

「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」
平成21年度採択研究代表者

H23 年度
実績報告

有賀 克彦

物質 材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者

ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー

§1. 研究実施体制

(1) 有賀グループ

- ① 研究代表者: 有賀 克彦 (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、主任研究者)
- ② 研究項目
 - ・界面における分子認識挙動の解明
 - ・ナノ物質・構造の開発

(2) 築部グループ

- ① 主たる共同研究者: 築部 浩 (大阪市立大学理学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・動的機能分子(分子マシン)の合成
 - ・キラリティーセンシング法の開発

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(1) 動的機能分子の合成開発(築部グループ)

築部グループでは、金属錯体の置換活性を活用した動的レセプター機能分子の開発を推進している。本プロジェクトで見出したアームドサイクレン・金属錯体系の化学を発展させ、キラリティー転写やキラリティー変換を行う動的分子素子^{1,5}を開発するとともに、界面分子認識素子に関する有賀グループとの共同研究², (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4895-4900, 2011)を推進した。さらに発光性希土類錯体の特性に注目した合成・分離システム^{3,4,6}やレドックス・スイッチング系⁷の開発など、次年度以降に発展に向けた新たな研究成果を報告した。

(i) アームドサイクレン-金属錯体の動的機能化

アームドサイクレン型配位子と Ca^{2+} や Ln^{3+} イオンが形成する高配位型錯体は、 Δ 型と Λ 型のらせん構造をもつ光学異性間の動的な平衡をもつ。新たに円二色性活性な有機色素を導入したアームドサイクレン-金属錯体を設計・合成して、外部不斉源からの2段階キラリティー転写を実現した(図1)。また Re-Yb 複核型金属錯体やキラル Pd 錯体の特性を活用して、キラリティー転写機能¹やキラリティー変換機能⁶を実現した。

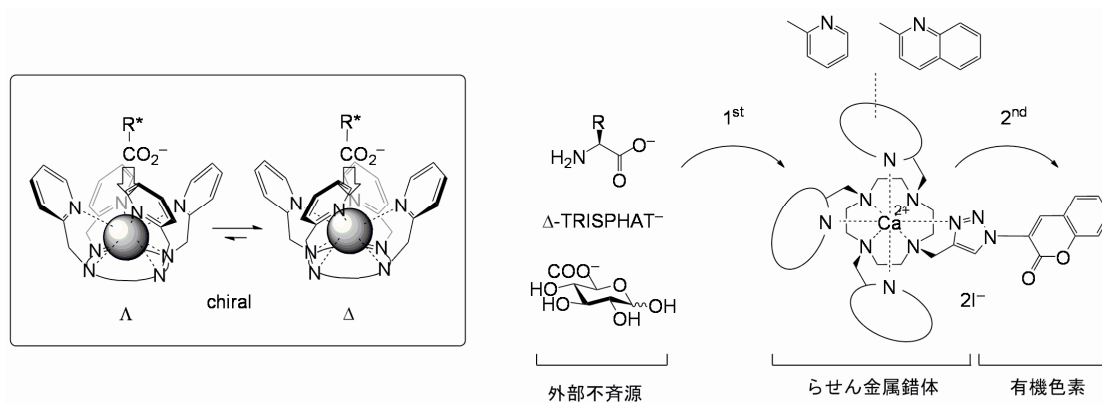


図1 外部不斉源からアームドサイクレン-金属錯体へのキラリティー転写

(ii) 希土類錯体の動的機能化

希土類錯体のもつ特徴的な分子認識機能に注目して、グアニカルテットやレドックス活性芳香族配位子と発光性希土類中心との超分子錯体の構築や、発光スイッチング機能を有する動的分子素子の開発を行った。^{3,6,7} また依然として精密設計の困難な希土類錯体型素子の合成法として、希土類イオン、有機配位子およびアミノ酸基質からなる『動的錯体ライブラリー』を用いたコンビナトリアル法の導入に成功を収めた(図2)。⁴

