

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の解決に取り組む。そのために、気-水界面や柔軟なフィルムの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。H22 年度は、動的刺激に応答する分子の模索・作成・機能化 (築部チーム) と界面における動的機能 (核酸塩基の高度識別など) の検討 (有賀チーム) を並行して進めた。また、これらの機能を実用化するためのさまざまなナノ物質開発も進めた。

## § 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 研究分担グループ長:築部 浩 (大阪市立大学理学研究科、教授) (主たる共同研究者)
- 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

## § 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、動的界面で生体基質認識を行う金属錯体型分子素子の開発と、らせん型金属錯体の特性を活用した動的キラリティー誘起や、希土類錯体に特徴的な発光特性に注目したセンシング機能を実現するとともに、有賀グループとの共同研究に供するゲルやフィルムなどに導入可能な金属錯体系の合成開発を行った。

### (i) 動的界面で生体基質認識を行う金属錯体素子の開発 (図1)

本グループで開発したコレステロール構造を4本の側鎖に含む環状テトラアミンのナトリウム錯体 **A** や環状トリアミン誘導体などの錯体分子素子を、気-液界面に単分子膜での分子認識実験に供した (後述参照)。これに続き、分子レベルでの不斉構造やキラル集合状態を制御できるコレステロール構造を含む金属錯体 **B** や **C** を合成し、集合体形成によるビリルビンなど分子不斉基質のキラリティー誘起に成功した<sup>10)</sup>。

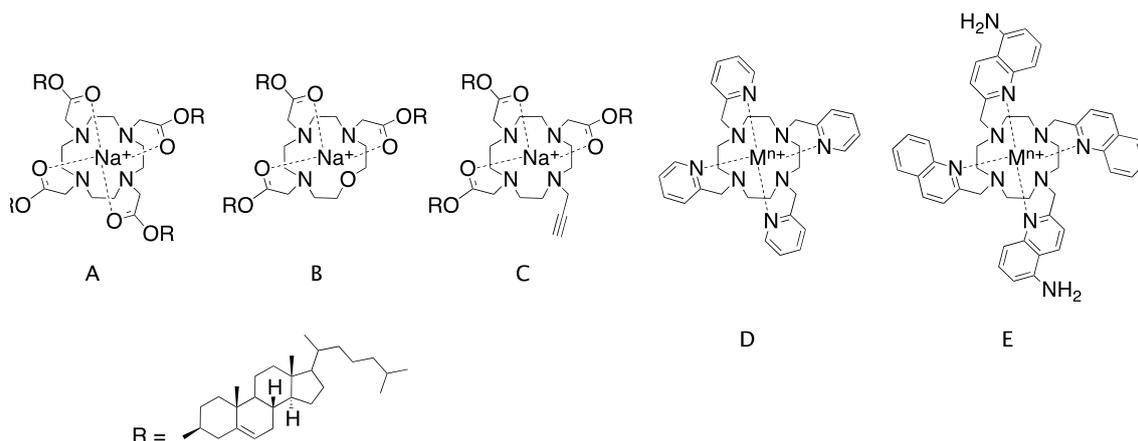


図1 開発された金属素子分子

### (ii) 金属錯体素子を活用する動的キラリティー誘起と発光センシング機能

含チッ素芳香環を含むサイクレン配位子が  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{La}^{3+}$  など金属イオンと高配位型錯体 **D**

を形成し、動的な光学異性体間平衡をもつことに注目し、キラルなカルボン酸アニオンの添加によって瞬時にキラリティーを誘起できることを見出した。各種の分光測定および計算化学による検討を通じて、動的な不斉誘起の詳細な機構を明らかにした（論文発表準備中）。さらに有賀グループとの共同研究に供するため、ゲル内部やフィルム表面に動的界面を構成する機能分子素子 **E** を合成するとともに、近赤外発光センシングを可能とする金属錯体素子の機能開発などを行った<sup>9,23,24</sup>。

