

平成17年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

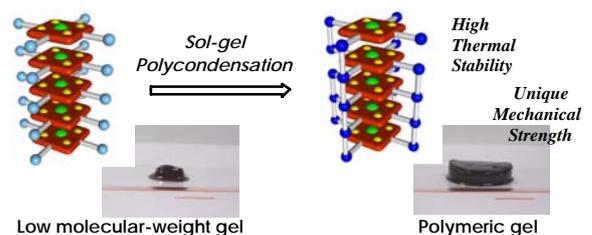
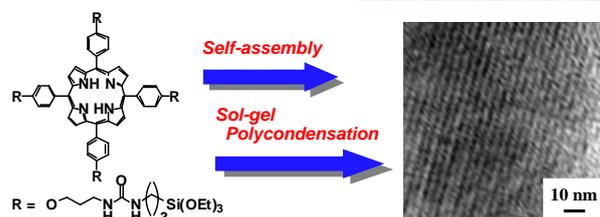
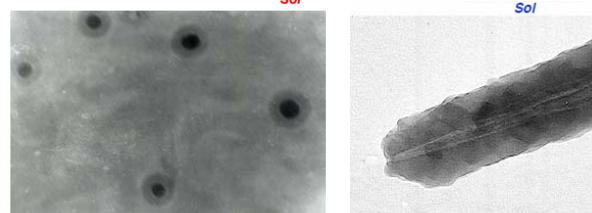
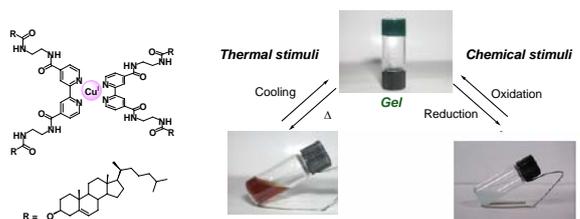
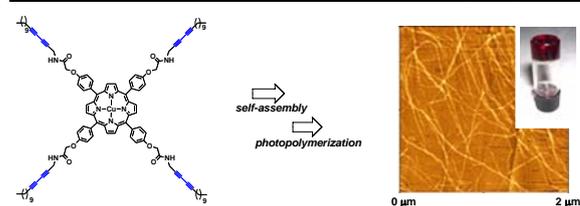
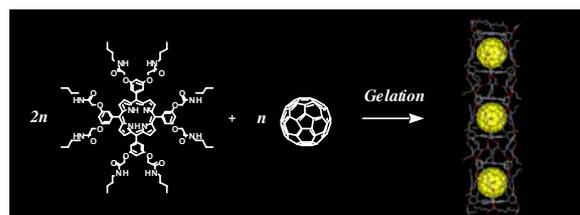
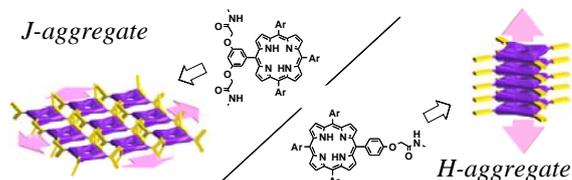
| | | | | | | | |
|--|----------------------|--|---|----------------------------------|--------|--------|--------|
| ふりがな（ローマ字） | | SHINKAI SEIJI | | | | | |
| ①研究代表者名氏 | | 新海 征治 | | ②所属研究機関・部局・職 九州大学・大学院工学研究院・教授 | | | |
| ③研究課題名 | 和文 | ゾル-ゲル転写システムを活用した機能性有機・無機複合物質群の創製 | | | | | |
| | 英文 | Creation of functional organic/inorganic materials utilizing sol-gel transcription systems | | | | | |
| ④研究経費 | | 平成15年度 | 平成16年度 | 平成17年度 | 平成18年度 | 平成19年度 | 総合計 |
| 17年度以降は内約額 金額単位：千円 | | 26,900 | 24,500 | 11,600 | 11,600 | 11,600 | 86,200 |
| ⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） | | | | | | | |
| 氏名 | 所属研究機関・部局・職 | 現在の専門 | 役割分担（研究実施計画に対する分担事項） | | | | |
| 新海 征治 | 九州大学・大学院工学研究院・教授 | 超分子化学 | TEM/SEMを用いた顕微鏡観察と統一的解釈に基づく研究の統括 X線構造解析並びに粉末X線回折による有機鋳型構造の評価 有機鋳型の分子設計並びに合成・物性評価 配位性金属を導入したゲル化剤の設計・ゾル-ゲル反応と機能評価 含色素有機鋳型の光学特性評価 | | | | |
| 佐田 和己 | 九州大学・大学院工学研究院・教授 | 結晶化学 | | | | | |
| 竹内 正之 | 九州大学・大学院工学研究院・教授 | 有機化学 | | | | | |
| 藤田 典史 | 九州大学・大学院工学研究院・教授 | 錯体化学 | | | | | |
| 新森 英之 | 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・講師 | 有機化学 | | | | | |
| ⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。） | | | | | | | |
| <p>我々は系統的なゲル化剤開発の一端としてコレステロール誘導体やシクロヘキサジアン誘導体を基体とした有機ゲル化剤の開発途上、ゾル-ゲル反応のモノマーに相当するテトラエトキシシラン(TEOS)をゲル化する化合物群が存在することを発見した【新海ら、<i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 116, 6664 (1994)】。</p> <p>有機ゲル化現象は、媒体中に発達した三次元ネットワーク超分子構造が生成することに起因する。従って、この発見は有機ゲル化剤の超分子構造を「鋳型」としてゾル-ゲル反応を行えば、生成するシリカ上に有機ゲル化剤の超分子構造の「記憶」が残ることを示唆していた。</p> <p>我々は、この示唆を有機物の形の多様性を無機物に転写するプロセスととらえ、中核的研究拠点育成プログラム(COE)、並びに萌芽研究において集中的な研究を進めた結果、ゲル組織が有するキラルヘリックス構造を精密に反映したシリカ構造体の構築に成功した。【(新海ら、<i>Chem. Commun.</i>, 1998, 1477)】。</p> <p>そこで本研究では、上述の一連の研究結果をさらに拡張して、無機物と有機物の簡便で自在なエピタキシャル結合ととらえ、ゾル-ゲル転写鋳型-シリカの複合体生成に着目して次元性の活用を試み、新しい有機-無機ナノ材料開発の設計指針を得る事を目的とする。具体的には、(1)一次元：導電性高分子もしくは導電性分子集合体の表面選択的なシリカ被覆による絶縁体被覆分子ワイヤーの構築(2)二次元：両親媒性化合物が界面・表面で自発的に形成するうみしま構造を鋳型とした基板上プリント配線の構築(3)三次元：らせん状シリカの不斉触媒としての活用を試みる。</p> <p>以上の概念提案は有機物の形・機能の多様性と無機物の高度な熱安定性を組み合わせる結果可能であるものであり、次元の多様性を付与することで多様な微細加工技術を開発する事を最終目標とする。</p> | | | | | | | |

