

## 開閉可能なポケットを持つナノカーボン製のマイクロキューブ

～ポケットに入る粒子の違いも認識可能、標的薬剤の輸送・徐放など医療応用へ期待～

配布日時：平成29年8月8日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 超分子グループのバイリ ハルタ NIMS ポスドク研究員、南 皓輔 NIMS ポスドク研究員、ヒル ジョナサン 主席研究員、有賀 克彦 グループリーダーおよびスレスタ ロック 主任研究員からなる研究チームは、各面に一つずつポケットを持つ、ナノカーボンでできたマイクロサイズのキューブ状物質を作製し、ポケットに蓋をしたり、再度あけたりすることに成功しました。ポケット内にマイクロサイズの細胞や薬剤などを取り込んで輸送する医療応用など、さまざまな場面での応用が期待されます。

2. 材料は、その構造に起因して様々な機能を発揮します。これまで、原子・分子レベルで構造を作り分け、作り上げた構造を操る技術が幅広く研究されており、実際に多くの機能性材料やナノシステムが報告されてきました。しかし、原子・分子のサイズ（ナノサイズ）より大きいマイクロサイズの構造制御および構造操作は、制御する原子や分子の数が飛躍的に多くなるため困難でした。

3. 今回、本研究グループでは、炭素材料の一つである  $C_{70}$  フラーレンを用いて、各面に一つずつポケットをもつマイクロサイズのキューブを作製することに成功しました（図 1a）。これまで、様々なフラーレン結晶の構造制御を達成してきた「液液界面析出法（Liquid-Liquid Interfacial Precipitation; LLIP）法<sup>2)</sup>」を改良した Dynamic LLIP 法により、キューブの全ての面に、一つずつ約  $1\ \mu\text{m}$  のポケット構造を作製しました。また、このキューブのポケットに蓋をしたり、その蓋を開けたり、自在に制御することが可能であることを明らかにしました（図 1b, c）。

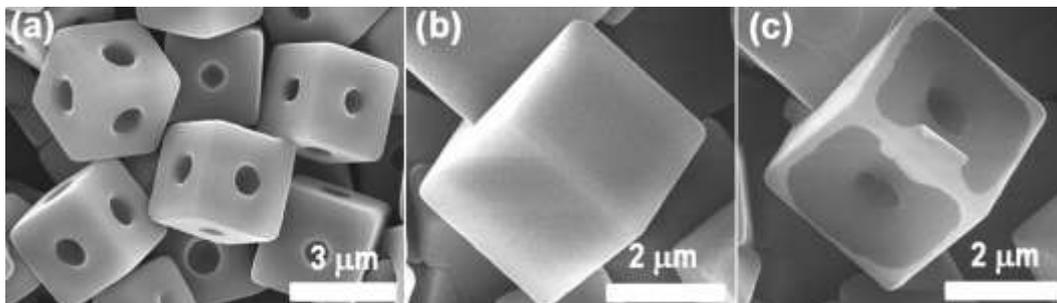


図 1.  $C_{70}$  フラーレンのマイクロキューブの電子顕微鏡像。

(a) 調製後 (b) 蓋を閉じた (c) 蓋を開けたキューブ

4. さらに、大きさがほぼ同じ 2 種類の粒子（樹脂由来の粒子と炭素素材の粒子）を、作製したキューブと混合したところ、粒子の化学的性質を認識して樹脂由来の粒子は 1 つだけ取り込まれた一方、炭素素材の粒子は複数取り込まれることを明らかにしました。

5. 本研究で作製したキューブのポケット構造は、マイクロ粒子の化学的性質の違いを認識することが可能であり、しかも自在に蓋を開閉できます。このポケット構造に、標的の薬剤や生体機能性材料を内包させて輸送し、蓋を開閉して徐放を制御するなどの医療応用や、汚染物質などを選択的に取り込んで環境を浄化するなどの応用が期待されます。

