

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

Creation of functional organic/inorganic materials utilizing sol-gel transcription systems

新海 征治 (SHINKAI, Seiji)

九州大学・大学院工学研究院・教授



研究の概要

有機集合体上での選択的なゾル-ゲル反応を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-ゲル転写鑄型-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した。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：分子集合体・ゾル-ゲル反応・ナノ材料・複合材料・自己集合

1. 研究開始当初の背景・動機

我々は系統的な有機ゲル化剤開発途上、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。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「鑄型」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。

2. 研究の目的

本研究では、ゾル-ゲル転写鑄型-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した。この研究提案は有機物の形・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した。

3. 研究の方法

新海研究代表と4名の研究分担者(佐田・竹内・藤田・新森)から研究組織が構成される。新海が研究を統括し、佐田が分子集合体の構造解析を担った。竹内は分子集合体の設計並びに光学評価・導電性評価(購入備品)を行い、藤田はゲル化剤の合成・分子集合・ゾル-ゲル反応を手がけた。その途上で赤外分光・紫外可視分光などの購入備品を活用した。

4. 研究の主な成果

本研究課題は、鑄型となる機能性有機超構造体の構築とその無機複合体の2段階に分けられる。

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。種々の芳香族系化合物を採り上げた。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。光学的・電子的性質に富む π 系化合物を核に用いる分子設計指針は、以後の研究展開に大きな影響を与えた。

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-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-ゲル反応により elasticity を有する有機・無機複合材料の開発に成功した。ナノ光ファイバーの作成に向けて、蛍光性色素が一次元状に集積した有機組織体の周囲をゾル-ゲル反応により複合化した有機・無機複合体を作成した。

分子集合体は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。この化石化のプロセスを人工的に模倣する方法が本研究課題の核となるゾル-ゲル転写法である。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 が鋳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 複合体にテトラエトキシシラン (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鋳型として用いた 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、鋳型となった 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 を鋳型とすると直径約 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。人工分子集合体を鋳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鋳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、同一の鋳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 がシリカゲルの鋳型となり、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。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

当初計画していた機能性有機ゲルへのゾル-ゲル転写については、基体となる有機ゲルの機能開発が予想以上の進度で展開した。計画通り、発達した π 系に着目した分子設計を施すことにより、吸収・蛍光特性を有するゲルのみならず、半導体性・導電性を有するナノ繊維の開発に成功した。その結果、複数の論文について雑誌の表紙掲載が認められ、インパクトのある論文として認知された。さらに、予定以上の成果として、生体分子へのゾル-ゲル転写の応用に成功した点が上げられる。生体分子は本質的に重要な情報を有するものが多い。ゾル-ゲル転写の化石化による、生体情報の固定化という新しい概念が提示出来た。この結果は国内のみならず、海外の研究紹介サイトでも採り上げられた。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

Organogels of 8-Quinolinol Metal(II) Chelate Derivatives Which Show the Electron- and Light-Emitting Properties Michihiro Shirakawa, Norifumi Fujita, Takahiro Tani, Kenji Kaneko, M Ojima, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, **Seiji Shinkai** *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4155-4166 (Cover Picture).

Sol-Gel Reaction of Porphyrin-Based Superstructures in the Organogel Phase: Creation of Mechanically Reinforced Porphyrin Hybrids **Takanori Kishida**, Norifumi Fujita, Kazuki Sada, **Seiji Shinkai** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7298-7299.

Fluorescent Organogels as Templates for Sol-Gel Transcription toward Creation of Optical Nano-Fibers" **Kazunori Sugiyasu**, Norifumi Fujita, **Seiji Shinkai** *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2747-2754 (inside cover picture).

Sol-Gel Reaction Using DNA as a Template: An Attempt Toward Transcription of DNA into Inorganic Materials **Munenori Numata**, **Kazunori Sugiyasu**, Teruaki Hasegawa, **Seiji Shinkai** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3279-3283.

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

ホームページ等

<http://www.cstm.kyushu-u.ac.jp/shinkai/>