

SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter

(August, 2018)



SPACC ニュースレター
(2018年8月号)

目次

1. 研究紹介

「無機ナノ粒子の化学合成と用途開拓」

北陸先端科学技術大学院大学 前之園 信也

2. SPACC25 について (11月23日(金)~25日(日)開催)

[参加登録締め切り間近!!](#)

3. 今後の行事予定一覧表およびお知らせ

★ 末尾に「賛助会員からのお知らせ」を掲載しております。

1. 研究紹介

無機ナノ粒子の化学合成と用途開拓

北陸先端科学技術大学院大学
前之園 信也
e-mail: shinya@jaist.ac.jp

要約： 化学合成によって得られる種々の無機ナノ粒子は様々な分野での応用が期待されているナノ材料である。本稿では、バイオ・医療分野や環境・エネルギー分野での応用を目指してこれまで我々が創製してきた異種金属コア/シェル型ナノ粒子、磁性-プラズモンハイブリッドナノ粒子、硫化物熱電ナノ粒子などの無機ナノ粒子についての研究をいくつか紹介する。

異種金属コア/シェル型ナノ粒子

金属ナノ粒子の持つ局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) や表面増強ラマン散乱 (SERS) といった特異な光学的特性を利用した様々なバイオセンサプローブが提案されている。従来、金属ナノ粒子プローブとしては、化学安定性が高く生体関連分子による修飾が容易な Au ナノ粒子が主に用いられてきたが、Ag ナノ粒子を用いたほうが SERS センサなどの感度が高くなることが知られている。しかし、Ag ナノ粒子は酸化され易いという問題があった。

金属表面に吸着した異種原子の電子状態はバルクとは大きく異なることが知られている。例えば、Pt(111)やRh(100)上に形成されたCuの1原子層をXPSで測定した結果、Cu 2p結合エネルギー (BE) がバルクと比較して低エネルギー側へシフトすることや^[1,2]、Mo(110)上に積層したPd原子層のPd 3d_{5/2} XPSピークはバルクと比べポジティブシフトすること^[3]などが報告されている。これらの結果は電気陰性度 (χ) から予想される結果とは正反対であり、Rodriguezらは表面原子の χ はバルクの χ と大きく異なるためであると結論づけた^[3]。Coleらは、Cu_xPd_{1-x}合金表面における正味の電荷移動を調べた結果、PdからCuへ正味の電子が移動していることを見出した^[4]。

我々は、AuからAgへの電子移動によってAgの耐酸化性を向上させることを狙い、Auナノ粒子をAgで被覆したAu/Agコア/シェル型ナノ粒子を合成した。Au/Agナノ粒子をXANESとXPSで測定したところ、Au/Agナノ粒子ではAuナノ粒子と比較してAu 5d軌道のホール密度が増加し、4f BEはバルクと比べポジティブシフトすることが確認された^[5]。また同時に、Ag 3d BEはバルクと比べネガティブシフトすることも確認された^[6]。Agナノ粒子はO₂とCl⁻の存在下で容易に溶出するが、Au/Agナノ粒子の場合には、Cl⁻を含む電解質溶液でのAgシェルの溶出が抑制された^[7]。Au/Agナノ粒子におけるAgシェルの化学安定性が向上したので、Agシェルの酸化やガルバニ置換反応を抑制することが可能となり、Au/Agナノ粒子の表面をさらにAuで被覆したAu/Ag/Auコア/シェル/シェル型ナノ粒子を合成することが可能となった (図1)。このAu/Ag/Auナノ粒子は、Agナノ粒子と同等のLSPR特性およびSERS活性と、Auナノ粒子と同等の化学安定性を併有しており^[5,7-9]、このヘテロ構造ナノ粒子をプローブとして用いればバイオセンサの飛躍的な高感度化が期待できる^[10]。

