

「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

平成 21 年度 実績報告

有賀 克彦

(独)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. 研究実施の概要

本研究では、先端技術として行われている「分子マシン」および「機能性ナノ構造体」を、マクロおよびバルクの作用で駆動したり任意配列化したりする「方法論」を確立することを目標とする。具体的には、(i) バルクの力で駆動する分子マシンの開発と (ii) あらゆるナノ物質を任意の構造に配列化する技術の確立に取り組む。そのために、気-水界面や柔軟なフィルム表面などの動的界面環境を利用する。この動的界面では、界面が広がる方向には延伸や収縮などのマクロスコピックな変位が可能であるが、厚さ方向にはナノメートルサイズの構造が維持される。この界面環境に、設計した分子やナノ構造体を置くことによって、マクロスコピックな刺激によるナノ・分子システムの駆動 (Hand-Operating Nanotechnology) を実現する。本研究では、ナノテクノロジーという最先端技術を手軽で汎用な力でコントロールできる方法論を確立することにより、ナノサイエンスの実社会への還元を図る道を拓くことを狙いとする。H21 年度の5ヶ月間においては、動的刺激にตอบสนองする分子の模索・作成・機能化 (築部チーム) と界面における動的機能 (主に生体分子の識別) の検討 (有賀チーム) を並行して進めた。

§ 2. 研究実施体制

(1) 「有賀」グループ

- ① 研究分担グループ長: 有賀 克彦 (物質・材料研究機構、主任研究者)
- ② 研究項目

動的界面ナノテクノロジー技術の開発

(2)「築部」グループ

① 研究分担グループ長:築部 浩(大阪市立大学、教授)

② 研究項目

動的機能分子の設計・合成開発・機能探求

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(1) 動的機能分子の合成開発 (築部チーム)

築部チームでは、金属錯体型レセプター分子を活用して、水溶液中のアミノ酸およびその誘導体に対して可逆的な発光応答や円二色性 (CD) 応答を実現し、そのメカニズムの解明や高感度センシングへの応用開発を行った。また、コンビナトリアル法を利用したアミノ酸応答性をもつ発光センサーの開発を行った。

(i) 4重らせん構造を持つ金属錯体による動的不斉誘起と pH 応答特性

高配位数の金属イオン 3 種 Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} と錯体を形成して 4 重らせん構造を与える多座配位子を合成し、錯体の結晶構造解析、および溶液内での Δ — Λ 間の動的平衡を明らかにしてきた (図 1)。本研究では、ピリジン環を含む多座配位子が形成する希土類錯体が、有機溶媒中ではキラルなカルボン酸を捕捉し瞬時に動的平衡に偏りを与え、不斉誘起を起こすことを誘起 CD 法により確認した。この不斉アニオンから金属錯体への不斉転写現象を含む水溶媒中で行い、中性条件下のみで不斉誘起現象を起こし、pH に依存した誘起 CD を観測することに成功した。新たなキラリティー・スイッチとして次年度以降の研究に有効な分子素子を開発した (論文発表準備中)。

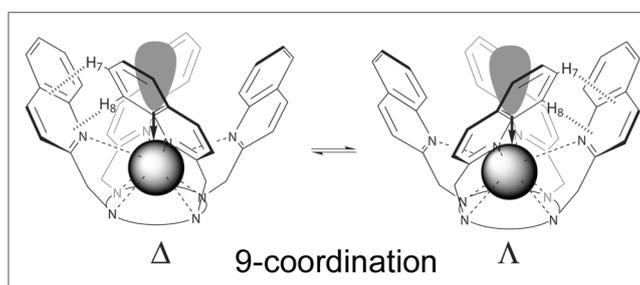


図 1

(ii) 希土類錯体を利用したアミノ酸・ペプチドに対する発光センサーの開発

特徴ある発光特性を示す金属錯体素子の開発が、国内外で活発に検討されている⁵⁾。しかし報告された多く金属錯体は、個々の研究グループに固有な経験に基づいて合成されており、一般性に富んだ分子素子の開発法の確立には至っていない。より効率的なアミノ酸センサーとして機能する発光性希土類錯体素子を探求するため、配位子、希土類イオン、アミノ酸196通りの組み合わせからなるライブラリーを構築して、発光応答性の最適化を図り、アミノ酸選択性や発光波長の異なる数種類のリード化合物の開発に成功した⁶⁾。これらコンビナトリアル合成法の活用は、今後の機能性金属錯体素子の開発に広く適応できるものである。

