

二国間交流事業 共同研究報告書

平成23年4月14日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 国立大学法人熊本大学・大学院自然科学研究科
職・氏名 教授・伊原 博隆

1. 事業名 相手国（アメリカ合衆国）との共同研究 振興会対応機関（NSF）

2. 研究課題名 不斉分子ゲルによるビルドアップナノ界面構築法の開拓

3. 全採用期間

平成21年4月1日 ～ 平成23年3月31日（2年0ヶ月）

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 5,000 千円

初年度経費 2,500 千円、 2年度経費 2,500 千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 500 千円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者

氏名 <small>(ふりがな)</small>	所属・職名	研究協力テーマ
伊原 博隆 鉢迫 博 佐川 尚 高藤 誠 澤田 剛 吉良 佳子 阿部 泰之 神徳 啓邦 野本 博之 宮本 皓史 岡崎 豊 東 奈央子 大石 祐大 斧 翔太 黒木 瑞恵 古西 政和 下田 俊二 松本 裕之 新郷 かおり	熊本大学・教授 崇城大学・准教授 京都大学・准教授 熊本大学・准教授 熊本大学・准教授 熊本大学・博士後期課程学生 熊本大学・博士後期課程学生 熊本大学・博士後期課程学生 熊本大学・博士後期課程学生 熊本大学・博士後期課程学生 熊本大学・博士前期課程学生 熊本大学・博士前期課程学生 熊本大学・博士前期課程学生 熊本大学・博士前期課程学生 熊本大学・博士前期課程学生 熊本大学・博士前期課程学生 熊本大学・博士前期課程学生	総括 有機素子のデザイン 階層構造化に関する評価 分子ゲルによる階層構造化 環状分子による超分子機能化 分子ゲルの合成と階層構造化 機能傾斜構造化 ドナー性分子ゲルの合成と評価 エレクトロスピンニング法による階層構造化 ドナー性分子ゲルによるエネルギー移動 有機ナノチューブの開発 分子ゲルの重合安定化 機能傾斜構造化 有機ナノチューブの重合 環状分子による超分子機能化 環状分子による超分子機能化 ドナー性分子ゲルの機能制御 有機無機複合化 グラフト重合による分子集積

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 ジョージタウン大学・教授・Richard G. Weiss

(3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

氏名	所属・職名（国名）	研究協力テーマ
○Richard G. Weiss	ジョージタウン大学・教授(米国)	分子ゲル、イオン液体
Ajay Mallia	ジョージタウン大学・博士研究員(米国)	ヒドロキシステアリン酸系分子ゲル
Shibu Abraham	ジョージタウン大学・博士研究員(米国)	光機能変換
Rodrigo Cristiano	ジョージタウン大学・博士研究員(米国)	バイオミネラルゼーション
Yu-Zhe Chen	ジョージタウン大学・博士研究員(米国)	分子ゲル
Kefeng Ma	ジョージタウン大学・大学院生(米国)	イオン液体
Tao Yu	ジョージタウン大学・大学院生(米国)	イオン液体
Lora Angelova	ジョージタウン大学・大学院生(米国)	刺激応答分子ゲル

6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

① 研究の目的・内容

本研究は、近年、ビルドアップ型ナノテクノロジーのためのナノツールとして期待されている分子ゲルシステムを進展させ、有機薄膜太陽電池や有機EL等などの有機エレクトロニクスに応用可能な超階層構造を構築するための手法の確立を目指した。

相手国研究グループの代表者である米国の Weiss 教授は、コレステロール誘導体により分子ゲルの概念を開拓（1987年）した第一人者である。分子ゲルが従来の高分子ゲルと決定的に異なる点は、低分子が集合することによって生成する微細な繊維会合体が絡み合っただけでゲル状態を形成する点にあり、そのため、見かけ上ゲル状態にない低濃度（溶液状態）においても、ナノサイズの分子配向体が分散している。

一方申請者らは、Weiss らの分子ゲルとは別に、ペプチド誘導脂質がナノチューブやらせん状会合体を形成することを世界に先駆けて報告しており（1984年）、これらが集合して溶液のゲル化を引き起こすことを確認してきた。このペプチド誘導脂質の利点の一つは、コレステロール誘導体とは異なり、容易に分子構造を変形できる（分子デザインの自由度が高い）点にあり、そのため様々な会合形態や超機能の創出が可能となっている。

