」などは分子認識による超分子構造の形成に基づくものであり、また酵素触媒反応や抗原—抗体反応なども分子認識を伴う超分子形成を通じて行われるものです。

筆者らは、金ナノ粒子のクラスター化に必要となる連結分子として、合成の容易性と、後述のとおり反応追跡の容易性の観点から、シクロデキストリンとフラーレンからなるホスト・ゲスト化合物(図 12)に着目しました[16]。



K. E. Geckeler, et al., *Chem. Commun.*, 1194 (2001)

図 12 シクロデキストリンとフラーレンからなるホスト・ゲスト化合物

金ナノ粒子のクラスター化は、Geckeler らの方法を利用しました[16]。すなわち、前章で得た金ナノ粒子:塩化金酸と 3-アミノ化-β-シクロデキストリン(塩化金酸に対して 5~50 当量)との反応により得られる修飾金ナノ粒子(シクロデキストリン分子の導入率がそれぞれ

異なる金ナノ粒子)の DMF/toluene (7:3)溶液に、フラレーンを添加し室温で攪拌し、フラレーン分子のシクロデキストリンへの包接過程を追跡することにより行いました。包接過程の追跡は、反応液の紫外・可視吸収スペクトル評価を通じて行いました。一般に無置換のフラレーンは水に不溶ですが、シクロデキストリンとホスト・ゲスト化合物を形成したフラレーンは、高い水溶性を保持したシクロデキストリン(シクロデキストリン分子の外側は水溶性、一方、分子の内側は脂溶性)に包接されるため、その $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に起因する吸収帯が水溶液中で観測されることが知られています[16]。図 13 にシクロデキストリンとフラレーンからなるホスト・ゲスト化合物の水溶液中での紫外・可視吸収スペクトルを示しました。また、図中には、フラレーン単体でのトルエン中での紫外・可視吸収スペクトルも示してあります。ホスト・ゲスト化合物の水溶液中での紫外・可視吸収スペクトルにおいて、本来、水に不溶のフラレーン分子の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移が現れることから、シクロデキストリンとフラレーンからなるホスト・ゲスト化合物の形成が確認できることが知られています[16]。

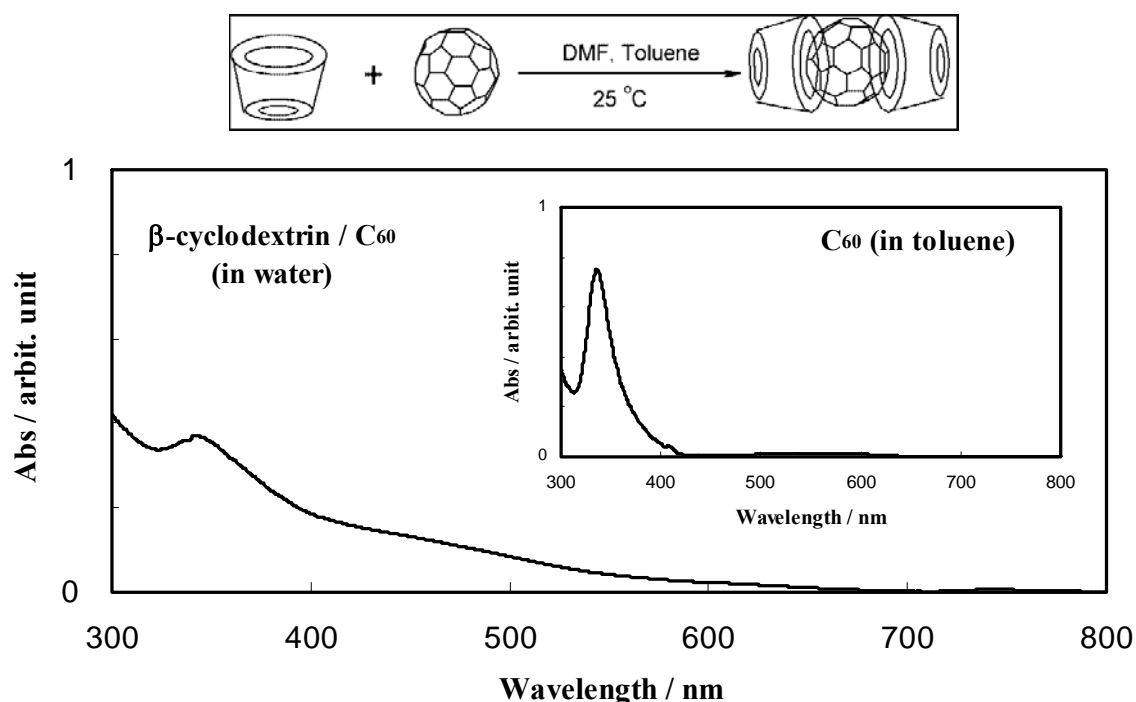


図 13 シクロデキストリンとフラレーンからなるホスト・ゲスト化合物の紫外・可視吸収スペクトル

図 14 に前章で得た超分子型金ナノ粒子集合体 [塩化金酸と 3-アミノ化- $\beta$ -シクロデキストリン(塩化金酸に対して 5~50 当量)との反応により得られる修飾金ナノ粒子(シクロデキストリン分子の導入率がそれぞれ異なる金ナノ粒子)とフラレーンからなるクラスター] の紫外・可視吸収スペクトルを示します。それぞれの超分子型金ナノ粒子集合体において、金ナノ粒子に起因する表面プラズモン共鳴 (SPR) による吸収帯とフラレーン分子の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移が観測されました。金ナノ粒子へのシクロデキストリン分子の修飾率の増加に伴い、SPR 共鳴の吸収強度に対する $\pi$ - $\pi^*$ 遷移の吸収強度の比は増大しました。



先に示したとおり、シクロデキストリン分子の修飾率に関わらず、それぞれの粒子径はほぼ同サイズのため(約 70–80nm)、基本的にそれぞれの SPR の吸収強度に大きな差はないものと考えられます。したがって、SPR 共鳴の吸収強度に対する $\pi$ - $\pi^*$ 遷移の吸収強度比の増大は、金ナノ粒子へのシクロデキストリン分子の修飾率が増加するほど、シクロデキストリンとフラーレンからなるホスト-ゲスト化合物を多く有することを示唆するものです。