## （2）界面における動的分子認識系の開発とナノ構造体の開発（有賀グループ）

有賀チームでは、築部グループが開発した分子を用いた動的界面機能の追及を行った。本年度は、以前に提供されているコレステリル基を疎水部としてもつトリアザシクロノナン分子を、気-水界面に単分子膜として展開し、下水相に存在するヌクレオシドの識別を行った（図2）。特に、現存する DNA や RNA でも識別が不可能なチミンとウラシルの高感度識別を試みた。この両者の識別は、DNA の光変性の検出とともに、メチル化塩基（チミンとウラシルの構造差はメチル基一つの差である）の検出モデルともなる。この単分子膜を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  $35 \text{ mN/m}$  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64倍にもなることがわかった<sup>3</sup>。また、同様な方法論によりアミノ酸の不斉選択認識<sup>11</sup>やヌクレオチドの識別<sup>28</sup>にも成功した。

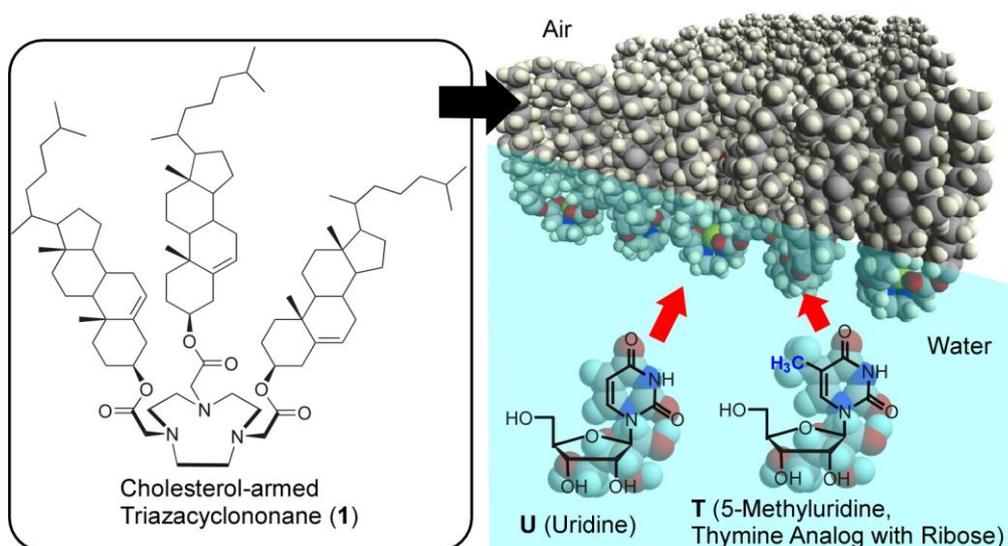


図2 動的単分子膜による核酸塩基の識別

このような分子認識系を実用素材として応用するため、ナノ構造を持つ物質、例えば交互積層膜<sup>1)</sup>、メソポーラス構造<sup>2,7,19-22,26,27</sup>や、超分子集合体の作製および機能探索<sup>4,6,7,</sup>

12-15,17,18,25,29-31)、デバイスとの融合<sup>16)</sup>を行った。その中では、イオン性液体とのハイブリッド化によって高感度のガス検知をできる構造体<sup>8)</sup>やレアメタル使用量を20分の一にできる自動車触媒構造体<sup>5)</sup>がセレンディピティ的な発見として得られた。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表:

① 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 22件)

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 9件)