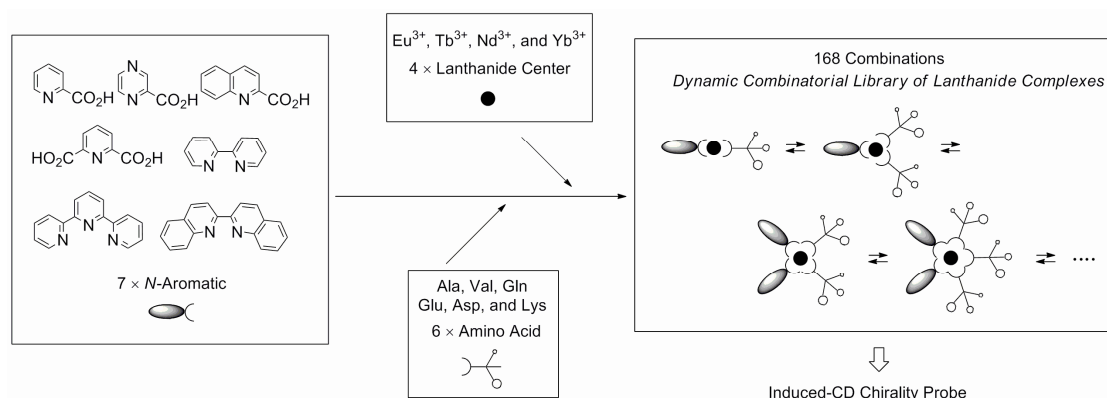


図2 希土類錯体ライブラリーの構築

(2) 機能分子の組織化・動的機能の検討(有賀グループ)

有賀グループでは、現存するアームドサイクリン型の分子マシンを用いた動的分子認識を気—水界面で引き続き検討するとともに、機能分子の組織化法の新手法の開発および分子認識以外の機能に展開するための材料開発に力を入れた。従来より行っている分子認識の研究においては、アミノ酸(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4895-4900, 2011)、核酸塩基の精密認識に引き続き、ヌクレオチド²の識別系の開発にも成功した。また、論文発表には至っていないが、マクロスコピックな刺激によって界面に位置する分子マシンの (a) ビナフチル軸回転角制御および (b) 糖鎖のアキシャル/エクソリアル変換制御に成功した。また、テキサス大との共同研究により界面の動的分子認識と **Displacement Assay** を組み合わせた手法により水溶性の糖類の高感度検出にも成功した。一方で、本年度は、下記のように次年度以降に向けて、組織化法の開発および機能材料開発において大きな発展を見た。

(i) 光電機能分子マシンの合成と新組織化法の開発

動的な機能を光や電気といったシグナルで取り出すためには、これらに応答する機能分子の合成とその組織化法の開発が重要である。本年度は、光レドックス刺激に応答する分子マシンを開発するとともに¹⁵、**Electrochemical Coupling Layer-by-Layer (LbL)** 法という分子膜組織化法を世界に先駆けて開発した¹⁰。後者の手法では、外部試薬を使うことなく基板の特定の位置に、任意の層数・積層順のナノ薄膜を共有結合で固定化できる新手法で、光電素子開発などのデモンストレーションがなされた。