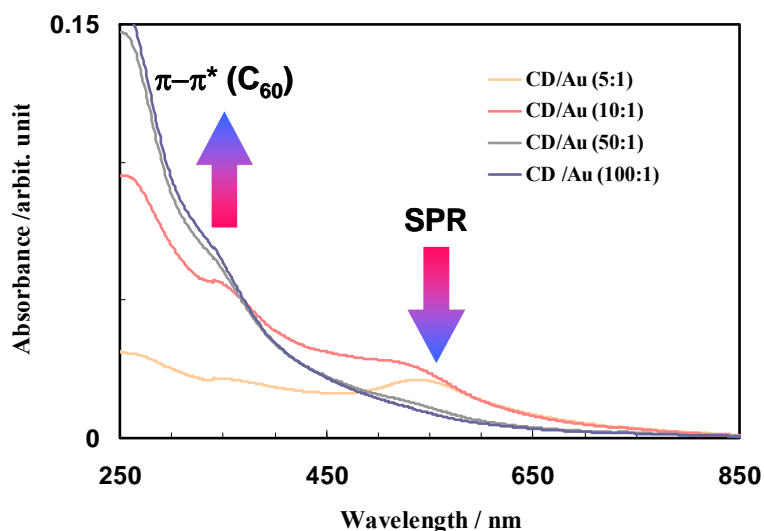
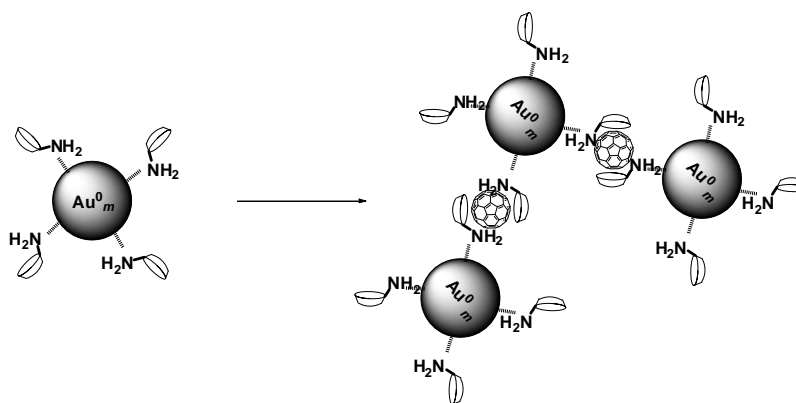


図 14 超分子型金ナノ粒子集合体の紫外・可視吸収スペクトル(水溶液)

図 15 に超分子型金ナノ粒子集合体の推定構造図を示します。筆者らは、金ナノ粒子に修飾されたシクロデキストリンは、フリーの分子とフラーレンに対するホスト分子が存在し、それぞれ、(i) 水溶化のための部位(フリー分子)、(ii) 分子間相互作用が誘起される部位(フリー分子)、(iii) 金ナノ粒子の連結部位(ホスト分子)として機能するものと推測しております。次項では、これらの超分子型金ナノ粒子集合体の電位応答型の吸着特性について述べます。



S. NAKAJIMA *et al.*, IEICE Trans. Electronics, 183 (2009)

図 15 超分子型金ナノ粒子集合体の推定構造図

### 3.2 超分子型金ナノ粒子の界面における電気化学特性

超分子型金ナノ粒子集合体 [塩化金酸と 3-アミノ化- $\beta$ -シクロデキストリン(塩化金酸に対して 5~50 当量)との反応により得られる修飾金ナノ粒子(シクロデキストリン分子の導入率がそれぞれ異なる金ナノ粒子)とフラーレンからなるクラスター] の電気化学特性(サイクリックボルタモグラム:CV と EC-QCM)を図 16-19 に示します。CV を赤色で、EC-QCM を青色の実線で示してあります。それぞれの測定は、サンプル濃度:20 mg/dm<sup>3</sup>、電解液:NaClO<sub>4</sub> 水溶液(濃度:10 mmol/dm<sup>3</sup>)、掃引速度:4 mV/sec.の条件で行いました。

いずれのサンプルにおいても、EC-QCM における共振周波数の変化は、-0.6~0.3 V vs. SCE の電位領域で吸着挙動を示しました。フラーレンとのホスト-ゲスト化合物による連結部位を持たない金ナノ粒子単体において、-0.6 V vs. SCE の電位付近で現れていた脱着挙動が、すべてのサンプルにおいて見受けられないことは、金ナノ粒子の集合体化により金ナノ粒子と溶媒分子との相互作用が弱められたか、もしくは金ナノ粒子集合体間の相互作用または金ナノ粒子集合体と電極基板との相互作用が強められたことによるものと推測できます。

つぎに、この吸着挙動を確認づけるために、塩化金酸に対して 10 当量のシクロデキストリンを作用させることで得た修飾金ナノ粒子とフラーレンとの反応で得られた超分子型金ナノ粒子集合体の EC-AFM を測定しました。その結果、-0.8~0.3 V vs. SCE の電位領域において、超分子型金ナノ粒子集合体は脱着せずに吸着構造を保持することが分かりました(図 20)。

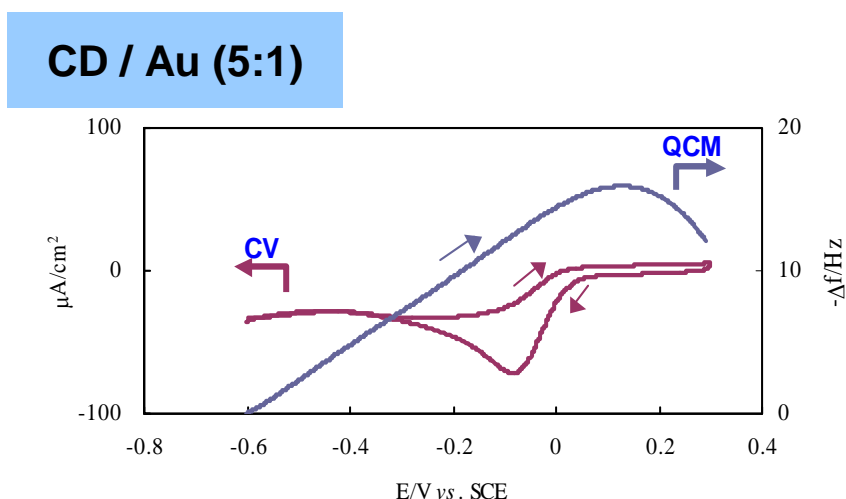


図 16 超分子型金ナノ粒子集合体の電気化学特性、CD/Au(5:1)

