

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19350113  
 研究課題名（和文）分子ゲルネットワークをテンプレートとするナノメッシュの創製と機能化

研究課題名（英文） Functionalization of Organic Nanomesh Materials Templated by Molecular Gel Network

研究代表者  
 高藤 誠 （ TAKAFUJI MAKOTO ）  
 熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
 研究者番号：50332086

研究成果の概要（和文）：自己組織性分子から形成される繊維状会合体（分子ゲル）が一次元方向に成長し、相互に融合することでネットワーク構造を形成する。分子ゲルが形成するネットワークは、分子間相互作用による一次元的な配向会合体により形成されており、いわゆる高分子ゲルとは異なる興味深い構造や機能を発現する。本研究では、水中や有機溶媒中で分子ゲルを形成するグルタミド脂質を用い、分子ゲルネットワークをテンプレートとするナノメッシュの作製および分子センサーや分子認識素子、光電変換デバイスへの応用を目指した分子ゲル界面の機能化に関する基礎的研究を行った。

研究成果の概要（英文）：Self-assembled molecular gels have been recognized as promising materials for bottom-up nanofabrication tools in various fields. The glutamide-derived lipids formed molecular gel in both of aqueous and organic solutions. Their chiroptical properties and morphological features can be controlled by the chemical modifications of the lipid molecules. The lipid molecules with various functional groups such as ionic and chromic groups were newly synthesized and the molecular gels from those lipids were characterized by spectroscopic measurements and microscopic observations. To increase the physical property of molecular gels, polymerization method and polymer composite method were applied. Furthermore, their morphological features and highly-oriented structures were used as templates to create functional materials and devices for various applications such as molecular sensor, optical device and solar cell.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2008年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2009年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：自己組織化，多孔質，有機・無機ハイブリッド，分子会合体，コンポジット

## 1. 研究開始当初の背景

自己集合性キラル分子が水中や有機溶媒中で繊維状の配向会合体を形成することが知られている。繊維状会合体は、高分子溶液と同様に溶媒の粘度を増大させ、会合体どうしが融合することでゲル化を誘起する。ゲル化のメカニズムはいわゆる高分子ゲルとは異なるが、直径が数ナノから数 10 ナノの繊維状分子集合体(分子ゲル)は、低分子化合物の配向に基づく特異的な機能を示すことから注目されている。分子ゲルは低分子化合物の分子間相互作用により形成されているため、分子の配向構造は外部環境に著しく影響を受ける。このことはセンサーなどの分子認識素子としての応用の可能性を示唆するが、一方で物理的強度が劣るためその応用範囲を限定することになる。これまで、分子ゲルを鋳型としたサブミクロンサイズの無機およびポリマーからなる繊維状構造物や多孔質材料の作製について報告がなされている。また、自己集合性の分子ゲルは、機能性部位の一次元的な配列、キラル配向構造の形成など特異的な分子配向構造を形成するとともに、光学活性の増幅や光学異性体の分子認識など、配向構造に基づく機能の増幅が報告されている。

自己集合性分子ゲルの分野で、日本は先導的に研究が進められており、会合体の形態制御などの基礎的研究からナノ材料作製のための分子ツールとしての応用研究まで幅広い研究が展開されている

## 2. 研究の目的

我々は、グルタミド誘導脂質が水および有機溶媒中で繊維状会合体(分子ゲル)を形成することを報告してきた。特に有機溶媒中では、分子ゲルどうしが互いに絡まり合い、融合することでネットワーク構造を形成する。ネットワーク会合体は、溶媒の流動性を低下させ、結果としてゲルを形成する。高分子ゲルと比較した場合、低分子化合物が分子間相互作用により分子集合体を形成することで得られるゲルであるため、物理的強度は著しく弱いが、熱可逆的ゾル-ゲル転移や分子配向に基づく機能増幅を示すなど、分子ゲル特有の機能を示す。

本研究では、グルタミド誘導脂質から形成される繊維状ネットワークの構造、機能の安定化および分子ゲルの界面機能化について検討し、機能性界面を有するナノネットワーク空間を創製するとともにセンサーや分子認識素子への応用に向けた基礎的研究を行なった。

