

令和元年6月7日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26248038

研究課題名(和文) ナノ空間包接場を用いる超分子計測・分離システムの開発

研究課題名(英文) Development of Supramolecular Sensing and Separation Systems Based on Nano-size Inclusion Cavities

研究代表者

早下 隆士 (Hayashita, Takashi)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：70183564

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しいイオン・分子認識系の構築を目的として、各種の超分子計測・分離システムを開発した。これらの系は、包接機能や分子間の弱い相互作用を利用した、各種プローブ分子とナノ空間包接場を有するシクロデキストリンの超分子形成により、高度な分子認識能を実現したものである。ジトピック型アゾプローブとシクロデキストリンの組み合わせでは、特定の金属イオンやアニオンが存在する時のみ、シクロデキストリン内で二分子のアゾプローブのねじれが誘起される超分子キラリティーの発現を見出した。さらには、これらの分子認識部を各種のシリカナノ粒子や dendrimer に修飾することで、新しい細菌検出法の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全く新しい分析試薬を開発するための新しい方法論として、ナノ空間包接場を用いる超分子計測・分離システムを開発できた点に学術的意義がある。また本研究で開発した超微細CDナノゲルが医薬品や食品分野での活用が期待できる点、およびフェニルボロン酸型 dendrimer などのナノ構造体が、細菌種を識別・分離できる新しい材料となることを見出したことは、今後、細菌汚染を防ぐ安全環境保全に繋がる技術として、社会的な意義があると言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed various supramolecular sensing and separation systems for constructing a more efficient ion and molecule recognition. These systems are based on a combination of various molecular probes with cyclodextrins possessing nano-size cavities by using inclusion complex formation and weak intermolecular interactions. In the combination of ditopic azoprobes with cyclodextrins, the novel supramolecular chirality based on twisted structure of two probes inside cyclodextrin cavity was found to be induced only in the presence of specific metal ions and anions. Furthermore by employing these molecular recognition sites on various nanoparticles such as silica nanoparticle and dendrimers, novel bacteria detection systems have been successfully developed.

研究分野：分析化学、超分子化学

キーワード：シクロデキストリン 疎水ナノ空間 糖認識 アニオン認識 細菌認識 超分子複合体 光物性解析
分子軌道計算

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全く新しい分析試薬を開発するためには、従来の合成化学的アプローチとは異なる新しい方法論が必要である。この方法論として、我々はナノ空間包接場を用いる超分子分析試薬の設計を提案した。特に水溶性の環状オリゴ糖であるシクロデキストリン (CD) の包接能を使って、分子認識プローブの CD 空洞内での組織構造変化に基づく新しいイオンおよび分子認識方の開発、および CD ゲルを用いる分離システム開発について、代表者の分析化学グループ (早下・遠藤・橋本) に加え、理論分子設計グループ (南部) および光物理学グループ (江馬) との学際領域研究チームを組織し研究を行った。

2. 研究の目的

本研究で開発する超分子計測・分離システムは、CD の空洞内に疎水性の様々な分子認識プローブを導入する単純なものであるが、例えば分子認識を行うごとに CD ゲル内でのプローブの再配置が進み、使えば使うほど賢くなる自己学習機能や、ゲル内での新たなプローブ供給による認識部位の複合化機能など、超分子ならではの機能発現が期待できる。また分子認識プローブの分子設計に際し、光物性や計算化学などの理論解析を進めることで、より光情報変換機能の優れた超分子 CD 複合体センサーおよび CD 複合体ゲルの開発を目的とする (図 1)。