### CD / Au (10:1)

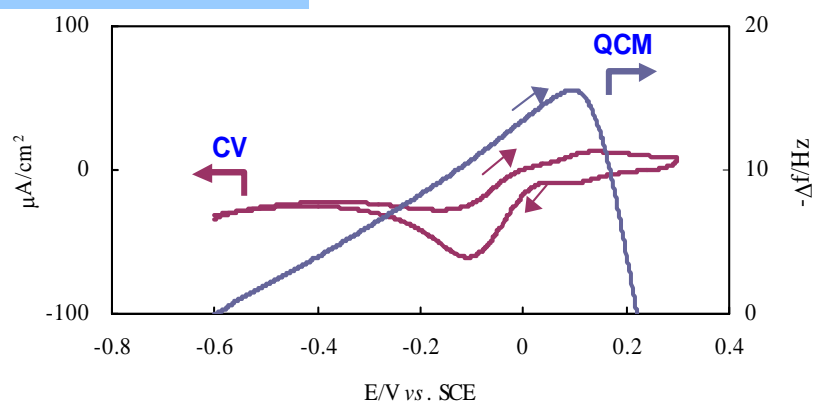


図 17 超分子型金ナノ粒子集合体の電気化学特性、CD/Au(10:1)

### CD / Au (20:1)

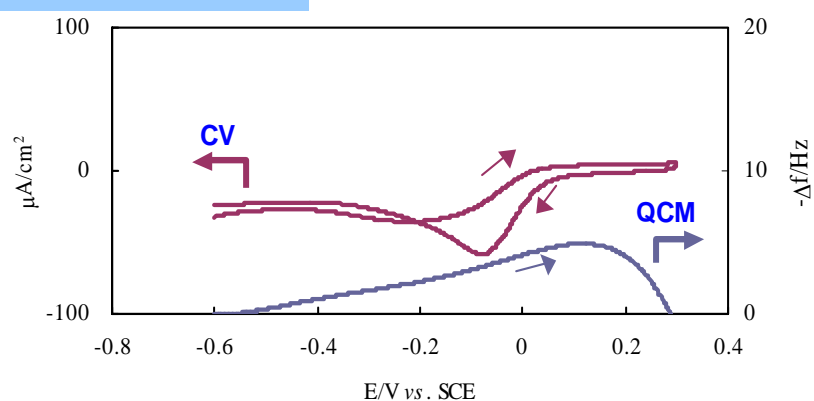


図 18 超分子型金ナノ粒子集合体の電気化学特性、CD/Au(20:1)

### CD / Au (50:1)

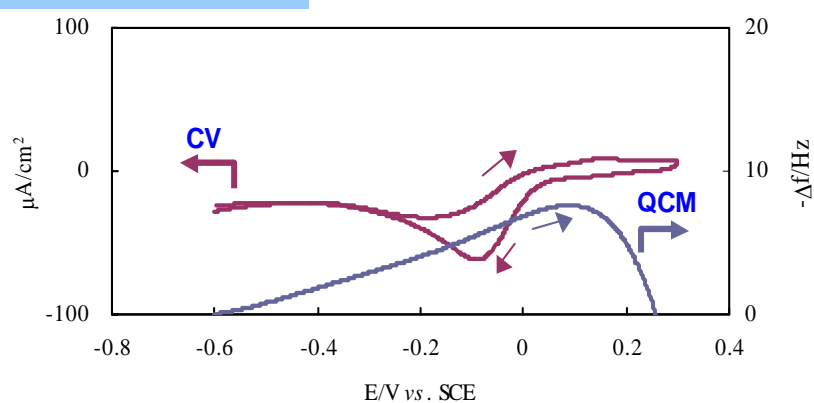


図 19 超分子型金ナノ粒子集合体の電気化学特性、CD/Au(50:1)

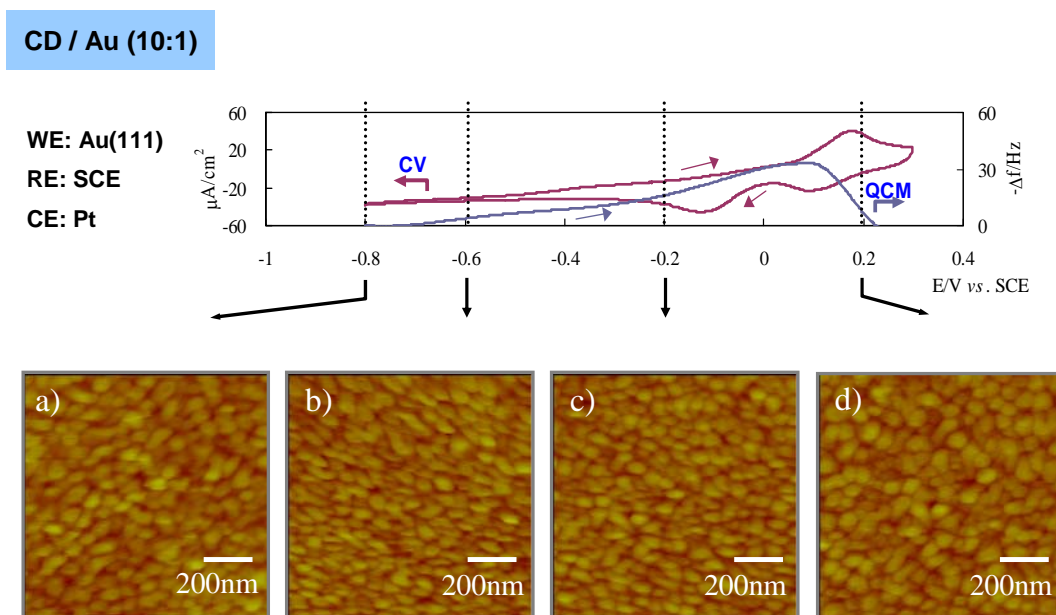


図 20 超分子型金ナノ粒子集合体の EC-AFM 像、CD/Au(10:1)、  
(サンプル濃度: 20 mg/dm<sup>3</sup>)

つぎに、超分子型金ナノ粒子集合体と金ナノ粒子単体について、EC-AFM 像からの画像解析により求めた平均粒子間距離を印加電位に対してプロットしたところ(図 21)、0.2 V vs. SCE の印加電位から負側に電位をシフトすると、どちらのサンプルにおいても平均粒子間距離は短縮することが示されました。この結果については、金ナノ粒子単体の吸着の場合と同様の説明で解釈することができます。つまり、印加電位の負側へのシフトに伴い、基板とフリーのシクロデキストリン(フラーレンを包接していない分子)間に静電的な斥力が誘起され、その結果、金ナノ粒子に修飾されているフリーのシクロデキストリン分子間に働く分子間相互作用(図 22 の③)が、基板-分子間に働く静電的な相互作用(図 22 の②)よりも優位に働くことにより起こる現象と考えることができます。

