

「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

H24 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. 研究実施体制

### (1)「有賀」グループ

- ① 研究代表者: 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)
- 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)「篠田」グループ

- ① 主たる共同研究者: 篠田 哲史 (大阪市立大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・分子機能素子の開発(分子マシン等の開発)
  - ・分子機能の解析(バルク機能の解析)

## §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) 動的機能分子の開発および機能解析(篠田チーム)

篠田チームでは、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や錯体キラリティー変換機能分子の開発<sup>3,5,6</sup>、および希土類イオンの発光特性や配位特性を利用した分離・分析系の開発<sup>1,2,4</sup>を推進した。特に、本プロジェクトで見出したアームドサイクレンー金属錯体系の化学を発展させ、らせん型カルシウム錯体によるキラリティー情報の変換・転写や、発光性希土類錯体の自己集積化を実現した。

#### (i) アームドサイクレンー金属錯体の動的機能化

らせん構造を有する置換活性型金属錯体の基質認識特性、不斉誘起挙動をバルク溶液中で明らかにし、キラル外部アニオンの配位やイオン対形成を用いた錯体キラリティーへの転写や円二色性(CD)の増幅挙動や反転挙動を確認した。この動的特性を活用して、不斉情報の書き換え可能なメモリー機能素子<sup>5</sup>や、光学純度の高感度測定を可能とするCDプローブ<sup>6</sup>の開発を行った(図1)。

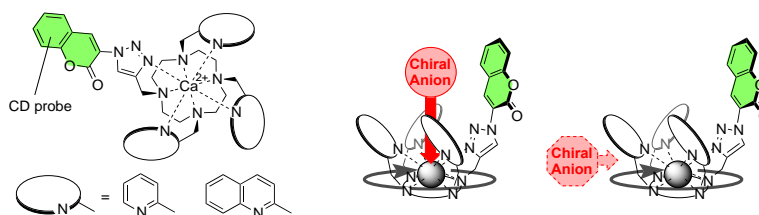


図1 らせん型カルシウム錯体を用いた不斉転写

#### (ii) 発光性希土類錯体の自己集積化

発光特性やアニオン認識特性をもつ自己集積型希土類錯体を開発し、バルク溶液中で、これまでに開発した金属錯体とは異なる会合特性をもつことを、光散乱法に加えて原子間力顕微鏡や電子顕微鏡を用いて明らかにした(図2)。水溶液中や界面での分子認識機能や長寿命発光センシングなどの超分子認識機能に関する研究を推進した。

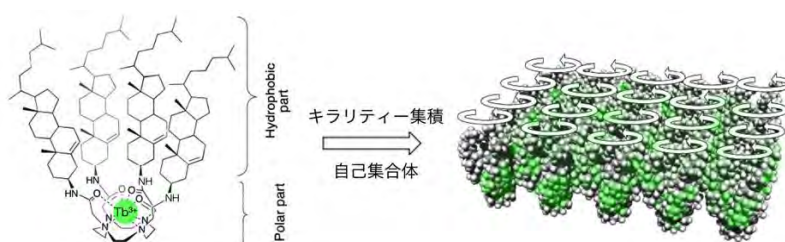


図2 発光性サイクレンー希土類錯体の集積化

## (2) 動的応答挙動を示すナノ構造材料の開発 (有賀チーム)

当チームでは機能性の様々なナノ構造材料を開発した<sup>7-50</sup>。特に、生物・医療方面への応用の可能性のデモンストレーションのため、シクロデキストリンを架橋したゲルからの薬物放出制御を行った。本系では、ゲルに繰り返し力学的刺激を加えると薬剤が繰り返し放出されることを実証した。解析から、ひずみをかけることにより、シクロデキストリンと薬物との間の結合定数が力学的な刺激によって変化する事が証明され、包接型の分子認識現象をマクロスコピックな刺激で制御しうることを発見した。実際の医療応用への道にはまだ距離があるが、これらの系では力学的な動作によって薬物の放出が自在に制御することができ、例えば、非常時に、患者自身が手を握るなどの簡単な動作で薬物放出を制御しうるというような新しい医療へもつながるかもしれない。