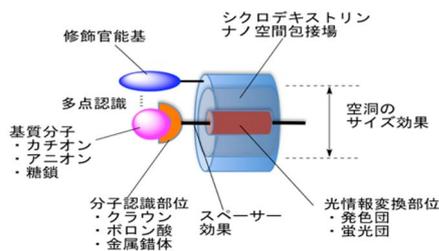


図 1 超分子シクロデキストリン化学センサーの設計

3. 研究の方法

CD誘導体およびCDゲルの設計: 空洞径の異なる2種のシクロデキストリン (α -CD, β -CD) およびアミノ化 CD を化学修飾した CD 誘導体を開発した (図 2a)。フェニルボロン酸を導入した修飾 CD の合成および、ジピコリルアミン官能基の導入した修飾 CD の合成を行った。一方 CD ゲルの設計では、水溶性架橋剤であるエピクルヒドリン (EP)、エチレングリコールジグリシジルエーテル (EDGE) との組み合わせを用いて、様々な CD ゲルを開発した (図 2b)。特に球状ナノゲルを得るために、カチオン性界面活性剤を用いる O/W 型エマルジョン中でのゲル化法について検討を行った。**分子認識**

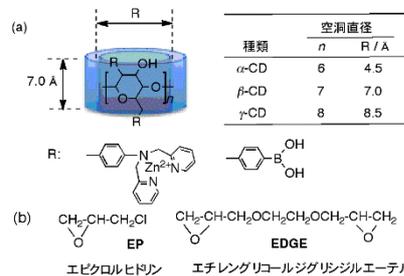


図 2 (a) 修飾シクロデキストリンの構造と (b) 架橋剤

プローブの設計: 認識部にクラウンエーテル、フェニルボロン酸、およびジピコリルアミンを導入した新しいアゾ型 (比色) および、クマリン型、ピレン型 (蛍光) プローブの合成を行った。**機能評価:** 疎水ナノ空間を有する超分子 CD 複合体センサーおよび CD ナノゲルの分子認識機能について、紫外・可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、NMR スペクトル、円二色性スペクトル、時間分解レーザーの各種スペクトル解析、動的散乱法および計算機化学を用いて評価を行った。

4. 研究成果

(1) フェニルボロン酸型蛍光プローブ/CD複合体の応答機能解析

フェニルボロン酸は *cis*-ジオール体と環状エステルを形成する。糖認識機能を有する超分子 CD 複合体の開発を目的として、フェニルボロン酸とピレン蛍光団を適当なアルキル鎖で結合させたボロン酸型蛍光プローブ **Cn-APB** ($n = 1, 2, 3, 4$) を設計した (図 3)。

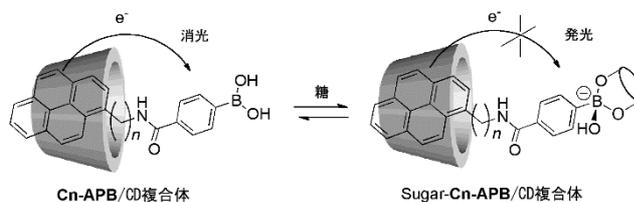


図 3 Cn-APB/CD 複合体が示す糖認識反応に基づく光誘起電子移動反応

Cn-APB は水中では会合して殆ど蛍光を発しないが、 β -CD を添加すると水に可溶化し、強いピレンモノマー蛍光が観測される。興味深いことに、**Cn-APB**/ β -CD 複合体にフルクトースを添加すると中性 pH 条件において発蛍光応答が現れる。**Cn-APB**/ β -CD 複合体の応答は、ピレンドナーからフェニルボロン酸アクセプターへの光誘起電子移動反応 (PET) が、糖とボロン酸とのアニオン錯体形成により阻害されることに基づく新しい機構であることを、蛍光寿命の解析および計算機化学の解析により明らかにした。3-NH₂-CD では、3-NH₂- β -CD との組み合わせで **C1-APB** の包接機能が失われるのに対し、**C1-APB**/ β -NH₂- γ -CD 複合体において、グルコースに高い選択性を示すことを見いだした。静電相互作用を含む多点での認識が、**C1-APB**/ β -NH₂- γ -CD 複合体において働いている。このように組み合わせる CD の種類でも、糖認識機能は大きく変化する。同様に γ -CD の二級水酸基側にフェニルボロン酸を導入したレセプターは、**Cn-APB** との組み合わせにより、より優れたグルコース認識機能が現れることを明らかにした。このように CD 複合体では、組み合わせの多様性により、単独の蛍光センサーでは見られない新