#### ● 論文詳細情報

1. N. Fujii, K. Fujimoto, T. Michinobu, M. Akada, J. P. Hill, S. Shiratori, K. Ariga, and K. Shigehara, “The Simplest Layer-by-Layer Assembly Structure: Best Paired Polymer Electrolytes with One Charge per Main Chain Carbon Atom for Multilayered Thin Films”, *Macromolecules*, 43, 3947-3955 (2010). (DOI: 10.1021/ma100473j)
2. K. K. R. Datta, B. V. Subba Reddy, K. Ariga and a. Ajayan, “Gold Nanoparticles Embedded in a Mesoporous Carbon Nitride Stabilizer for Highly Efficient Three-Component Coupling Reaction”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 5961-5965 (2010). (DOI: 10.1002/anie.201001699)
3. T. Mori, K. Okamoto, H. Endo, J. P. Hill, S. Shinoda, M. Matsukura, H. Tsukube, Y. Suzuki, Y. Kanekiyo, and K. Ariga, “Mechanical Tuning of Molecular Recognition to Discriminate the Single-Methyl-Group Difference between Thymine and Uracil”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 12868-12870 (2010). (DOI:10.1021/ja106653a)
4. J. Labuta, J. P. Hill, L. Hanykova, S. Ishihara, and K. Ariga, “Probing the micro-phase separation of thermo-responsive amphiphilic polymer in water/ethanol solution”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 8408-8416 (2010). (DOI: 10.1166/jnn.2010.3016)
5. S. Mandal, M. Sathish, G. Saravanan, K. K. R. Datta, Q. Ji, J. P. Hill, H. Abe, I. Honma, and K. Ariga, “Open-Mouthed Metallic Microcapsules: Exploring Performance Improvements at Agglomeration-Free Interiors”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 14415-14417 (2010). (DOI: 10.1021/ja107589m).

6. J. P. Hill, M. E. El-Khouly, R. Charvet, N. K. Subbaiyan, K. Ariga, S. Fukuzumi, and S. D'Souza, "Effect of anion binding on charge stabilization in a bis-fullerene-oxoporphyrinogen conjugate", *Chem. Commun.*, 46, 7933-7935 (2010). (DOI: 10.1039/C0CC03167D)
7. S. Kundu, J. P. Hill, G. J. Richards, K. Ariga, A. H. Khan, U. Thupakula, and S. Acharya, "Ultra-narrow PbS Nanorod-Nematic Liquid Crystal Blend for Enhanced Electro-optic Properties", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 2759-2766 (2010). (DOI: 10.1021/am100599y)
8. Q. Ji, I. Honma, S.-M. Paek, M. Akada, J. P. Hill, A. Vinu, and K. Ariga, "Layer-by-Layer Films of Graphene and Ionic Liquid for Highly Selective Gas Sensing", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 9737-9739 (2010). (DOI: 10.1002/anie.201004929)
9. S. Shinoda, K. Yano, and H. Tsukube, Combinatorial Screening of Lanthanide Complex Library for Luminescence Sensing of Amino Acids, *Chem. Commun.*, 46, 3110-3112 (2010). (DOI:10.1039/c000542h)
10. 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  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_{8-n}\text{Br}_n\}\text{Br}_6]^{n-4}$  (Q = Se, n = 1-3; Q = S, n = 1, 2)", *Inorg. Chem.*, 49, 3473-3481 (2010). (DOI: 10.1021/ic902582r)
11. T. Michinobu, S. Shinoda, T. Nakanishi, J. P. Hill, K. Fujii, T. N. Player, H. Tsukube, and K. Ariga, "Langmuir Monolayer of Cholesterol-Armed Cyclen Complex That Can Control Enantioselectivity of Amino Acid Recognition by Surface Pressure", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4895-4900 (2011). (DOI:10.1039/C0CP01990A)
12. R. Scipionia, J. P. Hill, G. J. Richards, M. Boero, T. Mori, K. Ariga, and T. Ohno, "Tautomers of extended reduced pyrazinacenes: A Density-Functional-Theory based study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 2145-2150 (2011). (DOI: 10.1039/c0cp01245a)