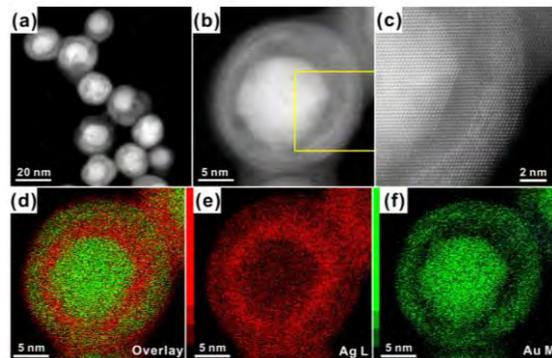


図1 Au/Ag/Au ナノ粒子の (a-c) HAADF-STEM 像と (d-f) 元素マッピング像。

磁性ープラズモンハイブリッドナノ粒子

細胞内物質輸送には多種の細胞小器官が関与しており、それらの機能は細胞小器官に存在するタンパク質等によって制御されている。従って、細胞小器官の機能を理解するためには、そこに存在するタンパク質を調べることが必要である。そのための有力な手段の一つとして、タンパク質が機能している小器官を単離してタンパク質を解析するという方法がある。細胞小器官の一般的な単離法には超遠心分離があるが、比重に差が無い異種の小器官の分離が困難、分離工程が煩雑で手間がかかる、表在性タンパク質の脱離や変性などの問題があり、新たな分離法の開発が望まれる。

このような背景のもと、我々は、これまで単離が難しかった細胞小器官や単離は可能なものの表在性タンパク質の欠損が懸念される細胞小器官を、細胞内の状態を維持しつつ温和かつ迅速に単離するための磁気分離技術を開発することを目指して研究を行ってきた。磁気分離技術は細胞やタンパク質の分離には古くから利用されているが、細胞小器官の磁気分離については報告例が極めて少ないのが現状である。その主な要因の一つとして、従来の磁気ビーズは超常磁性酸化鉄からなるサブミクロンサイズの大きな粒子なので、特殊なエンドサイトーシス経路でしか細胞に取り込まれないため、細胞小器官の単離という観点から汎用性がなく、多様な細胞小器官の単離に利用することができないという問題点があったためと考えられる。

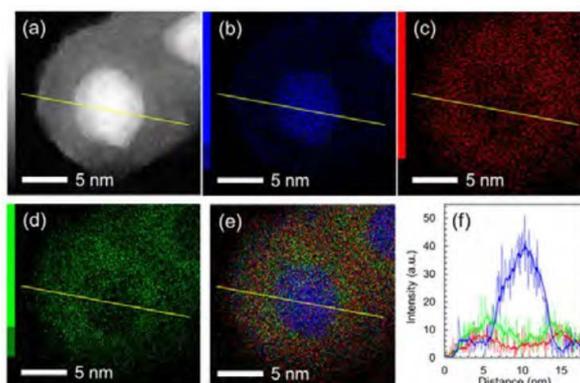


図 2 Ag/FeCo/Ag ナノ粒子の(a) HAADF-STEM 像と (b-e) 元素マッピング像 (青 : Ag、赤 : Fe、緑 : Co)、(f) 及び黄線上の元素プロファイル。

そこで我々はオートファジーの過程で現れるオートファゴソームをターゲットとして、独自に創製した粒径約 15 nm の Ag/FeCo/Ag コア/シェル/シェル型磁性ープラズモンハイブリッドナノ粒子 (図 2) [11,12]を用いてイメージングと磁気分離を試みた。このハイブリッドナノ粒子を COS-1 細胞にトランスフェクションした後、ナノ粒子の細胞内分布の培養時間依存性をプラズモンイメージングと蛍光免疫染色を併用して調べたところ、ナノ粒子の局在が、初期エンドソーム、オートファゴソーム、オートファゴリソソームへと移行する様子の追跡に成功した。続いて、オートファゴソームにナノ粒子が取り込まれた時点で速やかに細胞膜を破砕して磁気分離を行い、磁気分画成分をウェスタンブロットティングしたところ、LC3-II の濃縮が明確に見られたため、オートファゴソームの磁気分離に成功したことが確認された (図 3) [13]。