規な応答が期待できる点が、超分子ならではの魅力と言える。

(2) 修飾CD複合体を用いるATP認識

ATP(アデノシン三リン酸)など、生体内で重要な役割を果たしているリン酸誘導体を識別するセンサーとして、修飾シクロデキストリンセンサー、dpa-azo- γ -CDおよびdpa-hc- β -CDを開発した。dpa-azo- γ -CDに対する種々の金属イオン応答を紫外-可視吸収スペクトルで評価したところ、特に Cu^{2+} および Ni^{2+} イオンでアゾ吸収帯の顕著な長波長シフトを示した。この長波長シフトは、修飾CDのジピコリルアミノ基およびフェノール水酸基への金属イオン配位によるものである。 Cu^{2+} が配位した錯体ブローブdpa-azo- γ -CDに、種々のリン酸イオン誘導体を添加したところ、ATPにのみ大きな短波長シフトを示した。CD部位を持たない銅錯体ブローブではリン酸アニオンに対して選択性を示さないことから、CDに修飾することでATP選択性が発現すると考えられる。リン酸基の認識部位とCD空洞の空間の両方の存在が、ATPの選択的認識に重要であることは、亜鉛錯体を用いた二次元 ^1H NMR、および吸収スペクトル変化からも確認できた。dpa-hc- β -CDの分子認識挙動は、蛍光スペクトルにより評価した。最もよく消光する Cu^{2+} イオン配位の金属錯体ブローブdpa-hc- β -CDについて、ATPなど各種リン酸誘導体を添加すると、蛍光が回復する。これはリン酸イオンが金属に配位することで、 Cu^{2+} イオン添加による消光の原因であるLMCT(配位子から金属への電子移動)が阻害されるためである。この蛍光復活変化の大きさを各種リン酸誘導体に対して調べた結果、ATPに対して選択な蛍光発光特性を示すことを明らかにした(図4)。

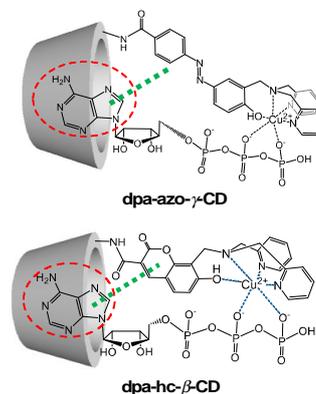


図4 (a)dpa-azo- γ -CDおよび(b)dpa-hc- β -CDによるATP選択的認識

(3) 二分子包接CD複合体の超分子キラリティーに基づく分子認識

異なる複数の要素が揃った時にのみ、分子間相互作用が強まり選択性が向上するような系は、新しい化学センサーの設計指針として興味深い。ジトピック型センサーは、二種類のゲスト分子が存在する時にのみ超分子錯体を形成することで、認識機能を発現するものである。本研究ではクラウンエーテル部位とジピコリルアミノ部位の2部位を持つジトピック型ブローブ15C5-Azo-n-dpaを設計し、水中において γ -CDと組み合わせることで新たな分子認識システムの開発を行った。水中でジトピック型アゾブローブをシクロデキストリンに包接させることで、円二色性スペクトル(ICD)、および紫外可視吸収スペクトル測定により各カチオン種、各アニオン種存在下における超分子複合体の応答挙動を明らかにした。15C5-Azo-2-dpa/ γ -CD複合体のアルカリ金属イオン選択性、重金属イオン選択性、またはアニオン選択性を調べたところ、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 CO_3^{2-} すべてが揃った時にのみ、ICDスペクトル測定では大きなスプリット型のコットン効果が得られること、およびUV-Visスペクトル測定では顕著な短波長シフトが起こることを確認した。興味深いことに、スパーサーをブチレン鎖にした15C5-Azo-4-dpa/ γ -CD複合体は、水中において重金属イオン選択性が Zn^{2+} から Cu^{2+} へ変化することを見出した。アニオン選択性も CO_3^{2-} から OH^- へ変化する。中間のブロピレン鎖の15C5-Azo-3-dpa/ γ -CD複合体では、 Zn^{2+} および Cu^{2+} の両方に応答するが、そのねじれ方向が反転することも見出した(図5)。以上のように、同じ認識部位を持つジトピック型センサーのスパーサー長制御により、全く異なる応答選択性でゲストイオン種に応じた超分子キラリティーが発現することを明らかにした。