(ii) 動的な新機能を有する材料の開発

界面環境を用いたナノ物質ファブリケーションと動的機能を有するバルク物質の開発に成功した。前者では、界面における量子物質の次元性変換、ナノワイヤ配列と光エネルギー伝播制御および細胞配列制御などについての結果が得られた。後者においては、マクロなメカニカル刺激によるドラッグデリバリー、固体状態でのセシウム等の問題イオンの超高選択性検出などの応用研究が進んだ。これらは、次年度に向けて完成し、成果として公表する予定である。その他にもさまざまな機能物質の開発がなされた^{8,9,11,14,16,21}。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. S. Shinoda, A. Mizote, M. Eiraku Masaki, M. Yoneda, H. Miyake, and H. Tsukube, "Mixed-Metal Complexes Incorporating Platinum and Lanthanide Centers for Selective Binding and Chirality Sensing of Succinates", *Inorg. Chem.*, 50, 5876-5878, 2011 (DOI: 10.1021/ic200853u).
2. T. Mori, K. Okamoto, H. Endo, K. Sakakibara, J. P. Hill, S. Shinoda, M. Matsukura, H. Tsukube, Y. Suzuki, Y. Kanekiyo, K. Ariga, "Mechanical Tuning of Molecular Machines for Nucleotide Recognition at the Air-Water Interface", *Nanoscale Res. Lett.*, 6:304, 2011 (DOI: 10.1186/1556-276X-6-304).
3. S. Shinoda, T. Noguchi, M. Ikeda, Y. Habata, and H. Tsukube, "Luminescent Double-Decker Type Guanine Octets with Trivalent Lanthanide Cations: In situ Self-Assembling and Stability Evaluation in Homogeneous Organic Media", *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, 71, 523-527, 2011 (DOI: 10.1007/s10847-011-9937-2).
4. S. Shinoda, K. Terada, and H. Tsukube, "Induced Circular-Dichroism Chirality Probes for Selective Amino Acid Detection through Screening of a Dynamic Combinatorial Library of Lanthanide Complexes", *Chem.-Asian J.*, 7, 400-405, 2012 (DOI: 10.1002/asia.201100618).
5. H. Miyake, M. Ueda, S. Murota, H. Sugimoto, and H. Tsukube, "Helicity Inversion from Left- to Right-Handed Square Planar Pd(II) Complexes: Synthesis of a Diastereomer Pair from a Single Chiral Ligand and their Structure Dynamism", *Chem. Commun.*, in press (DOI:10.1039/C2CC18154A).
6. M. Yano, H. Takemoto, M. Tatsumi, H. Miyake, and H. Tsukube, "Preferential Crystallization of Lanthanoid Tris(beta-diketonates) with Bridged Bis(2-pyridylmethyl)amine Ligands toward Separation Application", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (DOI:10.1246/bcsj.20110281).
7. M. Yano, K. Matsuhira, M. Tatsumi, Y. Kashiwagi, M. Nakamoto, M. Oyama, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Misiaki and H. Tsukube, "ON-OFF switching of europium complex luminescence coupled with ligand redox process", *Chem. Commun.*, in press (DOI: 10.1039/C2CC31078C).
8. Y. Xie, M. Akada, J. P. Hill, Q. Ji, R. Charvet, and K. Ariga, "Real time self-assembly and reassembly of molecular nanowires of trigeminal amphiphile porphyrins", *Chem. Commun.*, 47, 2285-2287, 2011 (DOI: 10.1039/c0cc04855k)
9. A. H. Khan, Q. Ji, K. Ariga, U. Thupakula, and S. Acharya, "Size Controlled Ultra