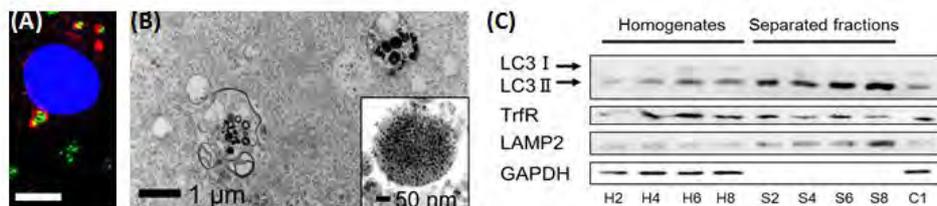


図 3 Ag/FeCo/Ag ナノ粒子を cos-1 細胞にトランスフェクションし 2 h 培養後の (A) 共焦点顕微鏡像 (青 : 細胞核、赤 : オートファゴソーム、緑 : ナノ粒子) 及び (B) TEM 像. (C) ウェスタンブロット結果 (サンプル名中の数字は培養時間). 磁気分離分画において LC3-II の濃縮が確認され、ネガティブコントロールである GAPDH は検出されなかったため、オートファゴソームの分離が確認

硫化物熱電ナノ粒子

熱電素子とは熱と電気とを直接変換する固体素子で、幅広い分野で利用されている。熱電素子の性能は無次元指数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率、 T : 温度) で表され、一般に ZT が 2 以上程度あれば実用に供することが可能と考えられている。Bi-Te 化合物は 400K 以下の温度領域で高い ZT を示す熱電材料として古くから知られているが、現状 $ZT=1$ 程度で、なおかつ希少で高毒性の Te を含むため実用化にはハードルが高い。そこで我々は、地球に豊富に存在し、かつ毒性の低い元素からなる高 ZT 硫化物熱電材料の創製に取り組んでいる。

ZT 向上の一つの方法論としてナノ欠陥構造制御が注目されている。これは 1990 年代に Dresselhaus らがナノ構造熱電材料では量子閉じ込め効果によって熱起電力が増大することを予測したこと [14,15] が端緒となっている手法で、熱電材料内部にフォノンとキャリアの平均自由行程の中間のサイズで粒界を持たせ、電気伝導を阻害せずフォノンを効率的に散乱させることで格子熱伝導率 (κ_{lattice}) を低減し、 ZT 向上を狙う方法である。我々は、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ の単分散ナノ粒子を化学合成し (図 4)、このナノ粒子をパルス通電焼結法によって粒成長を抑制しながら焼結することで、マルチスケールの欠陥構造を有する銅硫化物系熱電材料を創製した。その結果、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{S}_3$ と $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$ の二つのペレットにおいて $ZT=0.37$ (@670K) という高い熱電変換性能 (Cu_2SnS_3 バルクの ZT 値の 10 倍以上) を達成した (図 5) [16]。

おわりに

本稿では、高 SERS 活性と高耐酸化性、磁性と LSPR 散乱特性、高電気伝導率と低熱伝導率など、単一の材料では達成が困難な機能の発現を目的とした無機ナノ粒子の創製とその応用に関する我々の取り組みの一端を紹介した。

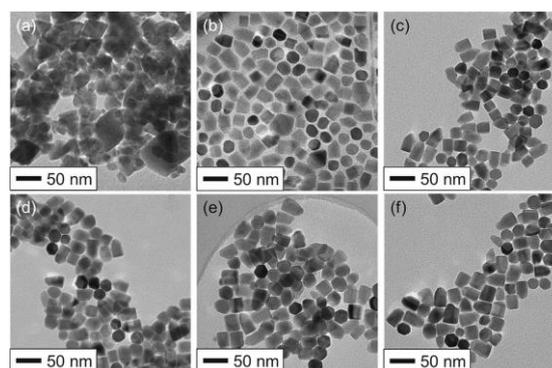


図 4 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ ナノ粒子の TEM 像. (a) 閃亜鉛型 Cu_2SnS_3 , (b) ウルツ型 Cu_2SnS_3 , (c) $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{S}_3$, (d) $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$, (e) $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$, (f) $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}_3$.