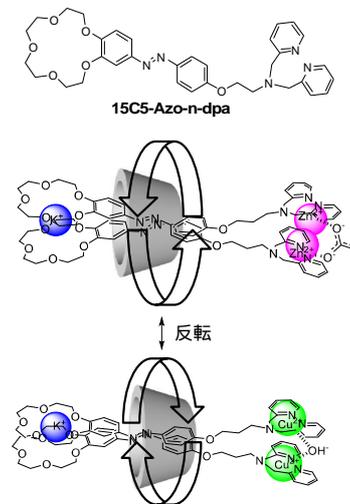
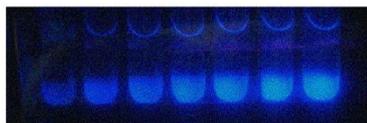
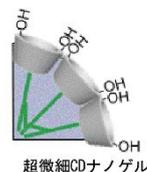
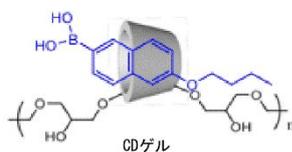


図5 15C5-Azo-n-dpa/CD複合体が示す超分子キラリティー

(4) 超分子CDナノゲルの設計と機能評価

超分子の特性を活かし、疎水ナノ空間包接場を提供できるCDゲルを設計し、これに水に不溶の様々な分子認識リガンドを導入することで、糖を識別して蛍光応答する超分子CDゲルの開発に成功した(図6)。またCDの二級水酸基は、pH12以上で解離することに着目し、カチオン性の両親媒性化合物で乳化させたW/Oエマルジョンの中で、アルカリ条件下、架橋剤とCDを反応させることにより、二級側水酸基が外側に配向した新しいICDナノゲルの開発を行った。得られたCDナノゲルのTEM画像を図7に示すが、直径が10 nm以下の均一で球状の超微細CDナノゲルを得ることに成功した。このナノゲルの製造技術は、空洞の大きさの異なる様々なCD(体、体、体)およびアミノ化CDなどの修飾CDに応用できることが明らかとなった。得られた超微細CDナノゲルは従来のCDゲルとは異なり、水中に安定に分散させることができる。また超微細CDナノゲルの包接機能を調べたところ、通常のCDモノマーに比べ、グラムあたりの包接能が5倍から160倍まで増加

することを見出した。シクロデキストリンは現在、医薬品や食品分野で水に不溶の薬剤や生理活性物質を可溶化する機能分子として幅広く利用されており、今回発見した超微細CDナノゲルの飛躍的な包接機能の増加により、関連分野の新しい包接材料としての利用が期待できる。



0 mM → フルクトース濃度 → 8 mM

図6 フェニルボロン酸型蛍光プローブ/CDゲル複合体が示す糖認識

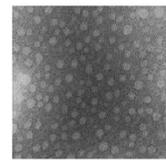
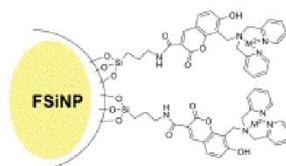