具体的には、下記の内容について検討した。

- (1) グルタミド誘導脂質から形成される分子ゲルネットワーク構造およびカイロオプティカル特性の評価
- (2) 分子ゲル/ポリマーからのハイブリッドフィルムの作製と光機能のチューニング
- (3) グルタミド誘導脂質へのアルコキシシリル基の導入と縮合によるネットワーク構

## 造・機能の固定化

- (4) 分子ゲル中を利用したインプリント重合によるポリマーナノファイバーの作製
- (5) 光機能性部位の導入と分子ゲル形成による機能増幅に関する評価

## 3. 研究の方法

グルタミド誘導脂質は既報にしたがって合成するとともに、重合性のアルコキシシリル基の導入、光機能性を有するピレン、ポルフィリン、フラーレンなどの官能基を導入した。分子ゲルネットワーク中の脂質分子の配向構造について、紫外可視(UV-vis)スペクトル、円偏光二色性(CD)スペクトル、ケイ光スペクトルを用いた分光測定により評価した。また、会合形態に関して、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)による微細構造観察により評価した。また、分子ゲルの熱に対する安定性や機能変化を、示差走査熱量分析(DSC)および光ファイバー分光システムにより評価した。

## 4. 研究成果

グルタミド誘導脂質は、2本の長鎖アルキル基および機能性部位をグルタミン酸にアミド結合を介して導入することで得られる。アミド結合は、キラル炭素を取り巻くように配置されており、これらが分子間で水素結合を形成することにより、一次元的な分子会合体(分子ゲル)を形成するとともに、特異的な分子配向に基づいたネットワーク構造や光学機能の増幅が誘起される。Fig. 1には、本研究で合成したイオン性(*Gln-COOH*, *Gln-NH<sub>2</sub>*, *Gln-Py*)、重合性(*Gln-Si*)、光機能性(*Gln-Pyr*, *Gln-TPP*)部位を導入したグルタミド誘導脂質の一例を示した。

以下、研究項目ごとに結果の概要を記す。

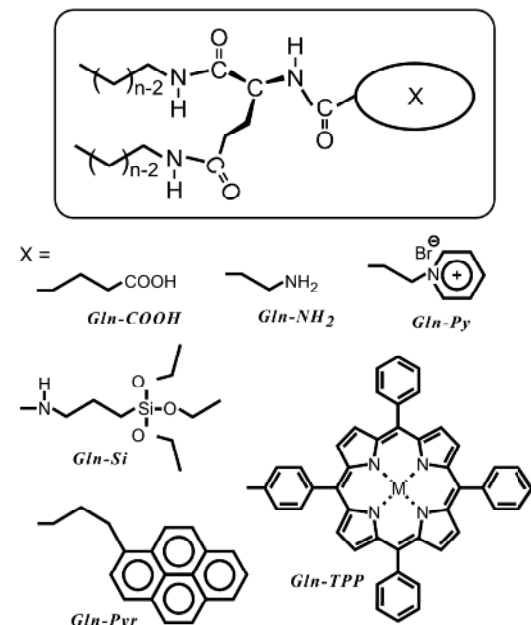


Fig. 1 Chemical structures of the glutamide-derived lipids with various head groups.

(1) グルタミン誘導脂質から形成される分子ゲルネットワーク構造およびカイロオプティカル特性の評価

両親媒性のグルタミン誘導脂質である *Gln-NH<sub>2</sub>* および *Gln-Py* を用いて、種々の溶媒中における会合構造およびカイロオプティカル特性について評価した。その結果、*Gln-NH<sub>2</sub>* および *Gln-Py* はいずれも水中および有機溶媒中で繊維状分子ゲルを形成することが明らかとなった。CD スペクトル測定の結果、*Gln-NH<sub>2</sub>* は水中で S-chiral、シクロヘキサン中で R-chiral な CD シグナルが観察され、高温ではいずれのシグナルも消失することが確認された。また、イオン性部位とコンプレックスを形成するゲスト分子を添加した場合、ゲスト分子の吸収帯に CD スペクトルが誘起される現象が観察された。