さらに、-0.4 V vs. SCE 付近より負側の電位を印加すると、両サンプルとも平均粒子間距離は拡張することが示されました。超分子による連結ユニットを持たない金ナノ粒子単体においては、印加電位を-0.5 V vs. SCE より負側にシフトすると脱着現象が現れ、平均粒子間距離を求めることができませんでした。一方、超分子型金ナノ粒子集合体では、-0.8 V vs. SCE まで電位を負側にシフトしても、平均粒子間距離は拡張するものの吸着が保持されることが示されています。これらの結果は、-0.4 V vs. SCE より負側の電位領域では、基板とフリーのシクロデキストリン分子間に働く静電的な斥力がさらに強くなるため(図 22 の②)、それが金ナノ粒子に修飾されているシクロデキストリン分子間に働く分子間相互作用(図 22 の③)よりも優位に働き、その結果、金ナノ粒子あるいは超分子型金ナノ粒子集合体と溶媒分子との相互作用(図 22 の①)が誘起されることで起きる現象と考えることができます。

以上、筆者らは、提案する超分子型金ナノ粒子集合体が分子吸着系の場合と同様の可逆的な吸着平衡現象を起こすことを明らかにし、さらに基板とフリーのシクロデキストリン分子間に働く静電的な斥力が誘起されても、分子構造を拡張した結果、溶媒分子との相互作用がそれほど誘起されずに脱着挙動を示さない吸着系となることを明らかにしました。

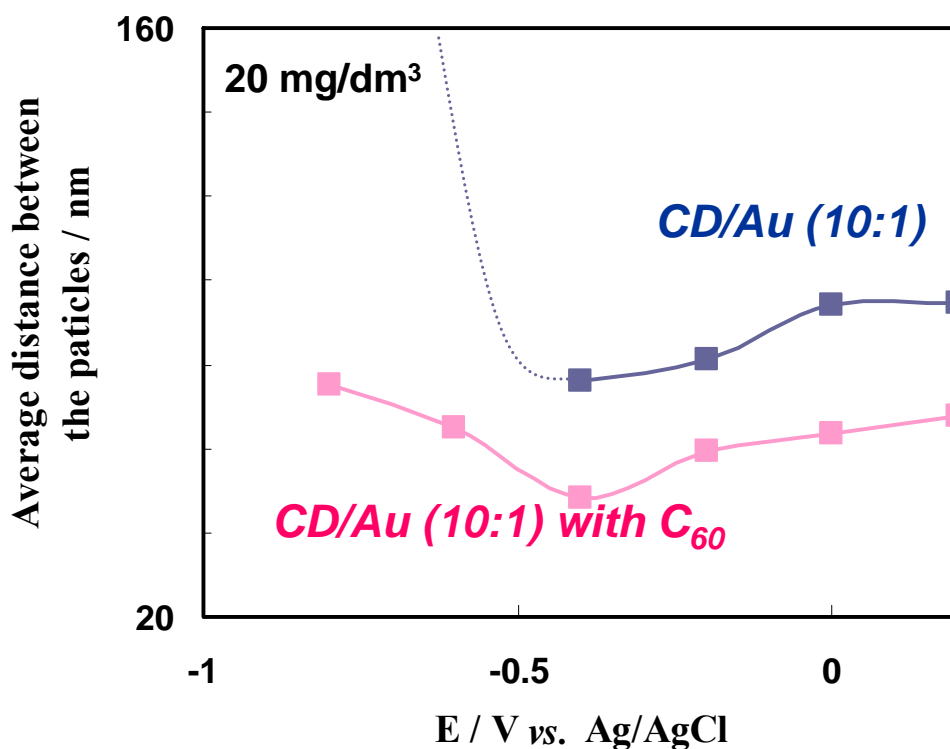


図 21 吸着膜上での金ナノ粒子の平均粒子間隔と印加電位の関係

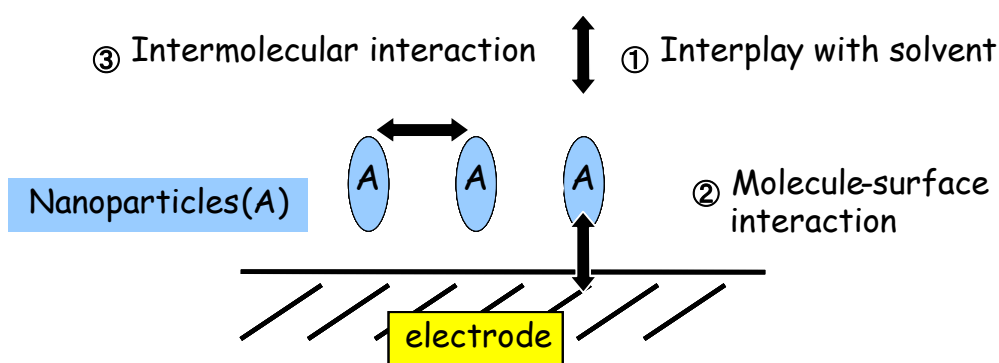


図 22 吸着型の自己組織化膜とその構造支配因子



すなわち、金ナノ粒子を弱い結合で集合体化(クラスター化)すれば、金ナノ粒子の構造多様性がある程度抑制されるために溶媒分子との相互作用の誘起が阻止できるものとの分子設計指針を検証することができ、実際に脱着を抑制した安定な吸着系を得ることができました。

### 3.3 金ナノ粒子の二次元パターン化

つづいて、ボトムアップ的な手法を利用した二次元ナノパターン化を実現するために、筆者らは、条件の最適化を検討しました。超分子型金ナノ粒子集合体間の相互作用、超分子型金ナノ粒子集合体と電極基板との相互作用、超分子型金ナノ粒子集合体と溶媒との相互作用(図 22)のいずれの相互作用についても、金ナノ粒子に修飾されているシクロデキストリンが重要な役割を果たしています。したがって、その導入率を変化させれば吸着挙動は、様々に変化することが期待できます。

