

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

H25 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. 研究実施の概要

篠田チームでは、金属錯体の置換活性を活用した錯体キラリティー変換機能をもつ分子マシンの開発、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析系の開発を推進した。特に、本プロジェクトで見出したアームドサイクレン-金属錯体系の錯体キラリティーの化学を発展させ、多点認識型 CD プローブや多重キラリティーを有するカプセル型金属錯体二量体の開発、および両親媒性希土類錯体を用いた水溶液のアニオンに対する発光センシング法の開発を行なった。

らせん構造を有する置換活性型金属錯体のキラリティーを利用して、不斉情報の動的変換や増幅を可能とする機能分子の開発し、グルタミン酸の認識を行なった。いずれの系においても、アミノ酸のキラリティーから金属錯体のらせんキラリティーへの変換によって高感度な CD プローブとして機能した。また、らせん金属錯体を相互にネットワーク化させることによって超分子キラリティーを発現させた。

コレステリル側鎖をもつサイクレン-希土類錯体は水溶液中でナノサイズの二分子膜状会合体を形成し、疎水性アニオンを捕捉する。増感作用をもつアニオンを利用した希土類発光の高効率化や疎水性アニオンに対する選択的な発光センシングを実現した。また、色素分子を利用した可視-近赤外変換が可能であったことから、今後生体イメージング材料としての活用が期待できる。

有賀チームでは、分子認識機能を持つ分子マシン素子を力学的な刺激のような簡単な操作で駆動し、従来にない薬物放出制御システムや環境中のセシウムイオンの可視化検出報の開発などを行った。

近年、押したり引っ張ったりという単純な機械力を行う新しいドラッグデリバリーシステムに成功した。三次元環境で人が加える力を分子に効率的に伝えるべく、アルギン酸カルシウムを α -シクロデキストリン (CyD) で架橋した高分子材料を設計し、ゲルを作製した。モデル薬物として、CyD と 1:1 複合体を形成するオンダンセトロン (ODN, 制吐剤) を包摂させた。アルギン酸主鎖にストレスを与えることによって、CyD 構造の分子運動に摂動が加わり、薬物との結合状態が不安定化することが期待される。リン酸緩衝液中 (37°C) で指圧を想定した加圧を行ったところ、加圧に応じた継続的な薬物放出が観察された。なお CyD を高分子鎖にグラフトしたのみのゲルでは、加圧に応じた薬物放出は観察されず、分子設計の妥当性が示された。第一原理計算からは、高分子鎖と結合した部位の運動性が制約されることが、薬物との結合状態を不安定化する支配因子であることが示唆された。

また、セシウムカチオンを特異的に包接し緑色の蛍光を発するフェノール/ニトロベンゼン/トリエチレングリコールコンジュゲート型蛍光プローブを開発した土壌表面に蛍光プローブのメタノール溶液を噴霧し紫外線を照射することで炭酸セシウムの分布を肉眼で確認すること、植物に取り込まれたセシウムイオンの分布を可視化することに成功した。開発したプローブ分子は、「セシウムグリーン」という商品名で、昨年夏から市販されている。

§. 3 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報

1. H. Izawa, K. Kawakami, M. Sumita, Y. Tateyama, J. P. Hill, and K. Ariga, “ β -Cyclodextrin-crosslinked alginate gel for patient-controlled drug delivery systems: regulation of host-guest interactions with mechanical stimuli”, *J. Mater. Chem. B*, 1, 2155-2161, 2013 (DOI: 10.1039/c3tb00503h)
2. J. Labuta, S. Ishihara, T. Šikorský, Z. Futera, A. Shundo, L. Hanyková, J. V. Burda, K. Ariga, and J. P. Hill, “NMR spectroscopic detection of chirality and enantiopurity in referenced systems without formation of diastereomers”, *Nat. Commun.*, 4, 2188, 2013 (DOI: 10.1038/ncomms3188).
3. S. Zhao, H. Xia, D. Wu, C. Lv, Q.-D. Chen, K. Ariga, L.-Q. Liu, and H.-B. Sun, “Mechanical stretch for tunable wetting from topological PDMS film”, *Soft Matter*, 9, 4236-4240, 2013 (DOI: 10.1039/c3sm27871a).
4. 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.*, 49, 3631-3633, 2013 (DOI: DOI: 10.1039/c3cc40398j)
5. P. Karthika, H. Ataee-Esfahani, Y.-H. Deng, K. C.-W. Wu, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan, D. Arivuoli, K. Ariga, and Y. Yamauchi, “Hard-Templating Synthesis of Mesoporous Pt-Based Alloy Particles with Low Ni and Co Content”, *Chem. Lett.*, 42, 447-449, 2013 (DOI: 10.1246/cl.130054).
6. Y. Kosaki, H. Izawa, S. Ishihara, K. Kawakami, M. Sumita, Y. Tateyama, Q. Ji, V. Krishnan, S. Hishita, Y. Yamauchi, J. P. Hill, A. Vinu, S. Seimei, and K. Ariga, “Nanoporous Carbon Sensor with Cage-in-Fibre Structure: Highly-Selective Aniline Adsorbent towards Cancer Risk Management”, *ACS Appl. Mater. Interface*, (2013), 5(8), 2930-2934, 2013 (DOI: 10.1021/am400940q)
7. T. Michinobu, K. Okoshi, Y. Murakami, K. Shigehara, K. Ariga, and T. Nakanishi, “Structural Requirements for Producing Solvent-Free Room Temperature Liquid Fullerenes”, *Langmuir*, 29, 5337-5344, 2013 (DOI: 10.1021/la400969f)
8. S. Chauhan, G. J. Richards, T. Mori, P. Yan, J. P. Hill, K. Ariga, J. Zoud, and J. Drennan, “Fabrication of nano-structured Pt-loaded cerium oxide nanowire and its