13. Y. Xie, J. P. Hill, M. Akada, 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).
14. X. Hu, Q. Ji, J. P. Hill, and K. Ariga, "Large-scale synthesis of WO<sub>x</sub>-EDA nanobelts and their application as photoswitches", *CrystEngComm*, 13, 2237-3341 (2011). (DOI:10.1039/C0CE00466A)
15. G. J. Richards, J. P. Hill, J. Labuta, Y. Wakayama, M. Akada, and K. Ariga, "Self-assembled pyrazinacene nanotubes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4868-4876 (2011). (DOI: 10.1039/c0cp02025g)
16. S. Wu, T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, J. P. Hill, K. Ariga, and M. Aono, "A Polymer-Electrolyte-Based Atomic Switch", *Adv. Funct. Mater.*, 21, 93-99 (2011).
17. M. V. Lee, R. Scipioni, M. Boero, P. L. Silvestrelli, and K. Ariga, "The Initiation Mechanisms for Surface Hydrosilylation with 1-Alkenes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4862-4867 (2011).
18. L. K. Shrestha, T. Sato, R. G. Shrestha, J. P. Hill, K. Ariga, and K. Aramaki, "Structure and rheology of reverse micelles in dipentaerythryl tri-(12-hydroxystearate)/oil systems", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4911-4918 (2011).
19. S. Velmathi, U. Balakrishnan, N. Ananthi, S. S. Aldeyab, K. Ariga, S. Naidu, and A. Vinu, "Immobilization of chiral oxazaborolidine catalyst over highly ordered 3D mesoporous silica with Ia3d symmetry for enantioselective reduction of prochiral ketone", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4950-4956 (2011).
20. K. K. R. Datta, A. Vinu, S. Mandal, S. Al-deyab, J. P. Hill, and K. Ariga, "Carbon Nanocage: Super-Adsorber of Intercalators for DNA Protection", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 3084-3090 (2011).
21. K. K. R. Datta, V. V. Balasubramanian, K. Ariga, T. Mori, and A. Vinu, "Highly Crystalline and Conductive Nitrogen Doped Mesoporous Carbon with Graphitic Walls and its Electrochemical Performance", *Chem. Eur. J.*, 17, 3390-3397 (2011).

22. J. Labuta, S. Ishihara, A. Shundo, S. Arai, S. Takeoka, K. Ariga, and J. P. Hill, "NMR Sensing of Chirality by Non-chiral Porphines", *Chem. Eur. J.*, **17**, 3558-3561 (2011).
23. S. Shinoda, T. Maeda, H. Miyake, and H. Tsukube, "Dynamically Capped Rotaxanes: Metal Coordination vs. Acid-Base Pairing in the Chiral End-Capping", *Supramol. Chem.*, in press.
24. 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.*, in press (2011). ([DOI: 10.1007/s10847-011-9937-1](https://doi.org/10.1007/s10847-011-9937-1))-
25. H. Khan, Q. Ji, K. Ariga, U. Thupakula, and S. Acharya, "Size Controlled Ultra Narrow PbS Nanorods: Spectroscopy and Robust Stability", *J. Mater. Chem.*, in press. (DOI: 10.1039/C0JM03665J)
26. K. K. R. Datta, A. Vinu, S. Mandal, S. Al-deyab, J. P. Hill, and K. Ariga, "Base-Selective Adsorption of Nucleosides to Pore-Engineered Nanocarbon, Carbon Nanocage", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
27. S. Tamil Selvan, S. S. Aldeyab, S. M. J. Zaidi, D. Arivuoli, K. Ariga, T. Mori, and A. Vinu, "Morphological Control of Porous SiC Templated by As-synthesized Form of Mesoporous Silica", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
28. T. Mori, K. Okamoto, H. Endo, K. Sakakibara, J. P. Hill, S. Shinoda, M. Matsukura, H. Tsukube, Y. Suzuki, Y. Kanekiyo, and K. Ariga, "Mechanical Tuning of Molecular Machines for Nucleotide Recognition at the Air-Water Interface", *Nanoscale Res. Lett.*, in press.
29. L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, K. Aramaki, and K. Ariga, "Structure of diglycerol monomyristate reverse micelles in styrene: a small-angle X-ray scattering (SAXS) study", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.

30. S. Kundu, J. P. Hill, G. J. Richards, K. Ariga, A. H. Khan, U. Thupakula, and S. Acharya, "Crystallographic Phase induced Electro-Optic Properties of Nanorod Blend Nematic Liquid Crystal", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
31. L. Saravanan, R. Jayavel, S. S. Aldeyab, J. S. M. Zaidi, K. Ariga, and A. Vinu, "Synthesis and the morphological control of europium doped cadmium sulphide nanocrystals", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.