そこで、この超分子型金ナノ粒子集合体を用いて、電極／水溶液界面における吸着挙動に及ぼす超分子型金ナノ粒子集合体へのシクロデキストリンの導入率について評価を行いました。その結果、塩化金酸に対して 20 当量のシクロデキストリンを作用させることで得た修飾金ナノ粒子とフラーレンとの反応で得られた超分子型金ナノ粒子集合体を用いると、 $-0.2\text{ V vs. SCE}$  の電位領域において、金ナノ粒子がいくらか配列した構造を示すことが分かりました(図 23)。

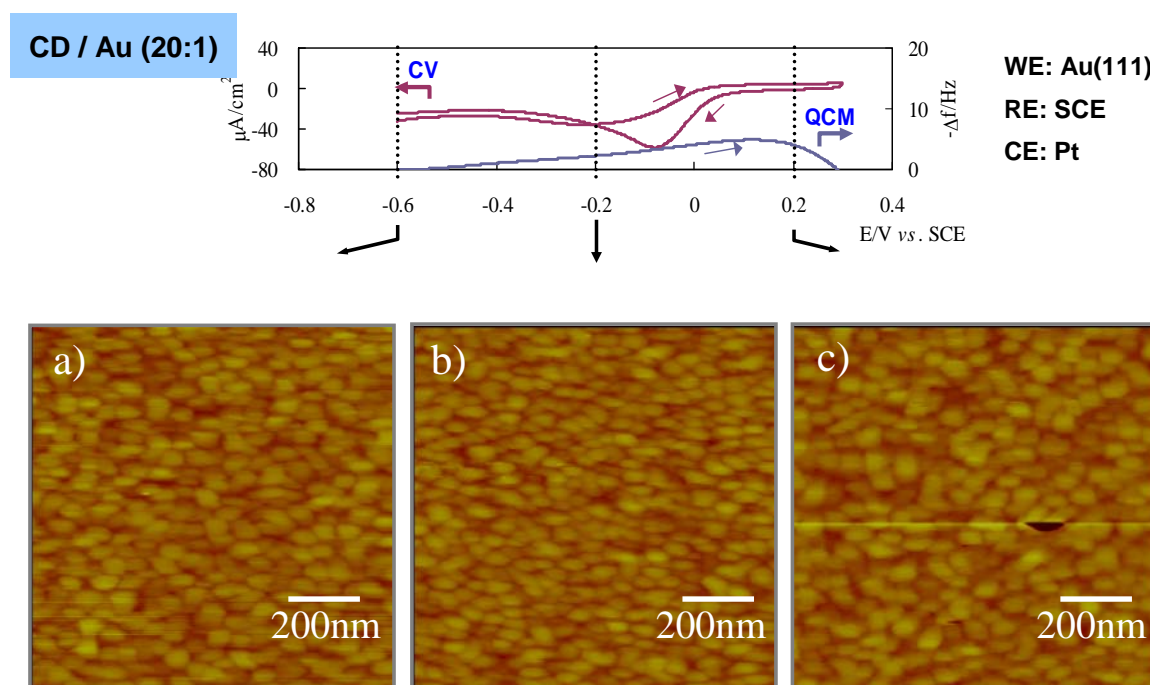


図 23 超分子型金ナノ粒子集合体の EC-AFM 像、CD/Au(20:1)、  
(サンプル濃度:  $20\text{ mg/dm}^3$ )

つぎに、超分子型金ナノ粒子集合体間の相互作用、超分子型金ナノ粒子集合体と電極基板との相互作用、超分子型金ナノ粒子集合体と溶媒との相互作用(図 22)を微調整できれば、さらにパターン化された配列構造が得られるのではないかと考え、先ほど示した超分子型金ナノ粒子集合体(塩化金酸に対して 20 当量のシクロデキストリンを作用させることで得た修飾金ナノ粒子とフラーレンとの反応で得られた超分子型金ナノ粒子集合体)を用いて、超分子型金ナノ粒子集合体の濃度効果を検討しました(1~20mg/dm<sup>3</sup>)。

その結果、2mg/dm<sup>3</sup> の濃度の超分子型金ナノ粒子集合体を用いると、他の濃度で調整した超分子型金ナノ粒子集合体に比較して、-0.2 V vs. SCE 付近での EC-QCM において共振周波数シフトが吸着側に大きく変化することが分かりました。さらに、その濃度条件で EC-AFM を測定すると、印加電位が-0.2 V vs. SCE の場合、電極表面で金ナノ粒子が緻密に配列する二次元パターンを持つ自己組織化膜を形成することが分かりました(図 24)。図 25 に、-0.2 V vs. SCE の印加電位での EC-AFM の拡大像を示しました。

この実験事実は、超分子型金ナノ粒子集合体と電極基板との間に働く相互作用が強すぎず、かつ弱すぎない適当な電位領域に、超分子型金ナノ粒子集合体間に働く相互作用により、自己組織化する条件が存在することを示すものであります。