⑦これまでの研究経過 (研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。)

本研究は、鑄型となる有機集合体のデザインと、機能性の相乗効果は無機物との複合化に求めることにより研究を遂行する 5 年計画の前半である初年度と次年度は、主に鑄型となる機能性有機集合体の開発を進めた。一部については無機物との複合化にも成功し、新概念の創出を達成した。

鑄型となる機能性有機集合体の開発: 有機・無機複合体作成に耐えうる安定な有機超構造体を与える場として、低分子ゲル設計に注目した。ポルフィリンは発達した π 平面を有し、その会合様式により J・H 会合体に分類される。特にその J 会合体は、非線形光学材料として有望である。水素結合様式をデザインしたポルフィリンを集積させ、J・H 会合体の集積様式をコントロールした。この分子設計指針は以後の研究展開に大きな影響を与えた。J-会合様式を示すポルフィリンは、[60]フラーレンと強く相互作用し、一次元状複合体を与えゲルとなった。また、H 会合体を示すポルフィリンを基体として、側差に重合性ジアセチレンを導入し、得られたゲルからは、基盤状において単分子幅で長さ数十 μm にも及ぶ繊維状組織体を与えた。光重合後は導電性を示すポリジアセチレンを生成した。興味深いことに、このゲルはチキソトロピー性を示す。ボールペンのインクなど同様の力学応答性を示す本ゲルを用いて、まさしくボールペンで字を書くように、ナノサイズで配線を施し回路を作製する技術へ利用することが可能である。刺激応答性を活用すると様々な機能性材料開発に展開が可能である。Redox 応答性や多様な色調を有する金属錯体を低分子ゲルに導入することにより、redox 応答性ゾルーゲル相転移を示すソフトマテリアルを創成した。これらの材料は適切な無機化合物と複合化すること新材料創成への展開が期待される。