(2) 分子ゲル/ポリマーからのハイブリッドフィルムの作製と光機能のチューニング

ポリマーを混在させた状態で、分子ゲルネットワークを形成させ、ガラス基板上にキャストすることで、分子ゲル/ポリマーハイブリッドフィルムを作製することができる。*Gln-COOH* が形成する分子ゲルにゲスト分子としてカチオン性色素を加えると、色素のカイラル配向が誘起され、強い CD シグナルやエキサイマー発光が観察される。ポリメチルメタクリレートを混合し、基板上にキャストすると色素色の透明フィルムが得られる。フィルム内で分子ゲルのネットワーク構造は維持されており、その CD シグナルやエキサイマー発光 (Fig. 2(A)) も維持されることが確認された。ゲスト色素を選択することで CD シグナルのチューニングも可能である。

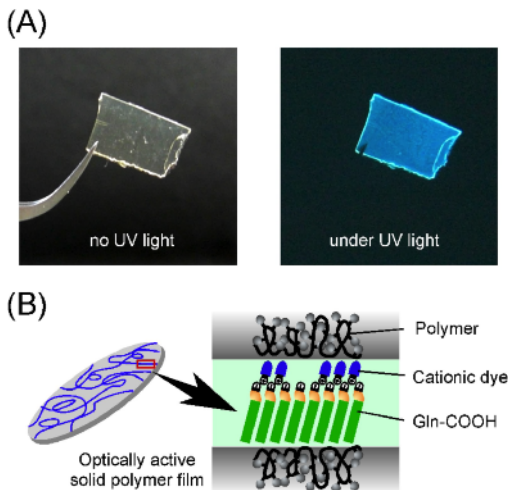


Fig. 2 (A) Photos and (B) schematic image of the molecular-gel-dye complex/polymer composite film.

(3) グルタミン誘導脂質へのアルコキシシリル基の導入と縮合によるネットワーク構造・機能の固定化

トリエトキシシリル基を導入したグルタミン誘導

脂質 *Gln-Si* は、種々の有機溶媒中で分子ゲルネットワークを形成し、縮合反応によるポリマー化により、マクロゲルの熱安定性および機械的強度が向上することが確認された。Si-NMR の結果、エトキシシリル基は重合あるいは架橋構造を形成していることが明らかとなった。TEM 観察の結果、重合後も繊維状ネットワーク構造 (Fig. 3(A)) が維持されることが確認された。また、CD スペクトルの結果 (Fig. 3(B)) から、重合前のキラル分子配向構造が重合後も維持されることが確認された。凍結乾燥により溶媒を除去した後、分子ゲルを焼成することで、SiO<sub>2</sub> を主成分とするナノメッシュの作製に成功した。ナノメッシュは、比表面積が 2,000cm<sup>2</sup>/g と著しく大きく、また表面はシラノール基で覆われていることが確認された。シラノール基を利用することで、ナノメッシュ界面のさらなる機能化が可能である。多孔質であるが、物理的に非常に弱いため、メッシュ構造を補強するための検討が必要である。

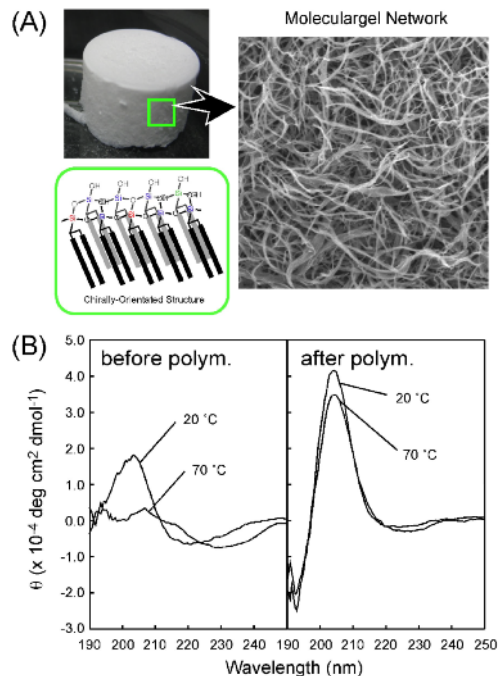


Fig. 3 (A) Photo and SEM image, and (B) CD spectra of nanomesh structure formed from *Gln-Si*.