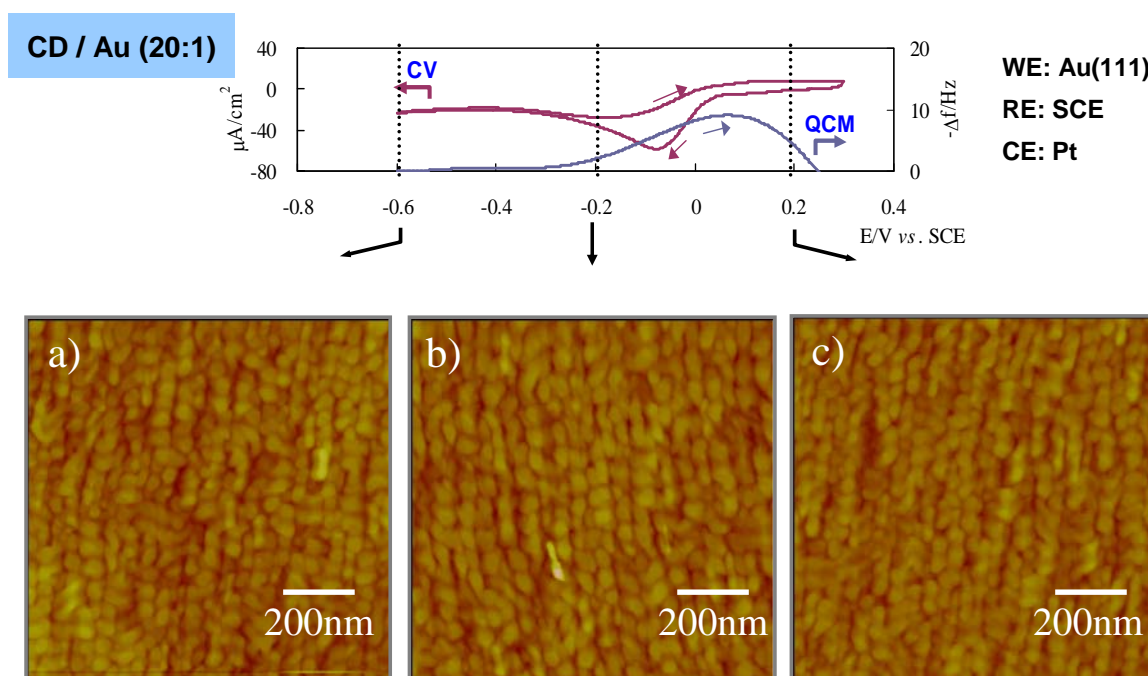


図 24 超分子型金ナノ粒子集合体の EC-AFM 像、CD/Au(20:1)、  
(サンプル濃度: 2 mg/dm<sup>3</sup>)

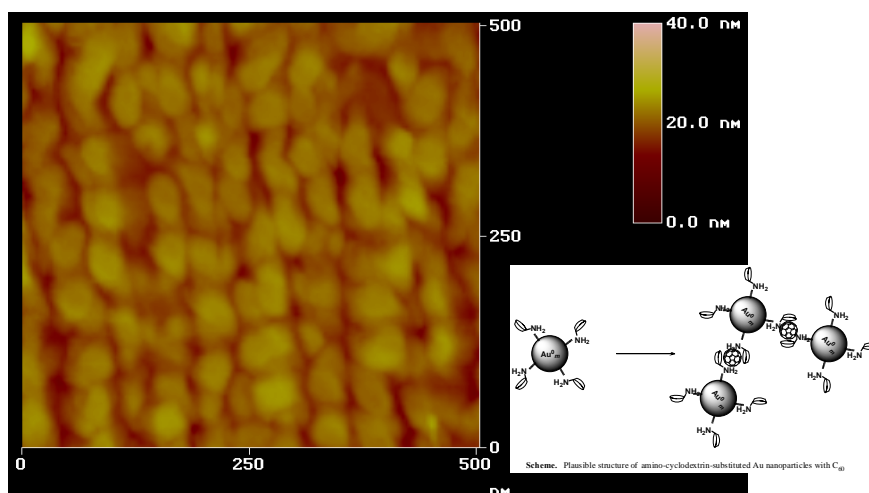


図 25 超分子型金ナノ粒子集合体の EC-AFM 像、CD/Au(20:1)、  
(印加電位、 $-0.2\text{ V vs. SCE}$ ；サンプル濃度： $2\text{ mg/dm}^3$ )

測定条件を種々改変することにより、金ナノ粒子の配列パターンにバリエーションが現れたことは、筆者らの施した分子設計指針に深く関係しているものと考えております。次章では、自己組織化の原理について簡単に解説いたします。

## 4. 自己組織化の原理

これまで言及してきたとおり、電極／水溶液界面における分子の吸着挙動の解釈には、図 26 に示すとおり、三つの相互作用が重要な因子となることが知られています[6]。筆者らは、金ナノ粒子の配列パターンにバリエーションを持たせることを目的として、超分子構造に着目し、それを金ナノ粒子の連結ユニットとして利用することで集合体構造の柔軟化を試みました。前述のとおり、超分子構造を形成する相互作用は、共有結合などと比較して小さな結合エネルギーを示すものですが、その結合力の弱さだけでは図 24 に示されるような構造変化を説明することはできません。そこで、筆者らが示してきた超分子型金ナノ粒子集合体の吸着挙動の解釈のためには、図 26 に示す三つの相互作用の他に、新たな相互作用の考慮が必要になるものとの発想に至りました。

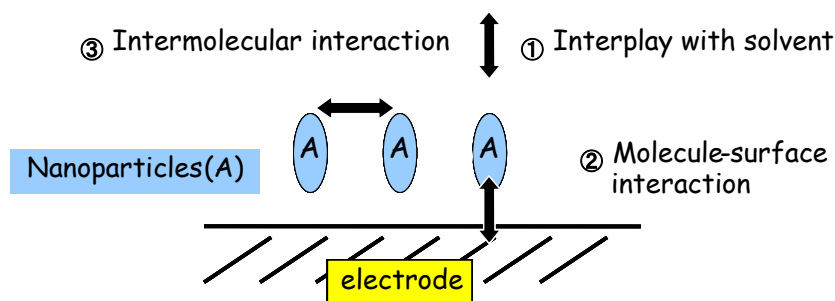


図 26 吸着型の自己組織化膜とその構造支配因子

通常、金ナノ粒子の可溶化や分散化には、チオール誘導体が修飾基として用いられます。図 27 に、チオール誘導体を修飾基とする超分子型金ナノ粒子集合体の推定構造図を示します。このような金ナノ粒子における Au 原子と S 原子の結合エネルギーは共有結合的であり、170 kJ/mol 程度であることが知られています[17]。したがって、図 27 に示すような構造を一旦、形成すると、Au-S 結合の自由回転はあるものの、S-Au-S 間の角度はほとんど変化しないことが予測できます。

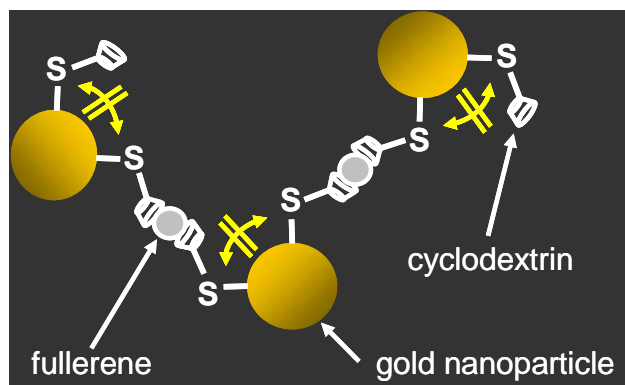


図 27 チオール誘導体を修飾基とした超分子型金ナノ粒子集合体

一方、筆者らの設計した金ナノ粒子は、アミノ誘導体で修飾されています。この金ナノ粒子における Au 原子と N 原子の結合エネルギーは配位結合的であることが知られています[13]。つまり、Au-N 結合は Au-S 結合に比べてはるかに弱い結合といえます。未だ推測の段階ですが、筆者らは、この結合が超分子金ナノ粒子集合体の吸着体における構造変化に大きく関わっているものと考えています(図 28)。すなわち、その構造変化は印加電位の負側へのシフトによる電極基板—金ナノ粒子間の相互作用の低減と、そのことに伴い増大する分子運動性と超分子型金ナノ粒子構造内の立体障害、および弱い結合である Au-N 結合が合わさることにより生じているものと推測しています(図 29)。