図7 超微細CDナノゲルのTEM画像

(5) ナノ粒子構造体を用いる細菌認識

本研究で開発したフェニルボロン酸やジピコリルアミン金属錯体の糖、およびリン酸誘導体認識機能を利用した細菌識別機能を有するナノ構造体の開発にも成功している。赤色発光機能を有するトリスピリジルルテニウム錯体を内包した蛍光シリカナノ粒子 (FSiNP) の表面に、ジピコリルアミンを有するヒドロキシクマリン (dpa-HC) を導入した dpa-FSiNP 単独では、黄色ブドウ球菌などの細菌と全く応答しないが、これを銅(II)錯体に変換した Cu-dpa-FSiNP では、細菌と結合して目視で会合体の沈殿生成が確認できることを見出した(図8)。同様に、球状の樹木状高分子であるポリアミドアミンデンドリマー (PAMAM) の第4世代表面に複数のフェニルボロン酸を導入したフェニルボロン酸型デンドリマー複合体 (B-PAMAM(G4)-5) では、グラム陽性菌である黄色ブドウ球菌と、グラム陰性菌である大腸菌を選択的に識別し、グラム陽性菌のみに応答して会合体の沈殿生成が起こることを明らかにした(図9)。様々なグラム陽性菌のみが数分内で中性 pH 条件で会合沈殿を起こすことから、新しい細菌識別法として期待できる技術である。



Cu-dpa-FSiNPを用いる黄色ブドウ菌認識の共焦点顕微鏡画像

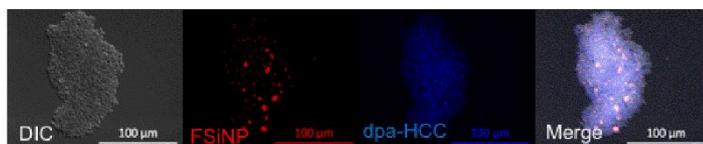


図8 フェニルボロン酸修飾蛍光シリカナノ粒子による細菌認識

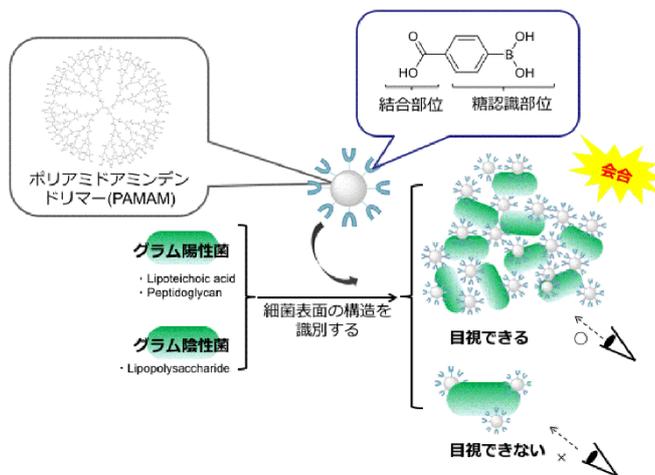


図9 フェニルボロン酸修飾デンドリマー複合体による細菌識別

以上のように、本基盤研究を通して、糖やリン酸誘導体の識別、超分子キラリティーの発現、最近識別機能など、超分子形成に基づく全く新しい分析試薬の開発に成功した。様々なシクロデキストリンやナノ構造体との組み合わせに基づくナノ空間での多彩な分子認識機能の発現は、超分子複合体試薬のユニークな特徴と言えるだろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 27 件)

- 1) Y. Tsuchido, R. Horiuchi, T. Hashimoto, K. Ishihara, N. Kanzawa, and T. Hayashita; "Rapid and Selective Discrimination of Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria by Boronic Acid Modified Polyamidoamine Dendrimer", *Anal. Chem.* (査読有), **91**(6), 3929-3935 (2019). DOI: 10.1021/acs.analchem.8b04870
- 2) T. Goto, Y. Kitamoto, K. Matsui, H. Kuroe, A. Endo, T. Hashimoto, T. Hayashita, S. Iguchi, and T. Sasaki; "Low-Temperature Magnetism of Gold Nano Particles Contained in Electrochemical Sugar Recognition System", *IEEE Transactions on Magnetics* (査読有), **55**(2), 2300404 (2019). DOI: 10.1109/TMAG.2018.2872134
- 3) 南部伸孝, 「最近の研究から 溶液内光異性化反応における化学動力学」, *日本物理学会誌*,

72(2), 85-90 (2018).