(2) 界面動的機能の開発と新界面素材の開発（有賀チーム）

有賀チームでは、既存分子を用いた動的界面機能の追及と動的界面を与える新素材の開発（有機超薄膜や分子集合体）を行った。

(i) 動的界面における核酸塩基の精密認識

DNA や RNA の核酸塩基配列に生体活動がプログラムされているが、このような核酸においてさえ、チミンとウラシルの区別は出来ない。生体においては、DNA のシトシンがウラシルに変換される副反応があり、副成したウラシルがチミンと区別されて除去されないと生体プログラムに深刻な影響を与える。核酸塩基自体はその区別が出来ないので、生体では立体キャビティーを持つ酵素のみがウラシルとチミンを精密に識別しうる。人工系においても水素結合サイトを設計して静的にウラシルとチミンを識別するのは不可能である。我々の研究系のように界面において動的に認識部位の形を連続的に変えられるシステムでは、非常に精密な核酸塩基識別を成し遂げられる系の設計が可能と考えられる。我々は、コレステリル基を三つ有するサイクレン分子を気-水界面に単分子膜として並べ、連続的に圧縮することによってウラシルとチミンを識別できる条件を検討した。その結果、単分子膜を 35 mN/m に圧縮することにより、チミンとウラシルに対する結合定数が60倍以上にもなることがわかった（論文発表準備中）。単なる分子設計だけではなく、それらを動的に構造調整することによって酵素のような精密な認識がなされることを示した貴重な例である。

(ii) 動的界面を与える新素材の開発

本研究で展開する概念を実用に応用するためには、気-水界面のようなモデル界面だけではなく、柔軟な素材を開発しその表面を利用することが重要である。本年度は、有機超薄膜と自己組織化素材の探索研究を行った。その過程で、全ての主鎖メチレンユニットに電荷を持つポリマーを用いた世界で最もコンパクトに張り合わさった交互吸着薄膜の作製

⁴⁾やマクロポーラス型の高表面積薄膜の作製²⁾に成功した。これらの素材は、次年度以降の動的界面を作りうるポリマーフィルム素材として用いられる。また、機能ユニットの自己組織化により光電変換機能を持つナノワイヤ¹⁾や分子コンプレックスの発見がなされたが、これらは動的界面系へと適用される。また、半導体ナノ粒子の交互配列構造³⁾が得られ、さらなる界面での動的組織化とナノファブリケーション (Hand-Operating Nanofabrication) に供される。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

・論文詳細情報

- 1) R. Charvet, S. Acharya, J. P. Hill, M. Akada, M. Liao, S. Seki, Y. Honsho, A. Saeki, K. Ariga, Block-Copolymer-Nanowires with Nanosized Domain Segregation and High Charge Mobilities as Stacked p/n Heterojunction Arrays for Repeatable Photo-Current Switching, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18030-18031 (2009). DOI:10.1021/ja907414z
- 2) J. P. Hill, M. V. Lee, X.-Y. Yu, K. Okamoto, M. R. Linford, K. Ariga, Macroporous poly(aromatic amine): Synthesis and film fabrication, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 354, 156-161 (2010). DOI:10.1016/j.colsurfa.2009.07.033
- 3) N. Pradhan, S. Acharya, K. Ariga, N. S. Karan, D. D. Sarma, Y. Wada, S. Efrima, Y. Golan, Chemically Programmed Ultrahigh Density Two Dimensional Semiconductor Superlattice Array, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 1212-1213 (2010). DOI:10.1021/ja908868b
- 4) N. Fujii, K. Fujimoto, T. Michinobu, M. Akada, J. P. Hill, S. Shiratori, K. Ariga, K. Shiegara, The Simplest Layer-by-Layer Assembly Structure: Best Paired Polymer Electrolytes with One Charge per Main Chain Carbon Atom for Multilayered Thin Films, *Macromolecules*, in press. DOI: 10.1021/ma100473j.
- 5) T. Yoshimura, A. Matsuda, Y. Ito, S. Ishizaka, S. Shinoda, H. Tsukube, N. Kitamura, and A. Shinohara, Photoluminescent Properties of Chalcobromide-capped Octahedral Hexarhenium(III) Complexes [$\{\text{Re}_6\text{Q}_8\text{-nBr}_n\}\text{Br}_6\text{]}^{n-4}$ (Q = Se, n = 1-3; Q = S, n = 1, 2), *Inorg. Chem.*, in press.
- 6) S. Shinoda, K. Yano, and H. Tsukube, Combinatorial Screening of Lanthanide Complex Library for Luminescence Sensing of Amino Acids, *Chem. Commun.*, in press.