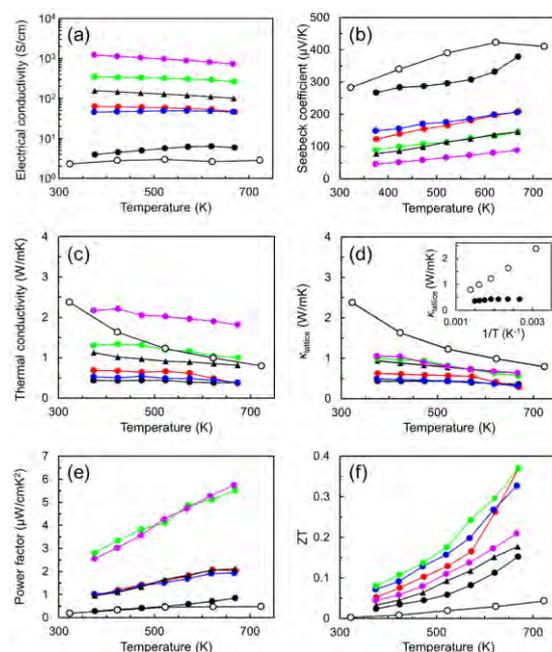


図 5 (a) σ , (b) S , (c) κ , (d) κ_{lattice} , (e) 出力因子、(f) ZT . 黒三角、黒丸、赤丸、青丸、緑丸、紫丸はそれぞれ閃亜鉛型 Cu_2SnS_3 、ウルツ型 Cu_2SnS_3 、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{S}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}_3$ を示す。白抜丸はバルクの Cu_2SnS_3 のデータ。

[1] Shek, M. L. *et al.*, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 7277.
 [2] Rodriguez, J. A. *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2477.
 [3] Rodriguez, J. A. *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5716.
 [4] Cole, R. J. *et al.*, *Surf. Rev. Lett.* **1996**, 3, 1763.
 [5] Nishimura, S. *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 4511.
 [6] Maenosono, S. *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **2012**, 44, 1611.
 [7] Shankar, C. *et al.*, *Nanotechnology* **2012**, 23, 245704
 [8] Dao, A. T. N. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 073107.
 [9] Mott, D. *et al.*, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, 185-186, 14.

[10] Pincella, F. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 605-606, 115.
 [11] Takahashi, M. *et al.*, *Langmuir* **2015**, 31, 2228.
 [12] Takahashi, M. *et al.*, *CrystEngComm* **2015**, 17, 6923.
 [13] Takahashi, M. *et al.*, *ACS Omega* **2017**, 2, 4929.
 [14] Hicks L. D. *et al.*, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 12727.
 [15] Hicks L. D. *et al.*, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 16631.
 [16] Zhou, W. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 111, 263105.

2. SPACC25 について (11 月 23 日(金)～25 日(日) 開催)

場所：琉球大学

会期：2018 年 11 月 23 日(金)～25 日(日)

実行委員長：安里 英治 先生 (琉球大学)

参加登録締切：8 月 6 日

参加登録費振込締切：9 月 9 日

要旨締切：9 月 9 日

*要旨フォーマットは下記研究会 HP よりダウンロードして下さい

http://spacc.gr.jp/download/SPACC_abstract-170724.docx

参加登録費

		早期登録 (8月6日まで)	通常登録 (現地登録)
会員	一般	¥15,000	¥20,000
	学生	¥5,000	¥7,000
非会員	一般	¥20,000	¥25,000
	学生	¥8,000	¥10,000

懇親会

会費

一般 ¥5,000

学生 ¥3,000

キャンセルについて

9月30日まで：全額返金

10月1日～31日：半額返金

11月1日以降：返金無し

詳しくは、ニュースレター6月号に掲載の 1st Circular をご参照下さい。

3. 今後の行事予定一覧表およびお知らせ

主催

The 25th International SPACC Symposium (SPACC25)

場所: 琉球大学

会期: 2018年11月23日(金)~25日(日)

担当: 安里 英治 (琉球大学)