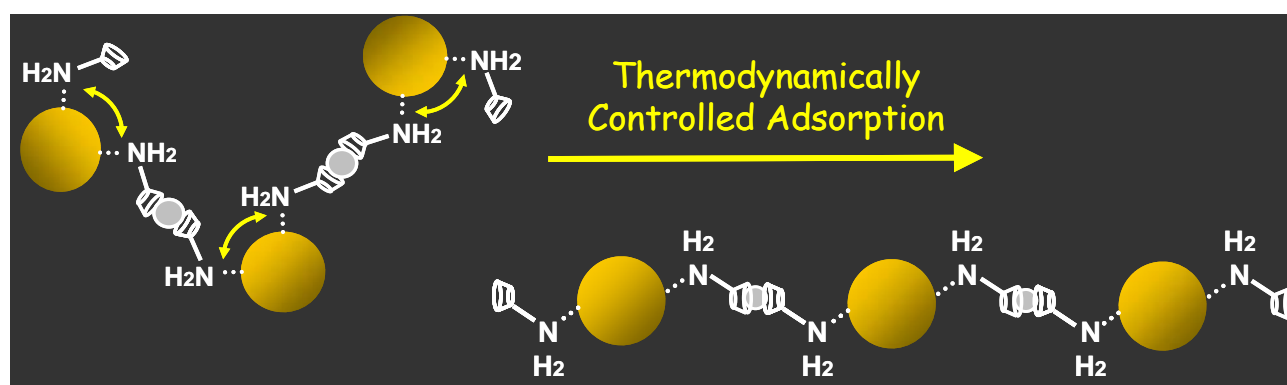


図 28 金ナノ粒子の構造変化におよぼす配位型修飾基の効果

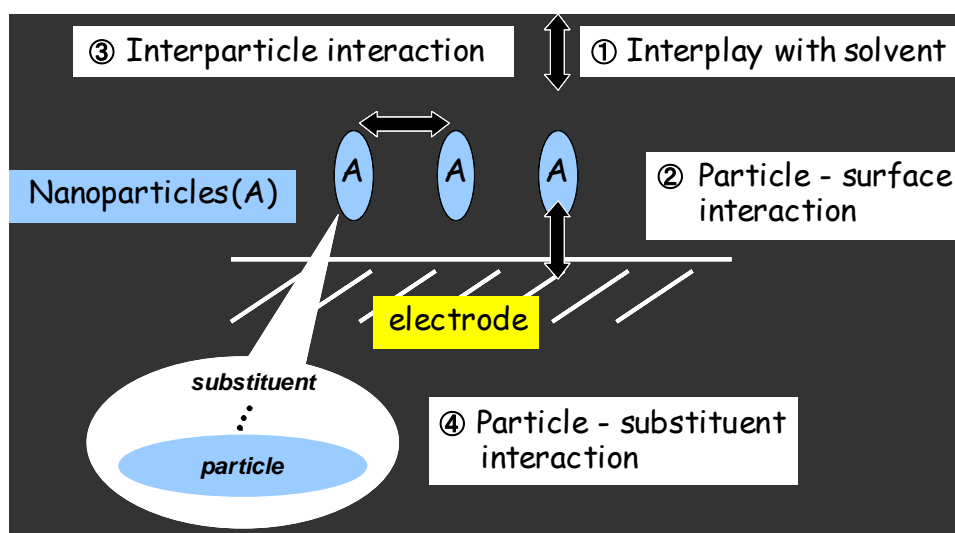


図 29 超分子型金ナノ粒子集合体における吸着型の自己組織化膜とその構造支配因子

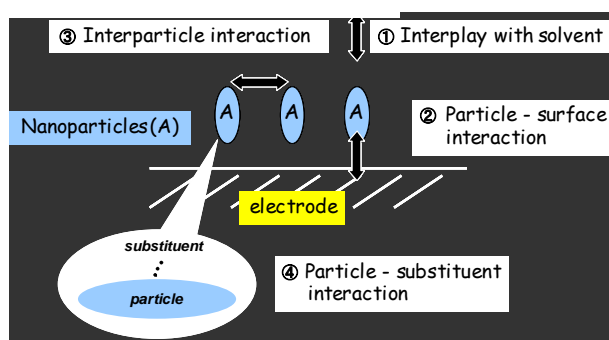
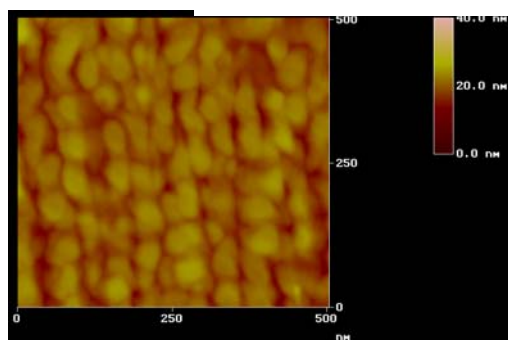
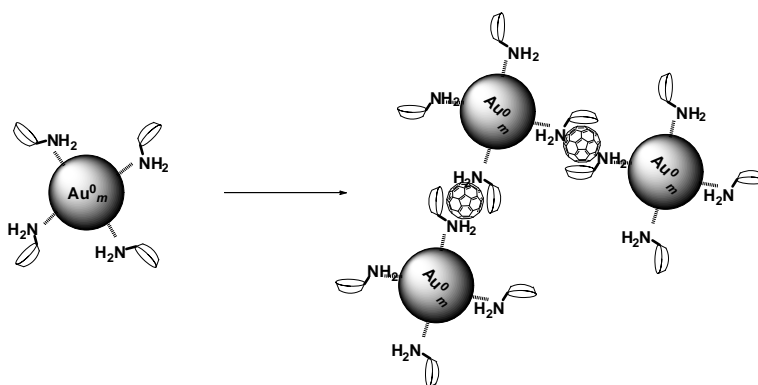