6. 本研究成果は、国際学術雑誌「ACS Nano」のオンライン電子版にて平成 29 年 7 月 25 日に掲載されました。

## 研究の背景

原子や分子が自発的に集合し、決まった構造を形成する自己組織化<sup>3)</sup>は、ナノ材料をボトムアップ的に作製する方法として注目されています。これまで、原子レベル・分子レベルでの構造体調製・制御、さらにその構造を操る技術の開発は幅広く研究されています。このナノレベルでの構造体合成、その構造操作技術によって、ナノレベルの空間・空隙を制御した材料を使うことにより、生体分子などを原子・分子レベルで認識し機能を制御する医療応用、ガス分子を認識するセンサ応用など、様々な分野でその機能を発揮しています。一方、細胞やバクテリア、PM2.5<sup>4)</sup>などマイクロメートルサイズの認識や制御・操作には、ナノレベルより大きいマイクロレベルでの構造制御・構造操作技術が必要です。しかしながら、マイクロメートルサイズの構造体の構造操作はこれまで困難であり、一部の金属材料や高分子材料で数例達成しているにすぎません。

本研究グループは、これまで炭素材料の一つであるフラーレンを液液界面析出法 (LLIP) により、ナノレベルからマイクロレベルまで様々な構造の結晶を作り分けてきました。フラーレンは、炭素の同素体の中で、芳香族性溶媒への高い溶解性を示す一方で、アルコールなどの脂肪族性極性溶媒には溶解しないという特性があります。その特性を活かし、富溶媒と貧溶媒の特性を変化させ、1次元結晶であるフラーレンナノワイスカー、2次元結晶であるフラーレンディスク、3次元結晶であるフラーレンキューブなど、幅広い構造体調製制御を可能としています。これまで、様々な構造制御は達成してきたものの、その構造をマイクロレベルで操る技術は確立されていません。

## 研究内容と成果

本研究グループは、楕円球状分子である C<sub>70</sub> フラーレンを用いて、LLIP 法を改良した Dynamic LLIP 法により、各面に一つずつ約 1 μm のマイクロポケット構造を有する立方体状構造の調製、さらに、そのマイクロポケットに蓋を開け閉めする構造操作技術を確立しました (図2)。

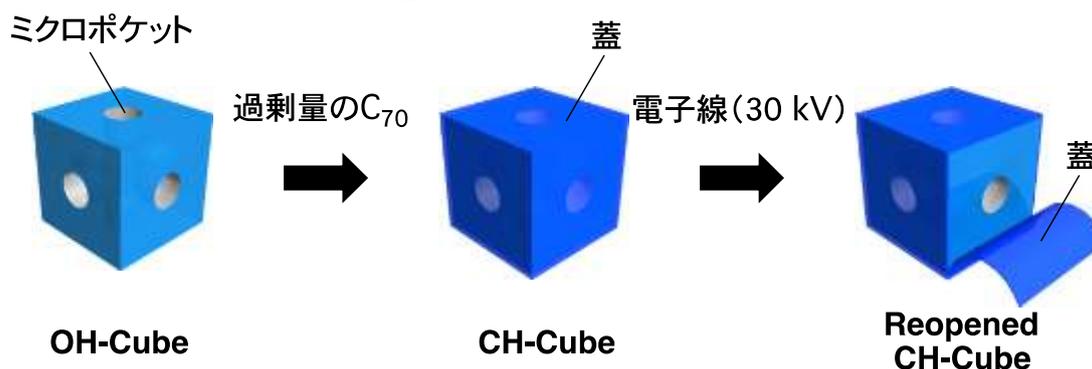


図2. C<sub>70</sub> フラーレンのマイクロキューブとその蓋の開閉の模式図

C<sub>70</sub> フラーレンの富溶媒であるメシチレンに溶解させたフラーレン溶液 (1 mL, 1 mg/mL) に、貧溶媒である *t*-ブチルアルコール (3 mL) を素早く加え、室温で12時間静置させることで、各面に一つずつマイクロポケットを有する大きさの揃ったマイクロキューブ (OH-cube; open-hole-cube) を調製しました (図3)。得られたマイクロキューブ OH-cube に過剰量の C<sub>70</sub> フラーレンを添加させることで、さらに結晶成長させ薄いフラーレンシートでマイクロポケットに蓋をすることを可能にしました (CH-cube; closed-hole cube)。これらの構造は、走査型電子顕微鏡観察により確認し、この電子顕微鏡によりマイクロキューブ CH-cube に強い電子線を照射することで、蓋をしたフラーレンシートのみをはがすことに成功しました。