有機・無機複合体への展開: 当初の研究計画に先んじて、一部の機能性有機集合体について、無機物との複合化に成功し、新概念の創出につながっている。フラーレンやカーボンナノチューブなどの炭素クラスターは、強い自己会合性のために簡便な複合化指針が求められていた。PVP がこれらカーボンクラスター表面と相互作用し、かつテトラエトキシシランを用いたゾルーゲル反応の中間体を強く吸着することを見いだした。導電性を有するカーボンナノチューブの被覆絶縁化ともいえる手法である。生体情報を司る DNA はナノ材料としての情報素子として注目されているが、材料展開には高度な安定性が必要であった。我々は、適切な脂質を用い、DNA をカチオン性に変換する技術を開発し、有機溶媒中でゾルーゲル反応を施すことで、シリカゲルに内包された DNA の創製に成功した。発達した π 系に由来する多彩な機能性を有するポルフィリンの J 会合性集積構造に対し、共有結合的に導入したトリアルコキシシリル基のゾルーゲル反応によりその固定化に成功した。光学的に透明なシロキサンを用いることで、非線形光学材料として有望である J 会合性ポルフィリンの、高度に安定な有機・無機複合材料を得ることに成功した。さらに、H 会合性ポルフィリン集積体のゾルーゲル反応により *erasticity* を有する有機・無機複合材料の開発に成功した。



⑧特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

鑄型となる機能性有機集合体の開発：

ナノ領域においては、構造や形状の僅かなばらつきが物性に大きな影響を与えるために、原子、分子で均一な構造を持つ材料の開発が極めて重要となる。そのためには、大きなものから削り出す（トップダウン）よりは、小さなものから組み上げる（ボトムアップ）ほうが有効な手段であることは想像に難くない。そのような観点から、近年低分子ゲルの研究が盛んに行われている。低分子ゲルとはゲル化剤と呼ばれる低分子化合物が、溶液中において一次元に自己集合して擬似的な高分子（超分子ファイバー）を形成し、さらにそれらが絡まり合うことで巨視的に溶媒を固めたものを指す。この過程で形成される超分子ファイバーを、ナノ材料として利用するアイデアに期待が寄せられている。

我々は、低分子ゲルを利用し、ナノサイズで均一な構造を持つ導電性高分子を得る手法を開発した。大きな π 共役平面を有するポルフィリン型ゲル化剤に、重合部位であるジアセチレンを導入した化合物は、いくつかの有機溶媒中で一次元状に自己集合し、透明性の高いゲルを形成する。このゲルに紫外光を照射すると、徐々にジアセチレンの重合反応が進行しポリジアセチレンが生成する。この反応は基板上においても同様に進行し、AFM測定により重合後の構造体を観察すると、ほぼ全ての繊維が、一分子幅の超分子ファイバー内に生成した均一な構造のポリジアセチレンであることが明らかとなった。

非常に興味深いことに、重合前のデカリンゲルは、高速攪拌などの力学的な刺激によりゲルを崩壊させゾル状態としても、静置すれば数秒でゲルが再生する性質を示す。このような性質は、“チキソトロピー (thixotropy)” と呼ばれるものであり、身近ではボールペンのインクや油性ペンキなどに応用されている。インクやペンキは通常ゲル状態であるが、力学的に加圧されるペン先やはけ先だけはゾル状態となりスムーズに描け、さらに、いったん描いた後は再びゲル状態に戻るために、滲みや液だれを起こすことがない。