## (3) 界面の動的操作による新しいセンシングシステムの開発 (有賀チーム)

力学刺激による分子変形を分子認識、エネルギー移動が連携して起こる系の構築を行った。具体的には、図3のドナー部位、アクセプター部位、認識部位を持つ分子を単分子膜として気-水界面に展開し、マクロスコピックな力学刺激に応じて分子認識・発色するメカニズムを実証した<sup>22</sup>。この分子には、ドナー部位とアクセプター部位として、クマリンとフルオレセインが配置されており、分子が圧力によって変形しこの両部位が接近した時のみ FRET によるエネルギー移動が起こる。つまり、圧力をかけていない状態では FRET 現象を伴わないクマリンからの発光が、圧力下では FRET と連動したフルオレセインからの発光が起こることになる。またクマリン部位はボロン酸エステルで連結されている。この分子の単分子膜に圧力をかけて、FRET 現象が起こるようにしつつ、水相からゲスト分子であるグルコースを加えたところ、ボロン酸部位でのグルコース認識によるクマリンの放出により FRET 現象が抑えられ、グルコースの分子認識を蛍光発光の変化により捉えられることが実証された。本現象は圧力印加を行った部位でのみ分子認識を追跡できる系であり、位置特異的にゲストの分布などを評価できる系になりうる。

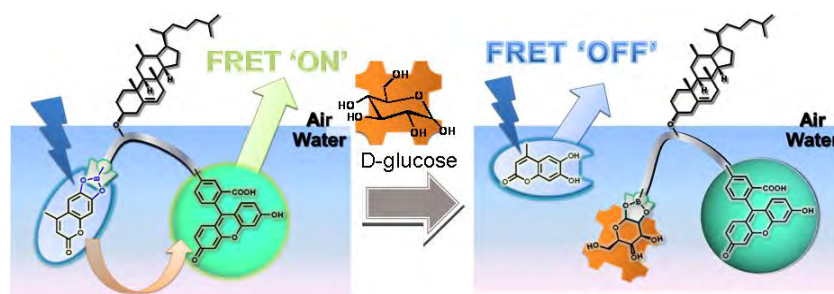


図3 エネルギー移動を利用した分子認識・発光(力学刺激を与えていない状態では左図の FRET が起こらない)

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. M. Yano, K. Matsuhira, M. Tatsumi, Y. Kashiwagi, M. Nakamoto, M. Oyama, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Misaki and H. Tsukube, "“ON-OFF” Switching of Europium Complex Luminescence Coupled with Ligand Redox Process”, *Chem. Commun.*, 48, 4082-4084 (2012). (DOI: 10.1039/C2CC31078C)
2. 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.*, 85, 490-496 (2012). (DOI: 10.1246/bcsj.20110281)
3. 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.*, 48, 3721-3723 (2012). (DOI: 10.1039/C2CC18154A)
4. S. Shinoda, K. Terada, M. Eiraku Masaki, Y. Kataoka, and H. Tsukube, "Ytterbium-Substituted Transferrin and Lactoferrin for Near-Infrared Luminescent pH Indication”, *New J. Chem.*, 36, 1545-1547 (2012). (DOI: 10.1039/C2NJ40201G)
5. H. Ito, H. Tsukube, and S. Shinoda, "Armed Cyclen-Calcium Complexes as Mediators of Two-Step Chirality Transfer and Rewriting Cycle”, *Chem. Commun.*, 48, 10954-10956 (2012). (DOI: 10.1039/C2CC35350D)
6. H. Ito, H. Tsukube, and S. Shinoda, "Chirality Transfer in Propeller-Shaped Cyclen-Calcium(II) Complexes: Metal-Coordinating and Ion-Pairing Anion Protocols”, *Chem. Eur. J.*, 19, 3330-3339 (2013). (DOI: 10.1002/chem.201204323).
7. R. Yogamalar, P. S. Venkateshwaran, M. R. Benziger, K. Ariga, A. Vinu and A. C. Bose, "Dopant Induced Bandgap Narrowing in Y-Doped Zinc Oxide Nanostructures”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 75-83 (2012). (DOI: 10.1166/jnn.2012.5760).
8. U. Balakrishnan, N. Ananthi, S. Velmathi, M. R. Benzigar, S. N. Talapaneni, S. S. Aldeyab, K. Ariga and A. Vinu, "Immobilization of chiral amide derived from (1R,2S)-(-)-norephedrine over 3D nanoporous silica for the enantioselective addition of diethylzinc to aldehydes”, *Microporous Mesoporous Mater.* 155, 40-46 (2012). (DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.01.005).