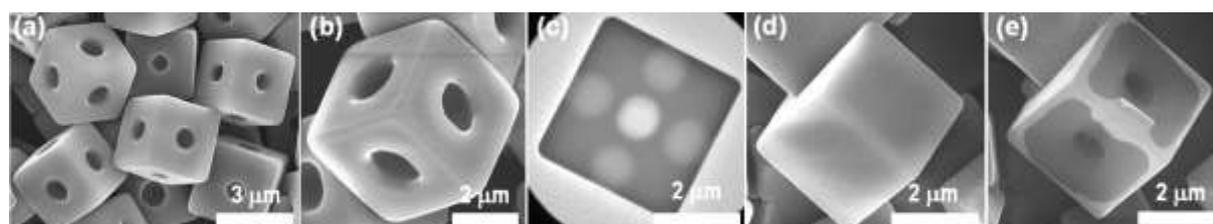


図3. C<sub>70</sub> フラーレンのマイクロキューブの電子顕微鏡像。(a-c) OH-cube、(d) CH-cube、(e) Reopened CH-cube

本研究グループは、合成したマイクロキューブのポケット構造をマイクロメートルサイズの粒子の認識に応用可能であることも明らかにしました。同じ大きさで異なる化学的性質を持つマイクロ粒子をそれぞれマイクロキューブ OH-cube と混合させることで、マイクロ粒子がマイクロポケット内に取り込まれます (図 4)。それぞれの大きさは同じであるにもかかわらず、樹脂由来のマイクロ粒子 (polymeric resin particle) はポケット内に 1つ、黒鉛に近い炭素素材のマイクロ粒子 (graphitic carbon particle) は複数個ポケット内に取り込まれることを明らかにしました。この結果は、ポケット構造に由来した物理吸着挙動とフラーレンの持つ芳香族性に由来する化学吸着挙動の差により、異なる認識挙動を示したと考えられます。