- anode performance in the methanol electro-oxidation reaction”, *J. Mater. Chem. A*, 1, 6262-6270, 2013 (DOI: 10.1039/c3ta10652g)
9. 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*, 15, 4404-4407, 2013 (DOI: 10.1039/C3CE40189H)
 10. 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*, 14, 1563-1569, 2013 (DOI: 10.1002/cphc.201300132)
 11. T. G. Terentyeva, A. Matras, W. Van Rossom, J. P. Hill, Q. Ji, and K. Ariga, “Bioactive Flake-Shell Capsules: Soft Silica Nanoparticles for Efficient Enzyme Immobilization”, *J. Mater. Chem. B*, 1, 3248-3256, 2013 (DOI: 10.1039/c3tb20461h).
 12. 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 C₆₀-Rich Photoactive Low Doped Film with Interconnected Structure”, *Small*, 9, 2064-2068, 2013 (DOI: 10.1002/smll.201202680)
 13. 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*, 29, 7186-7194, 2013 (DOI: 10.1021/la304503j)
 14. L. K. Shrestha, J. P. Hill, T. Tsuruoka, K. Miyazawa, and K. Ariga, “Surfactant-assisted Assembly of Fullerene (C₆₀) Nanorods and Nanotubes formed at Liquid-Liquid Interface”, *Langmuir*, 29, 7195-7201, 2013 (DOI: 10.1021/la304549v)
 15. 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* 29, 7239-7248, 2013 (DOI: 10.1021/la304293z)
 16. J. P. Hill, Y. Xie, M. Akada, Y. Wakayama, L. K. Shrestha, Q. Ji, and K. Ariga, “Controlling porphyrin nanoarchitectures at solid interfaces”, *Langmuir*, 29, 7291-7299, 2013 (DOI: 10.1021/la304553m)
 17. Shundo, S. Ishihara, J. Labuta, Y. Onuma, H. Sakai, M. Abe, K. Ariga, and J. P. Hill, “Colorimetric Visualization of Acid-Base Equilibria in Non-Polar Solvent”,