- 4) S. Fujiwara, K. Nonaka, M. Yamaguchi, T. Hashimoto, and T. Hayashita, “Structural Effect of Ditopic Azoprobe-Cyclodextrin Complexes on the Selectivity of Guest-induced Supramolecular Chirality”, *Chem. Commun.* (査読有), **54**, 12690-12693 (2018). DOI: 10.1039/C8CC02242A
 - 5) Y. Tsuchido, A. Yamasawa, T. Hashimoto, and T. Hayashita; “Metal and Phosphate Ion Recognition Using Dipicolylamine-Modified Fluorescent Silica Nanoparticles”, *Anal. Sci.* (査読有), **34**(10), 1125-1130 (2018). DOI: 10.2116/analsci.18P153
 - 6) T. Hashimoto; “Development of Supramolecular and/or Metal-Complex Analytical Reagents Possessing Ion-Exchange or Molecular Recognition Function”, *J. Ion Exch.* (査読有), **29**(4), 176-187 (2018). DOI: 10.5182/jaie.29.176
 - 7) T. Yamada, S. Fujiwara, K. Fujita, Y. Tsuchido, T. Hashimoto, and T. Hayashita; “Development of Dipicolylamine-Modified Cyclodextrins for the Design of Selective Guest-Responsive Receptors for ATP”, *Molecules* (査読有), **23**(3), 635-646 (2018). DOI: 10.3390/molecules23030635
 - 8) K. Fujita, S. Fujiwara, T. Yamada, Y. Tsuchido, T. Hashimoto, and T. Hayashita; “Design and Function of Supramolecular Recognition Systems Based on Guest-Targeting Probe-Modified Cyclodextrin Receptors for ATP”, *J. Org. Chem.* (査読有), **82**, 976-981 (2017). DOI: 10.1021/acs.joc.6b02513
Correction; J. Org. Chem., **82**, 2803-2803 (2017). DOI:10.1021/acs.joc.7b00233
 - 9) Y. Tsuchido, R. Sato, N. Nodomi, T. Hashimoto, K. Akiyoshi, and T. Hayashita; “Saccharide Recognition Based on Self-assembly of Amphiphilic Phenylboronic Acid Azoprobes”, *Langmuir* (査読有), **32**, 10761-10766 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02917
 - 10) T. Akama, O. Kobayashi, S. Nanbu; “Development of efficient time-evolution method based on three-term recurrence relation”, *J. Chem. Phys.* (査読有), **142**, 204104/6pages (2015). DOI: 10.1063/1.4921465
 - 11) O. Kobayashi and S. Nanbu; “Application of particle-mesh Ewald summation to ONIOM theory”, *Chem. Phys.* (査読有), **461**, 47-57, (2016). DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.08.021
 - 12) Y. Kasai, H. Kobayashi, Y. Tsuchido, T. Hashimoto, N. Kanzawa, and T. Hayashita; “*Staphylococcus aureus* Detection by Fluorescent Silica Nanoparticles Modified with Metal-Dipicolylamine Complexes”, *Chem. Lett.* (査読有), **45**, 749-751 (2016). DOI: 10.1246/cl.160261
 - 13) Y. Tsuchido, K. Aimu, T. Hashimoto, and T. Hayashita; “Preparation of Saccharide exchange membrane modified by phenylboronic acid azoprobe/polyamidoamine (PAMAM) dendrimer”, *J. Ion Exch.* (査読有), **25**, 146-150 (2014).
 - 14) Y. Tsuchido, Y. Sakai, K. Aimu, T. Hashimoto, K. Akiyoshi, and T. Hayashita; “Design of phenylboronic acid azoprobe/polyamidoamine dendrimer complexes as a supramolecular sensor for saccharide recognition in water”, *New J. Chem.* (査読有), **39**, 2620-2626 (2015). DOI: 10.1039/C4NJ01309C
 - 15) T. Hashimoto; “Development of Supramolecular and Metal-Complex Type Analytical Reagents Possessing Sugar Recognition Function”, *J. Ion Exch.* (査読有), **25**, 52-64 (2014). DOI: 10.5182/jaie.25.52
 - 16) H. Kobayashi, K. Katano, T. Hashimoto, and T. Hayashita; “Solvent Effect on Fluorescence Response of Hydroxycoumarin Bearing Dipicolylamine Binding Site to Metal Ions”, *Anal. Sci.* (査読有), **30**, 1045-1050 (2014). DOI:10.2116/analsci.30.1045
 - 17) H. Kano, D. Tanoue, H. Shimaoka, K. Katano, T. Hashimoto, H. Kunugita, S. Nanbu, T. Hayashita, and K. Ema; “Effects of Cyclodextrins on Intramolecular Photoinduced Electron Transfer in a Boronic Acid Fluorophore”, *Anal. Sci.* (査読有), **30**, 643-648 (2014). DOI: 10.2116/analsci.30.643
- 他 10 件