9. L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, K. Aramaki, S. Acharya and K. Ariga, "Structure and Rheology of Charge-Free Reverse Micelles in Aromatic Liquid Phenylacetone", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 3701-3715 (2012). (DOI: 1166/jnn.2012.6170).
10. L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, K. Aramaki, S. Acharya, J. P. Hill and K. Ariga, "Structural characterizations of diglycerol monomyristate reverse micelles in aromatic solvent ethylbenzene", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 3716-3724 (2012). (DOI: 10.1166/jnn.2012.5861).
11. P. K. Raja, A. Chokkalingam, S. V. Priya, V. V. Balasubramanian, M. R. Benziger, S. S. Aldeyab, R. Jayavel, K. Ariga and A. Vinu, "Highly Basic CaO Nanoparticles in Mesoporous Carbon Materials and their Excellent Catalytic Activity", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 4613-4620 (2012). (DOI: 10.1166/jnn.2012.6483).
12. W. Chaikittisilp, H.-S. Huang, M. Hu, T. Fujita, K. C.-W. Wu, L.-C. Chen, Y. Yamauchi and K. Ariga, "Nanoporous Carbon through Direct Carbonization of Zeolitic Imidazolate Framework for Supercapacitor Electrodes", *Chem. Commun.* 48, 7259-7261 (2012). (DOI: 10.1039/c2cc33433j).
13. H. Wang, S. Ishihara, K. Ariga and Y. Yamauchi, "All Metal Layer-by-Layer Films: Bimetallic Alternate Layers with Accessible Mesopores for Enhanced Electrocatalysis", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 10819-10821 (2012). (DOI: 10.1021/ja303773z).
14. Y. Manoharan, Q. Ji, T. Yamazaki, S. Chinnathambi, S. Chen, G. Singaravelu, J. P. Hill, K. Ariga and N. Hanagata, "Effect of Molecular Weight of Polyethyleneimine on Loading of CpG Oligodeoxynucleotides onto Flake-Shell Silica Nanoparticles for Enhanced TLR9-Mediated Induction of Interferon- $\alpha$ ", *Int. J. Nanomed.* 7, 3625-3635 (2012). (DOI: 10.2147/IJN.S32592).
15. L. K. Shrestha, J. P. Hill, K. Miyazawa and K. Ariga, "Mixing antisolvents induced modulation in the morphology of crystalline C<sub>60</sub>", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 6380-6384 (2012). (DOI: 10.1166/jnn.2012.6220)
16. D. S. Dhawale, M. R. Benziger, M. A. Wahab, C. Anand, S. Varghese, V. V. Balasubramanian, S. S. Aldeyab, K. Ariga and A. Vinu, "Fine tuning of the supercapacitive performance of nanoporous carbon electrodes with different pore diameters", *Electrochem. Acta* 77, 256-261 (2012). (DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.095).
17. Q. Ji, C. Guo, X. Yu, C. Ochs, J. P. Hill, F. Caruso, H. Nakazawa and K. Ariga, "Flake-Shell Capsules: Adjustable Inorganic Structures", *Small* 8, 2345-2349 (2012). (DOI: 10.1002/smll.201200317).
18. Q. Ji, T. Yamazaki, N. Hanagata, M. L. Lee, J. P. Hill and K. Ariga, "Silica-based