我々の開発したゲルはチキソトロピー性を有するだけでなく、繊維に紫外光を照射することでそのまま導電性高分子として固定できるというユニークな特徴を持つ。このようなゲルと、最近飛躍的に進歩している、“Dip Pen Nanolithography”やインクジェットなどのナノパターンニング手法とを組み合わせれば、まさしくボールペンで字を書くように、ナノサイズで配線を施し回路を作製する技術へ利用することが可能である。

有機・無機複合体への展開：

有機化合物はお互いが自己組織的に集合することでナノメートルサイズの分子集合体を創製し、その集合形態に由来する特有の機能を発現する。しかし、有機分子を構成単位としている限りその構造や機能を半永久的に保存することはできない。一方、無機化合物には有機化合物の様な自己組織化能は無いが、一度形成された構造は分解されることなく半永久的に保持される。両化合物の長所をうまく利用した構造体が自然界に存在する。化石である。最近この化石化のプロセスを人工的に模倣できることが明らかとなってきた。カチオン性の分子集合体を鑄型にしてテトラエトキシシラン (TEOS) の重縮合反応を行うと鑄型に沿ってシリカゲルが生成し、鑄型の構造がシリカゲルに転写できるのである。人工あるいは天然の構造体の中で、最も魅力的なものはなんといっても DNA であろう。DNA は生命の設計図であり、生物学的にも最も重要な生体高分子であることは言うまでもない。また、最近では高密度情報素子や導電性材料などナノテク材料としても注目を集めている。我々は、DNA を有機溶媒中でカチオン性に変換する手法を開発し、DNA が内包されたシリカゲルの創製にはじめて成功した。DNA としてはスーパーコイルから環状へと形態変化することが知られているプラスミド DNA を用いた。これは得られるシリカゲルの形状から DNA が鑄型として作用することの確認が容易に行えるためである。

スーパーコイル型 DNA 複合体に TEOS を加えると、長さが約 1 マイクロメートルのロッド状のシリカゲルが得られた。このシリカゲルの形状は鑄型として用いた DNA のものとよく一致するうえ、DNA が単分散ポリマーであることを反映して長さもほぼ均一である。さらに、透過型電子顕微鏡 (TEM) によりシリカゲルの内部を観察すると、鑄型となった DNA がはっきり確認できた。この結果はシリカゲル内部でも DNA が天然構造を保持していることを示している。

スーパーコイル型 DNA は酵素による処理で容易に環状へと形態変化する。この DNA を鑄型とすると直径約 800 ナノメートルのリング状のシリカゲルが得られることもわかった。人工分子集合体を鑄型として用いる場合、異なる形態のシリカゲルを得るためにはその数だけ鑄型を用意する必要があり、緻密な分子設計と合成に多大なエネルギーを費やす必要があった。天然高分子が本来有する形態多様性を利用することにより、同一の鑄型から異なる構造のシリカゲルが容易に得られることが示された。

以上の結果は DNA がシリカゲルの鑄型となり、他の生体高分子と同様に化石化できることを初めて示した例である。DNA 固有の構造はシリカゲルに転写され、その構造は半永久的に保持されることになる。近い将来、構造だけでなく塩基配列つまり生命の情報を全て石に刻んで半永久的に保存することも可能となるかも知れない。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

"Quarter, Quinque, and Sexi Thiophene Organogelators: Structure, Thermochromism, and Heating-Free Sol-Gel Phase Control Triggered by Redox-Stimuli "

Shin-ichiro Kawano, Norifumi Fujita, Seiji Shinkai

Chem. Eur. J. accepted.

○"Sol-Gel Reaction of Porphyrin-Based Superstructures in the Organogel Phase: Creation of Mechanically Reinforced Porphyrin Hybrids "

Takahiro Kishida, Norifumi Fujita, Kazuki Sada, Seiji Shinkai

J. Am. Chem. Soc. accepted.

"Fluorescent Organogels as Templates for Sol-Gel Transcription toward Creation of Optical Nano-Fibers"

Kazunori Sugiyasu, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

J. Mater. Chem. 2005, in press.

○"A Stable Single Piece of Unimolecularly Pi-Stacked Porphyrin Aggregate in a Thixotropic Low Molecular-Weight Gel: A One-Dimensional Molecular Template for Polydiacetylene Wiring up to Several Tens of Micrometers in Length"

Michihiro Shirakawa, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 4164-4165.