本研究は、申請者らおよび Weiss らがそれぞれ独自に蓄積してきた知識、技術、経験を共有し、（1）分子ゲル化剤とナノ超構造形態のチューニング、ならびに（2）単分散ナノ微粒子との複合ゲル化を活用した超階層構造の構築法の確立、さらには（3）有機薄膜太陽電池のための有機エレクトロニクス素子の開発を研究目標に掲げたものである。

② 成果等の概要

（1）分子ゲル化剤とナノ超構造形態のライブラリ化

ω -アミノ基あるいはピリジル基を有する L-グルタミン酸誘導体を合成し、ナノ超構造体形成能を探索した。その結果、温度を主要な外部要因として、ナノチューブ状、ヘリックス状、繊維状の会合形態をほぼ任意に作製できることを確認した。さらに、重合性モノマーのドーピングを行い、会合形態に及ぼす効果をモノマーの化学構造と添加量の視点から詳細に検討することにより、光ラジカル重合によって、ナノ超構造体の安定化やナノ構造化ポリマーの作製に成功した。代表的な研究成果は下記の論文で発表済み。

A. “Amphiphilic molecular gels from omega-aminoalkylated L-glutamic acid derivatives with unique chiroptical property”, published in *Amino Acids*: Y. Kira, Y. Okazaki, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara

B. “Incorporation and template polymerization of styrene in single-walled bilayer membrane nanotubes”, accepted for publication in *Chemistry Letters*: H. Jintoku, Y. Okazaki, S. Ono, M. Takafuji, H. Ihara

以上に加え、新たに官能基としてポルフィリンやチオフェンを含む5種類の分子集積ツールを作製し、水中および非水溶液中での会合挙動および分子配向状態を調査した。代表的な研究成果は下記の論文で発表済み。

C. “Versatile chiroptics of peptide-induced assemblies of metalloporphyrins”, published in *Org. Biomol. Chem.*, Vol.8, pp.1344-1350, 2010: H. Jintoku, T. Sagawa, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara

（2）単分散ナノ微粒子との複合ゲル化

シリカナノ微粒子にシランカップラーを用いて重合性基を導入し、各種モノマー中での懸濁重合を実施した。その結果、界面上にシリカ微粒子が精密に配列させて固定化できることを確認した。今後は、上記で開発した各種のペプチド脂質存在下での複合重合を実施する予定である。代表的な研究成果は下記の論文で発表中である。

- D.** “Facile and versatile method for preparing core-shell microspheres with controlled surface roughness based on silica particles-monolayer” submitted to *Materials Chemistry and Physics*: A. Uchimura, S. Kubota, S. Yamada, T. Wakiya, T. Shirosaki, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara

(3) 有機エレクトロニクス素子の開発と高次構造化

ポルフィリンをドナー成分とする分子ゲル化剤を用いて、*J*型配向により一次元ナノ構造体を形成させ、これにアクセプター成分としてピリジル化フラーレンを添加して二連続相分離型ドナー・アクセプター構造体の構築を実現した。電子移動効率は、低分子集合系では世界最高値を示した。同様に、チオフェンをドナー成分とするゲル化剤を用いて、ピレンをアクセプター成分とするゲル化剤との複合システムを調査した。ゲル化剤のアルキル鎖部分を調節することにより、エネルギー移動の高効率化が達成できることを明らかにした。代表的な研究成果は下記の論文で発表済み。

- E.** “Highly efficient and switchable electron-transfer system realized by peptide-assisted J-type assembly of porphyrin” published in *Chemical Communications*: H. Jintoku, T. Sagawa, K. Miyamoto, M. Takafuji, H. Ihara
- F.** “Controlled aggregation-induced emission enhancement and quenching of low-molecular-weight thiophene derivatives” published in *Tetrahedron Letters*: K. Miyamoto, T. Sawada, H. Jintoku, M. Takafuji, T. Sagawa, H. Ihara