- Gene Reverse Transfection: Upright Nanosheet Network for Promoted DNA Delivery to Cell”, *Chem. Commun.* 48, 8496-8498 (2012). (DOI: 10.1039/c2cc34289h).
19. L. Jia, G. P. Mane, C. Anand, D. S. Dhawale, Q. Ji, K. Ariga and A. Vinu, ” A Facile Photo-induced Synthesis of COOH Functionalized Meso-macroporous Carbon Film and its Excellent Sensing Capability for Aromatic Amines”, *Chem. Commun.* 48, 9029-9031 (2012). (DOI: 10.1039/c2cc33651k).
  20. N. L. Torad, H.-Y. Lian, K. C.-W. Wu, M. B. Zakaria, N. Suzuki, S. Ishihara, Q. Ji, M. Matsuura, K. Maekawa, K. Ariga, T. Kimura and Y. Yamauchi, “Novel block copolymer templates for tuning mesopore connectivity in cage-type mesoporous silica films”, *J. Mater. Chem.* 22, 20008-20016 (2012). (DOI: 10.1039/c2jm33510g).
  21. G. P. Mane, S. N. Talapaneni, C. Anand, S. Varghese, H. Iwai, Q. Ji, K. Ariga, T. Mori and A. Vinu, “Preparation of Highly Ordered Nitrogen Containing Mesoporous Carbon from Gelatin Biomolecule and its Excellent Sensing Performance to Acetic Acid”, *Adv. Funct. Mater.* 22, 3596-3604 (2012). (DOI: 10.1002/adfm.201200207).
  22. K. Sakakibara, L. A. Joyce, T. Mori, T. Fujisawa, S. H. Shabbir, J. P. Hill, E. V. Anslyn and K. Ariga, “A Mechanically-Controlled Indicator Displacement Assay”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 9643-9646 (2012). (DOI: 10.1002/anie.201203402).
  23. V. Chegel, A. Lopatynskiy, S. Ishihara, J. P. Hill and K. Ariga, “Ag Nanoparticle-Poly(acrylic acid) Composite Film with Dynamic Plasmonic Properties”, *Aust. J. Chem.* 65, 1223-1227 (2012). (DOI: 10.1071/CH12119).
  24. S. Ishihara, Y. Furuki, J. P. Hill, K. Ariga and S. Takeoka, “Coordinative Nanoporous Polymers Synthesized with Hydrogen-Bonded Columnar Liquid Crystals”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12(10), 7885-7895 (2012). (DOI: 10.1166/jnn.2012.6600).
  25. H. Palza, A. Maturana, F. Gracia, A. Neira, V. M. Fuenzalida, J. Avila, N. M. Sanchez-Ballester, M. R. J. Elsegood, S. J. Teat, K. Ariga and J. P. Hill, “Nanostructured Manganese Oxide Particles from Coordination Complex Decomposition and their Catalytic Properties for Ethanol Oxidation”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 8087-8093 (2012). (DOI: 10.1166/jnn.2012.6686).
  26. L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, K. Aramaki, J. P. Hill and K. Ariga, “Nonionic reverse micelle formulation and their microstructure transformations in an aromatic solvent ethylbenzene”, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 414, 140-150 (2012). (DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.08.039).
  27. C. Gu, Z. Zhang, S. Sun, Y. Pan, C. Zhong, Y. Lv, M. Li, K. Ariga, F. Huang and Y. Ma, ” In-Situ Electrochemical Deposition and Doping of C<sub>60</sub> Films Applied for