- Chem. Commun., 49, 6870-6872, 2013 (DOI: 10.1039/c3cc42859a)
18. M. Li, J. Zhang, H. J. Nie, M. Liao, L. Sang, W. Qiao, Z. Y. Wang, Y. Ma, Y. W. Zhong, and K. Ariga, "In Situ Switching Layer-by-Layer Assembly: One-Pot Rapid Layer Assembly via Alternation of Reductive and Oxidative Electropolymerizations", *Chem. Commun.*, 49, 6879-6881, 2013 (DOI: 10.1039/c3cc43629b).
 19. S. Ishihara, N. Iyi, J. Labuta, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, Y. Yamauchi, P. Sahoo, M. Naito, M. Abe, J. P. Hill, and K. Ariga, "Naked-eye Discrimination of Methanol from Ethanol using Composite Film of Oxoporphyrinogen and Layered Double Hydroxide", *ACS Appl. Mater. Interface*, 5, 5927-5930, 2013 (DOI: 10.1021/am401956s).
 20. 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.*, 3141-3145, 2013 (DOI: 10.1002/ejic.201300112)
 21. L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, K. Aramaki, G. Yoshikawa, and K. Ariga, "Demonstration of Solvent Induced One-Dimensional Nonionic Reverse Micelle Growth", *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 2585-2590, 2013 (DOI: 10.1021/jz401273z).
 22. K. Sakakibara, M. Granström, I. Kilpeläinen, J. Helaja, S. Heinilehto, R. Inoue, T. Kanaya, J. P. Hill, F. Nakatsubo, Y. Tsujii, and K. Ariga, "Light-Harvesting Nanorods based on Pheophorbide-Appending Cellulose", *Biomacromolecules*, 14, 3223-3230, 2013 (DOI: 10.1021/bm400858v).
 23. B. Chen, Y. Ding, X. Li, W. Zhu, J. P. Hill, K. Ariga, and Y. Xie, "Steric hindrance-enforced distortion as a general strategy for the design of fluorescence "turn-on" cyanide probes", *Chem. Commun.*, 49, 10136-10138, 2013 (DOI: 10.1039/c3cc46008h).
 24. S. Ishihara, K. Deguchi, H. Sato, M. Takegawa, E. Nii, S. Ohki, K. Hashi, M. Tansho, T. Shimizu, K. Ariga, J. Labuta, P. Sahoo, Y. Yamauchi, J. P. Hill, N. Iyi, and R. Sasai, "Multinuclear solid-state NMR spectroscopy of a paramagnetic layered double hydroxide", *RSC Adv.*, 3, 19857-19860, 2013 (DOI: 10.1039/c3ra44231d).
 25. R. Wakabayashi, H. Endo, S. Shinkai, K. Ariga, and M. Takeuchi, "Cross-Linked Conjugated Polymer Assemblies at Air-Water Interface through Supramolecular Bundling", *Dalton Trans.*, 42, 15911-15914, 2013 (DOI: 10.1039/c3dt51468d).
 26. S. Ishihara, P. Sahoo, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, J. Labuta, J. P. Hill, K. Ariga, K. Watanabe, Y. Yamauchi, S. Suehara, and N. Iyi, "Dynamic

- Breathing of CO₂ by Hydrotalcite”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 18040-18043, 2013 (DOI: 10.1021/ja4099752).
27. W. Van Rossom, Y. Matsushita, K. Ariga, and J. P. Hill, “New synthesis of unsymmetrically-substituted 2,5-diarylpyrroles from homopropargyl sulfonamides”, *RSC Adv.*, 4, 4897-4900, 2014 (DOI: 10.1039/c3ra46579a).
 28. L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, N. Vilanova, C. Rodriguez-Abreu, and K. Ariga, “In-Situ Formation of Silver Nanoparticles Using Nonionic Surfactant Reverse Micelles as Nanoreactors”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14, 2238-2244, 2014 (DOI: 10.1166/jnn.2014.8548).
 29. 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.*, 14, 2245-2251, 2014 (DOI: 10.1166/jnn.2014.8538)
 30. F. M. Auxilia, T. Tanabe, S. Ishihara, S. Govindachetty, G. V. Ramesh, F. Matsumoto, Y. Ya, K. Ariga, D. Arivuoli, and H. Abe, “Interleaved Mesoporous Copper for the Anode Catalysis in Direct Ammonium Borane Fuel Cells”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14, 4443-4448, 2014 (DOI: 10.1166/jnn.2014.8278).
 31. J. Labuta, Z. Futera, S. Ishihara, H. Kouřilová, Y. Tateyama, K. Ariga, and J. P. Hill, “Chiral Guest Binding as a Probe of Macrocycle Dynamics and Tautomerism in a Conjugated Tetrapyrrole”, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 2112-2118 2014 (DOI: 10.1021/ja4124175).
 32. N. Hiroshiba, J. P. Hill, R. Hayakawa, K. Ariga, K. Matsuishi, and Y. Wakayama, “Layer-by-layer growth of precisely controlled hetero-molecular multi-layers and superlattice structures”, *Thin Solid Films*, 554, 74-77, 2014 (DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.082).
 33. B. P. Bastakoti, S. Ishihara, S.-Y. Leo, K. Ariga, K. C.-W. Wu, and Y. Yamauchi, “Polymeric Micelle Assembly for Preparation of Large-Sized Mesoporous Metal Oxides with Various Compositions”, *Langmuir*, 30, 651-659, 2014 (DOI: 10.1021/la403901x).
 34. S. Ishihara, Y. Furuki, J. P. Hill, K. Ariga, and S. Takeoka, “Homeotropic Alignment of Dendritic Columnar Liquid Crystal Induced by Hydrogen-Bonded Triphenylene Core Bearing Fluoroalkyl Chains”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14, 5130-5137, 2014.
 35. G. V. Ramesh, R. Kodiyath, T. Tanabe, M. Manikandan, T. Fujita, F. Matsumoto, S. Ishihara, S. Ueda, Y. Yamashita, K. Ariga, and H. Abe, “NbPt₃ Intermetallic Nanoparticles: Highly Stable and CO Tolerant Electrocatalyst for Fuel Oxidation”, *ChemElectroChem*, in press (DOI: 10.1002/celec.201300240).