[学会発表](計 166 件)

- 1) T. Hayashita; “Design and Function of Novel Supramolecular Complex Sensors Based on Cyclodextrin Complexes and Self-assembling Systems”, *7th International Conference on Ion Exchange 2018 (ICIE2018)*(招待講演)(国際学会), Sep. 10-13, 2018; Yogyakarta, Indonesia.
- 2) M. Ikeno, R. Horiuchi, Y. Tsuchido, T. Hashimoto, T. Hayashita, “The Effect of Modification Ratio to Bacteria Detection Using Dendrimer/Phenylboronic Acid Complexes”, *7th International Conference on Ion Exchange 2018 (ICIE2018)*(国際学会), Sep. 10-13, 2018; Yogyakarta, Indonesia.
- 3) S. Fujiwara, T. Yamada, K. Fujita, T. Hashimoto, T. Hayashita, “Development of Dipicolylamine Probe Modified Cyclodextrin for ATP Sensing in Water”, *The 19th International Cyclodextrin Symposium (ICS 2018)*(国際学会), Apr. 27-30, 2018; Tokyo, Japan.
- 4) T. Hayashita; “Supramolecular Cyclodextrin Complex Sensors for Ion and Molecule Recognition in Water”, *11th International Symposium on Nanomedicine 2017*(招待講演)(国際学会), Dec. 13-15, 2017; Sendai, Japan.
- 5) K. Nonaka, M. Yamaguchi, M. Yasui, S. Fujiwara, T. Hashimoto, and T. Hayashita; “Guest-induced Supramolecular Chirality Based on Ditopic Azoprobe-Cyclodextrin Complexes in Water”, *5th European Conference on Cyclodextrins*(国際学会), Oct. 3-6, 2017; Lisbon, Portugal.
- 6) 相馬涼佳・鈴木崇人・藤原章司・橋本 剛・早下隆士; “リン酸誘導体認識機能を有するジピコリルアミ