- High-Performance Inverted Organic Photovoltaics”, *Adv. Mater.* 24, 5727-5731 (2012). (DOI: 10.1002/adma.201202569).
28. Y. Xie, Y. Ding, X. Li, C. Wang, J. P. Hill, K. Ariga, W. Zhang and W. Zhu, “Selective, sensitive and reversible “turn-on” fluorescent cyanide probes based on 2,2'-dipyridylaminoanthracene-Cu<sup>2+</sup> ensembles”, *Chem. Commun.* 48, 11513-11515 (2012). (DOI: 10.1039/c2cc36140j).
29. P. K. Raja, A. Chokkalingam, S. V. Priya, M. A. Wahab, D. S. Dhawale, G. Lawrence, K. Ariga, R. Jayavel and A. Vinu, “Mesoporous Carbon Encapsulated with SrO Nanoparticles for the Transesterification of Ethyl Acetoacetate”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 8467-8474 (2012). (DOI: 10.1166/jnn.2012.6608).
30. M. Ako, M. S. Alam, M. Rahman, J. P. Hill, M. M. Sanchez-Ballester, K. Ariga, G. Buth, C. E. Anson and A. K. Powell, “Self-assembly of a mononuclear [Fe(III)(L)(EtOH)<sub>2</sub>] complex bearing an n-dodecyl chain on solid HOPG surfaces”, *Chem. Eur. J.* 18, 16419-16425 (2012).
31. L. K. Shrestha, Y. Yamauchi, J. P. Hill, K. Miyazawa and K. Ariga, “Fullerene Crystals with Bimodal Pore Architectures Consisting of Macropores and Mesopores”, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 586-589 (2013). (DOI: 10.1021/ja3108752).
32. L. K. Shrestha, M. Sathish, J. P. Hill, K. Miyazawa, T. Tsuruoka, N. M. Sanchez-Ballester, I. Honma, Q. Ji and K. Ariga, “Alcohol-induced Decomposition of Olmstead’s Crystalline Ag(I)-Fullerene Heteronanostructure yields ‘Bucky Cubes’”, *J. Mater. Chem. C* 1, 1174-1181 (2013). (DOI: 10.1039/c2tc00449f).
33. M. Hu, S. Ishihara, K. Ariga, M. Imura and Y. Yamauchi, “Kinetically Controlled Crystallization for Synthesis of Monodispersed Coordination Polymer Nanocubes and Their Self-Assembly to Periodic Arrangements”, *Chem. Eur. J.* 19, 1882-1885 (2013). (DOI: 10.1002/chem.201203138).
34. T. Mori, M. Akamatsu, K. Okamoto, M. Sumita, Y. Tateyama, H. Sakai, J. P. Hill, M. Abe and K. Ariga, “Micrometer-level Naked-eye Detection of Caesium Particulates in the Solid State”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14, 015002 (2013). (DOI: 10.1088/1468-6996/14/1/015002).
35. N. M. Sanchez-Ballester, L. K. Shrestha, M. R. J. Elsegood, W. Schmitt, K. Ariga, C. E. Anson, J. P. Hill and A. K. Powell, “Ligand displacement for fixing manganese: relevance to cellular metal ion transport and synthesis of polymeric coordination complexes”, *Dalton Trans.* 42, 2779-2785 (2013). (DOI: 10.1039/C2DT32547K).
36. M. Li, S. Ishihara, K. Ohkubo, M. Liao, Q. Ji, C. Gu, Y. Pan, X. Jiang, M. Akada, J. P. Hill, T. Nakanishi, Y. Ma, Y. Yamauchi, S. Fukuzumi and K. Ariga, “Electrochemical Synthesis of Transparent, Amorphous C<sub>60</sub>-Rich Photoactive Low Doped Film with