36. Y. Daimon, H. Izawa, K. Kawakami, P. Żywicki, H. Sakai, M. Abe, J. P. Hill, and K. Ariga, "Media-dependent morphology of supramolecular aggregates of β -cyclodextrin-grafted chitosan and insulin through multivalent interactions" *J. Mater. Chem. B*, in press (DOI: 10.1039/C3TB21528H).
37. R. G. Shrestha, L. K. Shrestha, M. Abe, and K. Ariga, "Production of Self-assembled Fullerene (C₆₀) Nanocrystals at Liquid-Liquid interface", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
38. E. Kozhunova, Q. Ji, J. P. Hill, and K. Ariga, "Hollow Capsules Fabricated by Template Polymerization of *N*-vinylcaprolactam", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
39. S. Joshi, L. K. Shrestha, Y. Kamachi, Y. Yamauchi, M. A. Pradhananga, B. P. Pokhrel, K. Ariga, R. R. Pradhananga, "Sodium hydroxide activated nanoporous carbons based on Lapsi seed stone", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press.
40. M. B. Zakaria, M. Hu, N. Hayashi, Y. Tsujimoto, S. Ishihara, M. Imura, N. Suzuki, Y.-Y. Huang, Y. Sakka, K. Ariga, K. C.-W. Wu, and Y. Yamauchi, "Thermal Conversion of Hollow Prussian Blue Nanoparticles into Nanoporous Iron Oxides with Crystallized Hematite Phase", *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press (DOI: 10.1002/ejic.201301307).
41. J. P. Hill, W. Van Rossom, S. Ishihara, N. Subbaiyan, F. D'Souza, Y. Xie, N. M. Sanchez-Ballester, and K. Ariga, "Unexpected but convenient synthesis of soluble meso-tetrakis(1-(3,4-benzoquinone)-substituted)porphyrins", *J. Porphyr. Phthalocyanines*, in press (DOI: 10.1142/S1088424613501071).
42. H. Komatsu, Y. Shindo, K. Oka, J. P. Hill, and K. Ariga, "Ubiquinone-rhodol (UQ-Rh) for Fluorescence Imaging of NAD(P)H through Intracellular Activation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (DOI: 10.1002/anie.201311192).
43. N. L. Torad, M. Hu, S. Ishihara, H. Sukegawa, A. Belik, M. Imura, K. Ariga, Y. Sakka, and Y. Yamauchi, "Direct Synthesis of MOF-Derived Nanoporous Carbon with Magnetic Co Nanoparticles toward Efficient Water Treatment", *Small*, in press (DOI: 10.1002/smll.201302910).
44. W. Chaikittisilp, N. L. Torad, C. Li, M. Imura, N. Suzuki, S. Ishihara, K. Ariga, and Y. Yamauchi, "Synthesis of Nanoporous Carbon-Cobalt-Oxide Hybrid Electrocatalysts by Thermal Conversion of Metal-Organic Frameworks", *Chem. Eur. J.*, in press (DOI: 10.1002/chem.201304404).
45. K. Sakakibara, T. Fujisawa, J. P. Hill, and K. Ariga, "Conformational Interchange of Carbohydrate by Mechanical Compression at the Air-Water Interface", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press (DOI: 10.1039/C3CP55078H).

46. M. B. Zakari, M. Hu, Y. Tsujimoto, Y. Sakka, N. Suzuki, Y. Kamachi, M. Imura, S. Ishihara; K. Ariga, and Y. Yamauchi, “Controlled Crystallization of Cyano-Bridged Cu-Pt Coordination Polymers with Two-Dimensional Morphology”, Chem. Asian J., in press (DOI: 10.1002/asia.201400097).
47. M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G. V. Ramesh, R. Kodyath, J. Wang, T. Hara, D. Arivuoli, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa, and H. Abe, “Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn₃O₄”, ACS Appl. Mater. Interfaces, in press (DOI: 10.1021/am500157u).
48. H. Miyake, K. Terada, and H. Tsukube, “Lanthanide Tris(β -diketonates) as Useful Probes for Chirality Determination of Biological Amino Alcohols in Vibrational Circular Dichroism: Ligand to Ligand Chirality Transfer in Lanthanide Coordination Sphere”, Chirality, in press.

(3-2) 知財出願

平成 25 年度特許出願件数

合計	国内	4	件
----	----	---	---

CREST 研究期間累積件数

合計	国内	18	件
----	----	----	---