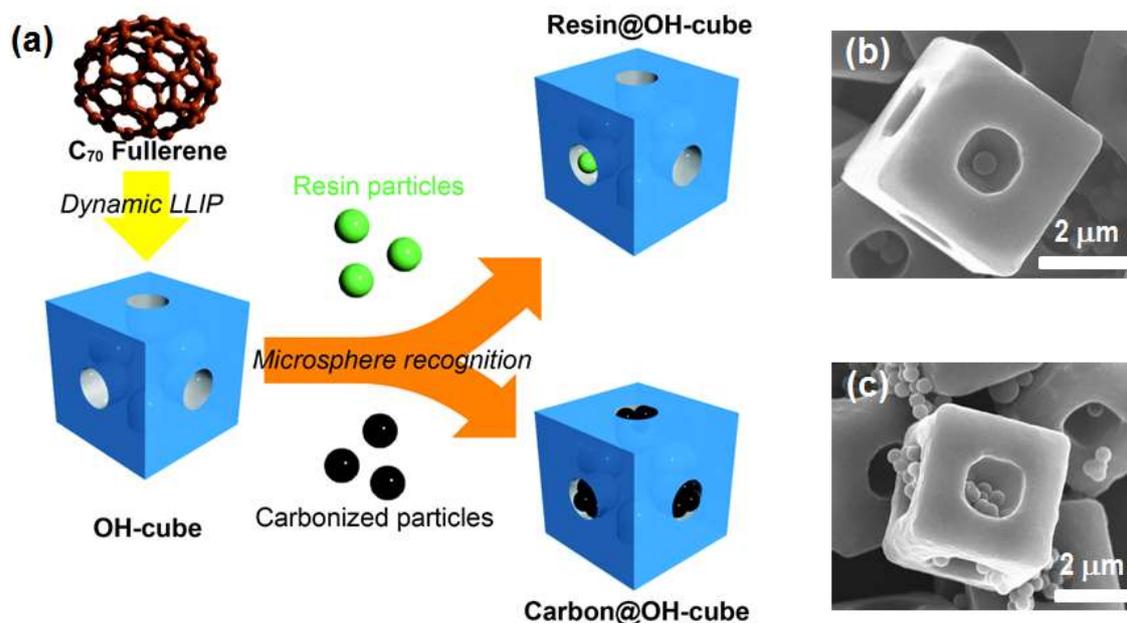


図 4. マイクロキューブのポケット構造による粒子の違いの認識。(a) 模式図、(b) 樹脂由来の粒子を取り込んだキューブの電子顕微鏡像、(c) 炭素素材の粒子を取り込んだキューブの電子顕微鏡像

### 今後の展開

本研究で開発したポケット構造を有するマイクロサイズのフラーレンキューブは、そのポケットでマイクロメートルサイズの構造体認識が可能であることに加え、ポケットの蓋を開閉可能であることから、マイクロメートルサイズの構造制御・構造操作技術を確立したと言えます。この構造操作技術は、細胞やバクテリアなどのマイクロメートルサイズサイズの構造の認識や操作、さらには、ポケット内に取り込んだ生体材料に蓋をして輸送・蓋を開けて徐放など、様々な医療応用が期待されます。また、近年では PM2.5 といったマイクロ粒子による環境問題や健康に及ぼす影響などが騒がれています。これら PM2.5 を本研究のポケットに吸着させて除去するなど、環境浄化への応用も期待されます。

### 掲載論文

題目：Intentional Closing/Opening of ‘Hole-in-Cube’ Fullerene Crystals with Microscopic Recognition Properties

著者：Partha Bairi, Kosuke Minami, Jonathan P. Hill, Katsuhiko Ariga, and Lok Kumar Shrestha

雑誌：ACS Nano

掲載日時：平成 29 年 7 月 25 日

### 用語解説

(1) フラーレン・C<sub>70</sub> フラーレン

炭素の同素体の一つ。炭素原子が数十個集まってできた球状化合物。炭素原子が 60 個集まってできた

C<sub>60</sub> フラーレンが知られており、サッカーボール状の構造をしている。本研究で用いた C<sub>70</sub> フラーレンは、炭素原子が 70 個集まってできた楕円球状分子である。

(2) 液液界面析出法・LLIP

NIMS の宮澤薫一らによって確立されたフルーレンの構造制御法。フルーレンの富溶媒と貧溶媒との界面においてゆるやかに結晶を析出させる方法。富溶媒と貧溶媒の種類を変化させることにより、様々な構造体制御が可能である。

(3) 自己組織化

自律的に秩序を持った構造を作り出す現象。

(4) PM2.5

直径 2.5 μm 以下の非常に小さな粒子。この粒子による環境汚染、健康に及ぼす影響など注目を集めている。PM は「Particulate Matter」の頭文字。

### 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 超分子グループ  
グループリーダー 有賀 克彦

TEL: 029-860-4597

E-mail: ARIGA.Katsuhiko@nims.go.jp

国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 超分子グループ  
主任研究員 Lok Kumar Shrestha (※英語対応のみ)

TEL: 029-860-4809

E-mail: SHRESTHA.Lokkumar@nims.go.jp

URL: [http://samurai.nims.go.jp/SHRESTHA\\_Lokkumar-e.html](http://samurai.nims.go.jp/SHRESTHA_Lokkumar-e.html)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 超分子グループ  
NIMS ポスドク研究員 南 皓輔

TEL: 029-851-3354 (内線 8456)

E-mail: MINAMI.Kosuke@nims.go.jp

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)