- Narrow PbS Nanorods: Spectroscopy and Robust Stability”, *J. Mater. Chem.*, **21**, 5671-5676, 2011 (DOI: 10.1039/c0jm03665j)
10. M. Li, S. Ishihara, M. Akada, M. Liao, L. Sang, J. P. Hill, V. Krishnan, Y. Ma, and K. Ariga, “Electrochemical Coupling Layer-by-Layer (ECC-LbL) Assembly”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7348-7351, 2011 (DOI: 10.1021/ja202768k).
 11. R. Charvet, K. Ariga, J. P. Hill, Q. Ji, A. H. Khan, and S. Acharya, “Large Scale Assembly of Ordered Donor-Acceptor Heterojunction Molecular Wires Using Langmuir Blodgett Technique”, *Chem. Commun.*, **47**, 6825-6827, 2011 (DOI: 10.1039/c1cc12025e).
 12. M. Unterlass, E. Espinosa, F. Boisson, F. D’Agosto, C. Boisson, K. Ariga, I. Khalakhan, R. Charvet, and J. P. Hill, “Polyethylenes Bearing a Terminal Porphyrin Group”, *Chem. Commun.*, **47**, 7057-7059, 2011 (DOI: 10.1039/c1cc12620b).
 13. A. H. Khan, Q. Ji, K. Ariga, B. Das, D. D. Sarma, and S. Acharya, “Synthesis and Metallic Probe Induced Conductance of Au Tipped Ultranarrow PbS Rods”, *Chem. Commun.*, **47**, 8421-8423, 2011 (DOI: 10.1039/c1cc12339d),
 14. F. Geng, H. Gao, Q. Meng, Z. Dong, Y. Wakayama, M. Akada, K. Ariga, and J. P. Hill, “Anchoring of self-assembled monolayers of unsymmetrically-substituted chromophores with an oxoporphyrinogen surface clamp”, *Chem. Commun.*, **47**, 8533-8535, 2011 (DOI: 10.1039/c1cc12396c).
 15. S. Ishihara, J. P. Hill, A. Shundo, G. J. Richards, J. Labuta, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, A. Sato, M. R. J. Elsegood, S. J. Teat, and K. Ariga, “Reversible Photoredox Switching of Porphyrin-Bridged Bis-2,6-di-*t*-butyl Phenols”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **133**, 16119-16126 (DOI: 10.1021/ja2056165).
 16. V. Chegel, O. Rachkov, A. Lopatynskiy, S. Ishihara, I. Yanchuk, Y. Nemoto, J. P. Hill, and K. Ariga, “Gold Nanoparticles Aggregation: “Drastic Effect of Cooperative Functionalities in a Single Molecular Conjugate”, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**, 2683-2690. (DOI: 10.1021/jp209251y).
 17. T. Mori, K. Sakakibara, H. Endo, M. Akada, K. Okamoto, A. Shundo, M. V. Lee, Q. Ji, T. Fujisawa, K. Oka, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, J. P. Hill, and K. Ariga, “One-Touch Nanofabrication of Regular-Sized Disks through Interfacial Dewetting and Weak Molecular Interaction”, *Chem. Lett.*, **2012**, **41**, 170-172 (DOI: 10.1246/cl.2012.170).
 18. M. Hu, J. Reboul, S. Furukawa, N. L. Torad, Q. Ji, P. Srinivasu, K. Ariga, S. Kitagawa, and Y. Yamauchi, “Direct Carbonization of Al-Based Porous

- Coordination Polymer for Synthesis of Nanoporous Carbon”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 2864-2867. (DOI: [org/10.1021/ja208940u](https://doi.org/10.1021/ja208940u)).
19. M. Li, S. Ishihara, Q. Ji, Y. Ma, J. P. Hill, and K. Ariga, “Electrochemical Coupling Layer-by-Layer (ECC-LbL) Assembly in Patterning Mode”, *Chem. Lett.*, 2012, 41, 383-385. (DOI: [org/10.1246/cl.2012.383](https://doi.org/10.1246/cl.2012.383)).
 20. S. Ishihara, J. Labuta, T. Šikorský, J. V. Burda, N. Okamoto, H. Abe, K. Ariga, and J. P. Hill, “Colorimetric Detection of Trace Water in Tetrahydrofuran Using *N,N*’-Substituted Oxoporphyrinogens”, *Chem. Commun.*, 2012, 33, 3933-3935. (DOI: [10.1039/c2cc31118f](https://doi.org/10.1039/c2cc31118f)).
 21. J. P. Hill, N. Subbaiyan, F. D’Souza, Y. Xie, S. Sahu, N. M. Sanchez-Ballester, G. J. Richards, T. Mori, and K. Ariga, “Antioxidant-substituted Tetrapyrazinoporphyrinazine as a Turn-on Fluorescent Sensor for Basic Anions”, *Chem. Commun.*, 2011, 33, 3951-3953. (DOI: [10.1039/c2cc30712j](https://doi.org/10.1039/c2cc30712j)).