"Formation of Novel [60]Fullerene Nanoclusters with the Controlled Size and Morphology with the Aid of Supramolecular Rod-Coil Diblock Copolymers "

Norifumi Fujita, Taketomo Yamashita, Masayoshi Asai, Seiji Shinkai

Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 1257-1261.

"TICT Induced Fluorescence Color Change Actualized in an Organogel System"

Yuya Iwashita, Kazunori Sugiyasu, Masato Ikeda, Norifumi Fujita, Seiji Shinkai

Chem. Lett. 2004, 33, 1124-1125.

"Immobilization of a Two-Dimensional Porphyrin Assembly by Sol-Gel Polycondensation in the Gel Phase"

Takanori Kishida, Norifumi Fujita, Kazuki Sada, Seiji Shinkai

Chem. Lett. 2004, 33, 1002-1003.

"Complementary Hydrogen-Bonding between Thymidine-Based Low Molecular-Weight Gelator and Polynucleotide in Organic Media"

Kazunori Sugiyasu, Munenori Numata, Norifumi Fujita, Sun Min Park, Young Ji Yun, Byeang Hyeon Kim, Seiji Shinkai

Chem. Commun. 2004, 1996-1997.

"A Coordination Gelator that Shows a Reversible Chromatic Change and Sol-Gel Phase Transition Behavior upon Oxidative / Reductive Stimuli"

Shin-ichiro Kawano, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 8592-8593.

"Sol-gel Transcription of Silica-Based Hybrid Nanostructures Using Poly(*N*-vinylpyrrolidone)-coated [60]Fullerene, Single-walled Carbon Nanotube and Block Copolymer Templates"

Norifumi Fujita, Masayoshi Asai, Taketomo Yamashita, and Seiji Shinkai

J. Mater. Chem. 2004, 14, 2106-2114.

"X-Ray Crystallographic Study of Alkylammonium Anthracene-9-Carboxylates as a Model for Fibrous Structure of Binary Anthracene Salt Gels"

Takahiro Tani, Kazuki Sada, Masatsugu Ayabe, Yuya Iwashita, Takanori Kishida, Michihiro Shirakawa, Norifumi Fujita, Seiji Shinkai

Collect. Czech. Chem. Commun. 2004, 69, 1292-1300.

"Visible Light Harvesting Organogels Composed of Cholesterol-Based Perylene Derivatives"

Kazunori Sugiyasu, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 1229-1233.

"Facile and Stable Dispersion of Carbon Nanotubes into a Hydrogel Composed of a Low Molecular-Weight Gelator Bearing a Tautomeric Dye Group"

Masayoshi Asai, Kazunori Sugiyasu, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

Chem. Lett. 2004, 33, 120-121.

"Sol-Gel Polycondensation of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) in Sugar-Based Porphyrin Organogels: Inorganic Conversion of Sugar-Directed Porphyrinic Fiber Library through Sol-Gel Transcription Processes"

Shin-ichiro Kawano, Shun-ichi Tamaru, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

Chem. Eur. J. **2004**, *10*, 343-351. (highlighted in frontispiece)

"Silica Gel Fabrication of [60]Fullerene Aggregates and Carbon Nanotubes Utilizing the Amphiphilic Nature of Poly(N-vinylpyrrolidone) as a 'Glue'"

Masayoshi Asai, Norifumi Fujita, Masahito Sano, and Seiji Shinkai

J. Mater. Chem. **2003**, *13*, 2145-2149.

"[60]Fullerene-Motivated Organogel Formation in a Porphyrin Derivative Bearing Programmed Hydrogen-Bonding Site"

Michihiro Shirakawa, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 9902-9903.

"Binary Organogelators which Show Light and Temperature Responsiveness"

Masatsugu Ayabe, Takanori Kishida, Norifumi Fujita, Kazuki Sada, and Seiji Shinkai

Org. Biomol. Chem. **2003**, *1*, 2744-2747.