- Interconnected Structure”, *Small*, in press. (DOI: 10.1002/sml.201202680).
37. G. P. Mane, D. S. Dhawale, C. Anand, K. Ariga, Q. Ji, M. A. Wahab, T. Mori and A. Vinu, “Selective Sensing Performance of Mesoporous Carbon Nitride with Highly Ordered Porous Structure Prepared from 3-Amino-1, 2, 4-Triazine”, *J. Mater. Chem. A* 1, 2913-2920 (2013). (DOI: 10.1039/c2ta01215d).
  38. S. Acharya, B. Das, U. Thupakula, K. Ariga, D. D. Sarma, J. Israelachvili and Y. Golan, “A Bottom-up Approach Towards Fabrication of Ultrathin PbS Sheets”, *Nano Lett.* 13, 409-415 (2013). (DOI: 10.1021/nl303568d).
  39. L. K. Shrestha, J. P. Hill, T. Tsuruoka, K. Miyazawa and K. Ariga, “Surfactant-assisted Assembly of Fullerene (C<sub>60</sub>) Nanorods and Nanotubes formed at Liquid-Liquid Interface”, *Langmuir*, in press. (DOI: 10.1021/la304549v).
  40. 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, “Langmuir Nanoarchitectonics: One-Touch Fabrication of Regular-Size Nanodisks at the Air-Water Interface”, *Langmuir*, in press. (DOI: 10.1021/la304293z).
  41. J. P. Hill, Y. Xie, K. Akada, Y. Wakayama, L. K. Shrestha, Q. Ji and K. Ariga, “Controlling porphyrin nanoarchitectures at solid interfaces”, *Langmuir*, in press.
  42. L. K. Shrestha, J.-S. Wi, J. Williams, M. Akada and K. Ariga, “Facile Fabrication of Silver Nanoclusters as Promising SERS Substrates”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
  43. Q. Ji, J. P. Hill and K. Ariga, “Shell-adjustable Hollow ‘Soft’ Silica Spheres as a Support for Gold Nanoparticles”, *J. Mater. Chem. A*, 1, 3600-3606 (2013). (DOI: 10.1039/c3ta01572f).
  44. S. Ishihara, N. Iyi, Y. Tsujimoto, S. Tominaka, Y. Matsushita, V. Krishnan, M. Akada, J. Labuta, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, Q. Ji, Y. Yamauchi, J. P. Hill, H. Abe and K. Ariga, “Hydrogen-Bond-Driven ‘Homogeneous Intercalation’ for Rapid, Reversible, and Ultra-Precise Actuation of Layered Clay Nanosheets”, *Chem. Commun.*, in press. (DOI: 10.1039/C3CC40398J).
  45. H. Izawa, K. Kawakami, M. Sumita, Y. Tateyama, J. P. Hill and K. Ariga, “ $\beta$ -Cyclodextrin-crosslinked alginate gel for patient-controlled drug delivery systems: regulation of host-guest interactions with mechanical stimuli”, *J. Mater. Chem. B*, in press. (DOI: 10.1039/C3TB00503H).
  46. Q. Ji, S. Acharya, G. J. Richards, S. Zhang, J. Vieaud, J. P. Hill and K. Ariga, “Alkyl Imidazolium Ionic Liquid Mediated Formation of Gold Particle Superstructures”, *Langmuir*, in press. (DOI: 10.1021/la304503j).
  47. P. Karthika, H. Atae-Esfahani, Y.-H. Deng, K. C.-W. Wu, N. Rajalakshmi, K. S.



- Dhathathreyan, A. Dakshanamoorthy, K. Ariga and Y. Yamauchi, "Hard-Templating Synthesis of Mesoporous Pt-Based Alloy Particles with Low Ni and Co Content", *Chem. Lett.*, *in press*.
48. N. Suzuki, Y. Kamachi, Y.-D. Chiang, K. C.-W. Wu, K. Sato, N. Fukata, M. Matsuura, K. Maekawa, K. Ariga and Y. Yamauchi, "Synthesis of Mesoporous Antimony-Doped Tin Oxide (ATO) Thin Films and Investigation of Their Electrical Conductivity", *CrystEngComm*, *in press*.
49. Y.-D. Chiang, M. Hu, Y. Kamachi, S. Ishihara, K. Takai, Y. Tsujimoto, K. Ariga, K. C.-W. Wu and Y. Yamauchi, "Rational Design and Synthesis of Cyano-Bridged Coordination Polymers with Precise Control of Particle Size from 20 to 500 nm", *Eur. J. Inorg. Chem.*, *in press*.
50. D. S. Dhawale, G. P. Mane, S. Joseph, C. Anand, K. Ariga and A. Vinu, "Enhanced Supercapacitor Performance of N-Doped Mesoporous Carbons Prepared from Gelatin Biomolecule", *ChemPhysChem*, *in press*.

### (3-2) 知財出願

平成 24 年度特許出願件数(国内 5 件)

CREST 研究期間累積件数(国内 14 件)