お問合せ: asato@sci.u-ryukyu.ac.jp

参加登録締切日: 8月6日

振込締切日: 9月9日

要旨締切日: 9月9日

また、SPACC25におきましても、学生会員はポスター賞へご応募できます。**学生会員入会の場合、1研究室あたり1,000円**で(20名様まで)入会・登録していただけます。指導教員の先生方におかれましては、ご指導の学生さんを、ぜひ学生会員にご推薦下さい。

(4月号ニュースレターおよび研究会HP (<http://spacc.gr.jp/page2f.html>) 参照)

ニュースレター担当への問い合わせ方法

ご研究紹介等、SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や、本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は、事務局までお気軽にお知らせください。

SPACCミニシンポジウム主催者募集

会員の皆様の活発な情報交換のため、ミニシンポジウムを開催していただける会員様を募集しております。研究会からの助成がありますので、ご興味のある方は事務局までご連絡ください。

先端錯体工学研究会事務局

E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp

東京医療保健大学大学院 松村有里子

○ SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

常日頃より、本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。先端錯体工学研究会 (SPACC) は、随時、会員を募集しております。

正会員をご希望の方は、**年会費 3,000 円** でご入会いただけます。

学生様のご入会もお待ちしております。ご希望の場合、**1 研究室あたり年会費 1,000 円**で、**20 名様まで**入会・登録していただけます。ご入会いただけますと、SPACC の主催する国際会議、年会にご参加いただけるとともに、学生会員様はポスター賞へご応募いただけます！

★ 会員の皆様方には、会員係より年会費納入書類が既に郵送にてお手元に届いていることと存じます。まだお手続きがお済みでない方は、年会費納入手続きのほど、宜しく願い申し上げます。(4月号ニュースレターおよび研究会HP (<http://spacc.gr.jp/page2e.html>) 参照)



**Fuji Chemical
Industries**



AstaReal
Be you, Just healthier

For People, Society, and the Future

JAPAN Toyama

- Fuji Chemical Industries Co., Ltd.
- AstaPharma Co., Ltd.



Gohkakizawa Plant



Headquarters

JAPAN Tokyo

- Fuji Chemical Industries Co., Ltd. (Tokyo Branch Office)
- AstaReal Co., Ltd. (Headquarters)

- Osaka Sales Office



Gustavsberg Plant

SWEDEN

- AstaReal AB

USA Washington

- AstaReal, Inc. (Production Facility)



Moses Lake Plant

USA Seattle

- Astavita, Inc.

INDIA

- AstaReal (India) Pvt. Ltd.

AUSTRALIA

- AstaReal (Australia) Pty Ltd

SINGAPORE

- AstaReal Pte. Ltd.

USA New Jersey

- Fuji Chemical Industries USA, Inc.
- AstaReal, Inc. (Sales & Marketing)

Striving for Better Health Around the World

Pursuing Innovation to Create New Products and Services

- Contract Pharmaceutical Ingredients
- Contract Spray Drying Service
- Pharmaceutical Manufacturing and Contract Manufacturing
- Excipient Manufacturing and Sales
- Natural Astaxanthin

信頼・実績 No.1 !

超純水装置 Mill-Q® Integral MT

マルチアプリケーション対応装置・バリデーション可能



水質保証付き！ Water in a Bottled

分子生物学用水・細胞培養用水

「水割」プランでお得にまとめて購入可能！



メルク 水割

検索



 竹田理化工業株式会社

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-7-5 <http://www.takeda-rika.co.jp>

営業本部 TEL.03(5489)8511
 東京支店 TEL.03(5489)8521
 西東京支店 TEL.042(589)1192
 千葉支店 TEL.043(441)4881
 筑波支店 TEL.029(855)1031

いわき営業所 TEL.0246(85)0650
 鹿島支店 TEL.0299(92)1041
 湘南支店 TEL.0463(25)6891
 横浜支店 TEL.045(642)4341
 三島支店 TEL.055(991)2711

埼玉支店 TEL.048(729)6937
 高崎支店 TEL.027(310)8860
 宇都宮支店 TEL.028(611)3761
 延岡事務所 TEL.0982(29)3602