"Unusual Emission Properties of a Triphenylene-Based Organogel System"

Masato Ikeda, Masayuki Takeuchi, and Seiji Shinkai

Chem. Commun. **2003**, 1354-1355.

"Novel Host-Guest Organogels as Stabilized by the Formation of Crown-ammonium Pseudo-Rotaxane Complexes"

Shin-ichiro Kawano, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

Chem. Commun. **2003**, 1352-1353.

"Hydrogen-Bond-Assisted Control of H versus J Aggregation Mode of Porphyrins Stacks in an Organogel System"

Michihiro Shirakawa, Shin-ichiro Kawano, Norifumi Fujita, Kazuki Sada, and Seiji Shinkai

J. Org. Chem. **2003**, *68*, 5037-5044.

"Proton-Sensitive Fluorescent Organogels"

Kazunori Sugiyasu, Norifumi Fujita, Masayuki Takeuchi, Sunao Yamada, and Seiji Shinkai

Org. Biomol. Chem. **2003**, *1*, 895-899. (selected as a cover picture).

"Gels as Templates for Nanotubes"

Jong Hwa JUNG and Seiji Shinkai

Top. Curr. Chem., **2004**, *248*, 223-260.

"Nano-Hybridization Technique between Inorganic and Organic Materials"

無機と有機のナノハイブリット技術 コンビナトリアル・テクノロジー, pp.21-27, 2004年8月

Seiji Shinkai and Norifumi FUJITA

新海征治, 藤田典史

"Inorganic" 'Combinatorial Chemistry Utilizing Sol-Gel Transcription of Gelatinous Organic Superstructures (Chapter 2.3)

Oliver GRONWALD and Seiji Shinkai Ed. By N. Ueyama, A. Harada in *Macromolecular Nanostructured Materials*, pp.101-107, Kodansya/Springer, Heidelberg, October, 2004

"Sol-Gel Transcription of Silica-Based Hybrid Nanostructures Using Poly(N-Vinylpyrrolidone)-Coated [60]Fullerene, Single-Walled Carbon Nanotube and Block Copolymer Templates"

Norifumi FUJITA, Masayoshi ASAI, Taketomo YAMASHITA and Seiji Shinkai

J. Mater. Chem., **2004**, *14*, 2106-2114.

"Sol-Gel Reaction Using DNA as a Template: An Attempt Toward Transcription of DNA into Inorganic Materials"

○Munenori NUMATA, Kazunori SUGIYASU, Teruaki HASEGAWA and Seiji Shinkai

Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, *43*, 3279-3283.

Masayoshi Asai, Norifumi Fujita, Masahito Sano, and Seiji Shinkai

J. Mater. Chem. **2003**, *13*, 2145-2149.

"[60]Fullerene-Motivated Organogel Formation in a Porphyrin Derivative Bearing Programmed Hydrogen-Bonding Site"

Michihiro Shirakawa, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 9902-9903.

"Binary Organogelators which Show Light and Temperature Responsiveness"

Masatsugu Ayabe, Takanori Kishida, Norifumi Fujita, Kazuki Sada, and Seiji Shinkai

Org. Biomol. Chem. **2003**, *1*, 2744-2747.

"Unusual Emission Properties of a Triphenylene-Based Organogel System"

Masato Ikeda, Masayuki Takeuchi, and Seiji Shinkai

Chem. Commun. **2003**, 1354-1355.

"Novel Host-Guest Organogels as Stabilized by the Formation of Crown-ammonium Pseudo-Rotaxane Complexes"

Shin-ichiro Kawano, Norifumi Fujita, and Seiji Shinkai

Chem. Commun. **2003**, 1352-1353.

"Hydrogen-Bond-Assisted Control of H versus J Aggregation Mode of Porphyrins Stacks in an Organogel System"

Michihiro Shirakawa, Shin-ichiro Kawano, Norifumi Fujita, Kazuki Sada, and Seiji Shinkai

J. Org. Chem. **2003**, *68*, 5037-5044.

学会発表

国内発表：日本化学会春季年会・高分子学会年次大会・高分子討論会・錯体討論会・構造有機化学討論会等にて30件

国際会議発表：International Symposium on Supramolecular Chemistry 等にて6件