## 5. むすび

電極／溶液界面での分子集合体(薄膜)の配列制御手法が、分子よりも大きなサイズの構造体である金ナノ粒子に対しても有効に機能するかどうかについて検討したところ、金ナノ粒子に修飾されたシクロデキストリン分子の電極／溶液界面における動的な吸着力の変化(基板－分子間に働く相互作用の変化)を駆動源として、シクロデキストリンの分子間相互作用を介した金ナノ粒子の可逆的な配列制御が可能となることを明らかにしました。

このような金ナノ粒子の配列制御技術の適用範囲を拡張する目的で、シクロデキストリン分子と超分子形成することが知られるフラーレン分子を、シクロデキストリン分子で被覆された修飾金ナノ粒子に作用させることにより、シクロデキストリンとフラーレンにより形成される超分子を金ナノ粒子間の連結ユニットとする超分子型金ナノ粒子集合体を合成しました。その結果、電極／溶液界面での脱着は抑制され、吸着体の配列パターンにバリエーションが増大することが分かりました。さらに、その超分子型金ナノ粒子集合体の水溶液に対して、飽和カロメル電極に対して-0.2 V の電位を印加したところ、金ナノ粒子が配列した自己組織化膜が形成されることを見出しました。

今後は、ここに紹介した界面での金属ナノ粒子の配列制御技術をさらに精巧な二次元パターン化手法へと拡張させ、ボトムアップ的なセンサ素子構築技術や微細配線技術など、新たなナノテク技術のひとつとして醸成させていきたいと考えております。



## 【参考文献】

- [1] M. -C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293 and references cited therein.
- [2] J. Novak, L. Brousseau, F. Vance, R. Johnson, B. Lemon, J. Hupp and D. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12029; C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs and J. R. Heath, *Science*, **2002**, *277*, 1978; P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. Dederichs, K. Kern, C. Carbone and H. Brune, *Science*, **2003**, *300*, 1130; D. L. Feldheim and C. D. Keating, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, 1.
- [3] H. M. Hiep, T. Endo, M. Saito, M. Chikae, D. K. Kim, S. Yamamura, Y. Takamura and E. Tamiya, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 1859; T. Endo, K. Kerman, H. M. Hiep, D. K. Kim, Y. Yonezawa, K. Nakano and E. Tamiya, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 6465.
- [4] S. Nie and S. Emory: *Science*, **1997**, *275*, 1102.
- [5] The formation of one-dimensional chain: J. Zheng, Z. Zhu, H. Chen and Z. Liu, *Langmuir*, **2000**, *16*, 4409; T. Teranishi, A. Sugawara, T. Shimizu and M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4210; The formation of two-dimensional superlattice: C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell and D. J. Schiffrin, *Nature*, **1998**, *396*, 444; B. A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly and D. J. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8379; G. Schmid, M. Baumle and N. Beyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 181; L. Barrientos, N. Yutronic, F. -d, Monte, M. C. Gutierrez and P. Jara, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1400; M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8708; The network aggregates: J. Liu, J. Alvarez, W. Ong and A. E. Kaifer, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 57; O. C. Biel, B. Dordi, P. Maury, M. Peter, D. N. Reinhoudt and J. Huskens, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2545; Y. Liu, H. Wang, Y. Chen, C. F. Ke and M. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 657; H. Wei, B. Li, Y. Du, S. Dong and E. Wang, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1987.
- [6] N. J. Tao, Potential controlled ordering in organic monolayers at electrode-electrolyte interfaces, in *Imaging of surfaces and interfaces*, ed. J. Lipkowski and P. N. Ross, pp. 211-248, Wiley-VCH, **1999**.
- [7] M. Kunitake, N. Batina and K. Itaya, *Langmuir*, **1995**, *11*, 2337; N. Katsonis, J. Vicario, T. Kudernac, J. Visser, M. M. Pollard and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15537; A. Ogunrinde, K. W. Hipps and L. Scudiero, *Langmuir*, **2006**, *22*, 5697; S. Yoshimoto, K. Sato, S. Sugawara, Y. Chen, O. Ito, T. Sawaguchi, O. Niwa and K. Itaya, *Langmuir*, **2007**, *23*, 809.
- [8]  $\alpha$ -Cyclodextrin: A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi and C. Hirayama, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *472*, 163;  $\beta$ -Cyclodextrin: A. Ohira, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama and M. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5057.
- [9] Phenanthroline derivatives: F. Lux, G. Lemerrier, C. Andraud, G. Schull and F. Charra, *Langmuir*, **2006**, *22*, 10874; F. Cunha, Q. Jin, N. J. Tao and C. Z. Li, *Surf. Sci.*, **1997**, *389*, 19; Bipyridines: F. Cunha, N. J. Tao, X. W. Wang, Q. Jin, B. Duong and J. D'Agnese,

- Langmuir*, **1996**, *12*, 6410; Trimesic acid: Y. Ishikawa, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake, *Chem. Commun.*, **2002**, 2652; Crown derivatives: A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 251; Cytosine: Th. Wandlowski, D. Lampner and S. M. Lindsay, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *404*, 215; Uracil: Th. Dretschkow, A. S. Dakkouri and Th. Wandlowski, *Langmuir*, **1997**, *13*, 2843; Ethanethiol: M. Schweizer, H. Hagenstrom and D. M. Kolb, *Surf. Sci.*, **2001**, *490*, L627; Benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic acid: M. Ruben, D. Payer, A. Landa, A. Comisso, C. Gattinoni, N. Lin, J. -P. Collin, J. -P. Sauvage, A. D. Vita and K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15644.
- [10] S. Nakajima, K. Yamada and K. Onishi, 信学技報, **2008**, OME2008-35, 19.
- [11] S. Nakajima and K. Onishi, 電子情報通信学会論文誌 C, **2009**, J92-C, 183.
- [12] J. Liu, W. Ong, E. Roman, M. J. Lynn and A. E. Kaifer, *Langmuir*, **2000**, *16*, 3000; Y. Liu, Y. -W. Yang and Y. Chen, *Chem. Commun.*, **2005**, 4208.
- [13] S. Bharathi and O. Lev, *Chem. Commun.*, **1997**, 2303.
- [14] T. Sagara, 表面科学, **2004**, *25*, 98.
- [15] G. Jarzabek, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *294*, 253.
- [16] C. N. Murthy and K. E. Geckeler, *Chem. Commun.*, **2001** 1194.
- [17] J. B. Schlenoff, M. Li and H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12528; Y. Liu, Y. W. Yang and Y. Chen, *Chem. Commun.*, **2005**, 4208.