- ン型プローブ/シクロデキストリン複合体ゲルの開発”, 第34回シクロデキストリンシンポジウム, 2017年8月31日～9月1日; 愛知県名古屋市.
- 7) T. Hayashita, “Design of Supramolecular Complex Sensors for Ion and Molecule Recognition in Water”, *The 8th Shanghai International Symposium on Analytical Chemistry* (招待講演) (国際学会), Oct. 10-12, 2016; Shanghai, China.
- 8) K. Sugita, Y. Mizuta, Y. Tsuchido, T. Hashimoto, T. Hayashita; “Selective Sugar Recognition by Fluorinated Boronic Acids Fluorophore/Cyclodextrin Complexes in Water”, *18th International Cyclodextrin Symposium 2016* (国際学会), May 18-21, 2016; Florida, USA.
- 9) 嶋岡浩明, 田之上大地, 杉田 巧, 南部伸孝, 橋本 剛, 早下隆土, 江馬一弘; “ボロン酸型蛍光プローブにおける電子移動反応の距離依存性”, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月22日; 東京都目黒区.
- 10) S. Nanbu; “Nonadiabatic ab initio MD simulations in solution”, *The Seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry* (招待講演) (国際学会), 2016年01月25～28日; Kaohsiung, Taiwan
- 11) T. Hayashita, K. Nonaka, M. Yasui, T. Hashimoto; “Guest-induced supramolecular chirality in ditopic azoprobe-cyclodextrin complexes in water”, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)* (招待講演) (国際学会), 2015年12月15～20日; Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii, USA)
- 12) 土戸優志・小林広幸・堀内良介・笠井祐那・岸弓乃・橋本剛・早下隆土; “ナノ粒子を用いた細菌検出システムの開発”, 第37回日本バイオマテリアル学会大会, 2015年11月9～10日; 京都府京都市.
- 13) T. Hayashita; “Study on Development of Supramolecular Complexes Possessing Ion Exchange Function Based on Molecular Recognition”, *6th International Conference of Ion Exchange* (招待講演) (国際学会), Nov. 9-12, 2014; Okinawa, Japan.
- 14) 橋本 剛・早下隆土; “ジピコリルアミノ型超分子複合体の設計とリン酸類認識機能評価”, 日本分析化学会第63年会(招待講演), 2014年9月17～19日; 広島県東広島市.
- 15) 早下隆土; “シクロデキストリンのナノ空間包接場を用いた超分子分析試薬の開発”, 第31回シクロデキストリンシンポジウム(招待講演), 2014年9月11～12日 島根県松江市.
- 16) D. Tanoue, H. Kanou, H. Shimaoka, H. Kobayashi, H. Kunugita, S. Nanbu, T. Hashimoto, T. Hayashita, K. Ema; “Solvent effect on photo-induced electron transfer in boronic acid fluorophore/cyclodextrin complexes”, *The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry* (国際学会), July 13-18, 2014; Bordeaux, France.

他 150 件

〔図書〕 なし(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 なし(計 0 件)

取得状況(計 1 件)

名称: 構造体ならびにこれを用いた細菌の捕集及び検出方法

発明者: 早下隆土、神沢信行、小林広幸 権利者: 学校法人上智学院 種類: 登録済

番号: 特許 62529333 (特開 2015-057956; 特願 2013-191926) 取得年: 2017 年 12 月 8 日

国内外の別: 国内

〔その他〕 ホームページ: <http://www.mls.sophia.ac.jp/~analysis/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 江馬 一弘 ローマ字氏名: **EMA Kazuhiro**

所属研究機関名: 上智大学 部局名: 理工学部 職名: 教授 研究者番号: **40194021**

研究分担者氏名: 南部 伸孝 ローマ字氏名: **NANBU Shinkou**

所属研究機関名: 上智大学 部局名: 理工学部 職名: 教授 研究者番号: **00249955**

研究分担者氏名: 遠藤 明 ローマ字氏名: **ENDO Akira**

所属研究機関名: 上智大学 部局名: 理工学部 職名: 准教授 研究者番号: **00119124**

研究分担者氏名: 橋本 剛 ローマ字氏名: **HASHIMOTO Takeshi**

所属研究機関名: 上智大学 部局名: 理工学部 職名: 准教授 研究者番号: **20333049**

(2) 研究協力者 特になし

以上

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。