(4) 分子ゲル中を利用したインプリント重合によるポリマーナノファイバーの作製

*Gln-Py* は、水中でチューブ状会合体を形成する。この分子ゲルにスチレンなどの疎水性の重合性モノマーを添加すると、分子ゲルの疎水場 (アルキル鎖部分) にモノマーが溶解し、これにより、チューブ構造が安定化し、著しくアスペクト比の高いチューブ状会合体 (Fig. 4(b) (直径 20nm, 長さ数 mm)) が形成されることが明らかとなった。照射により、チューブ内のモノマーを重合した後、*Gln-Py* をエタノールで洗浄し除去することで、ポリマーを取り出すことに成功した。得られたポリマーは、厚さが 1nm 程度のチューブ状であると推定され、の洗浄による分子ゲル

の除去を繰り返した結果, ナノサイズ (20nm 程度) のチューブ状ポリマー (Fig. 4(d)) を得ることに成功した。

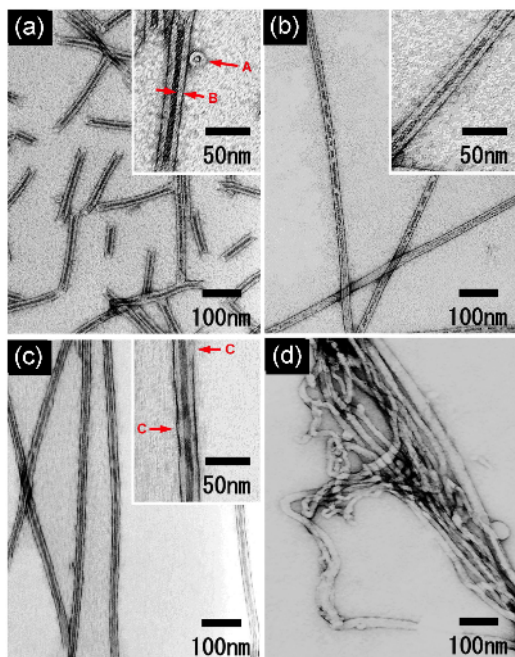


Fig. 4 TEM images of (a, b, c) nanotubular aggregates of *Gln-Py* and (d) imprinted polystyrene fibrils. (a) without styrene, (b) with styrene before polymerization, (c) with styrene after polymerization.

#### (5) 光機能性部位の導入と分子ゲル形成による機能増幅に関する評価

光電変換デバイスなどへの応用を目的とし, ゲルタミド誘導脂質にポルフィリン, フラーレン, チオフェン, 共役系部位を導入した種々のゲルタミド誘導脂質を合成した。共役系部位を導入した分子ゲルとフラーレン誘導体とのコンプレックスを形成させることで, 高い光電変換効率を示す複合体を得ることに成功した。また, Zn-ポルフィリンを導入した分子ゲルでは, 配位子とな

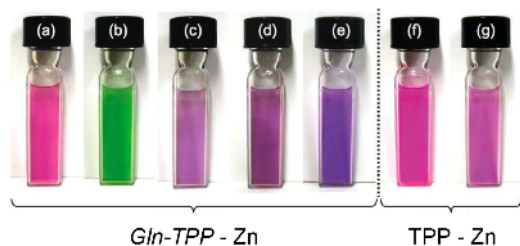


Fig. 5 Library of colour changes of the porphyrin derivatives (0.5 mM) in cyclohexane at 20 °C. (a) *Gln-TPP-Zn*, (b) *Gln-TPP-Zn* with pyridine (10 equiv.), (c) *Gln-TPP-Zn* with pyridine (2000 equiv.), (d) *Gln-TPP-Zn* in chloroform, (e) *Gln-TPP-Zn* with pyridine (10 equiv.) in chloroform, (f) *TPP-Zn*, and (g) *TPP-Zn* with pyridine (10 equiv.).

り得るゲスト分子を加えることで, 色の変化を伴う配向構造の変化を示し, ゲスト分子のわずかな化学構造の違いを検出できることから, 分子センサー素子として利用できる可能性が示唆された。Fig. 5 には, ピリジン誘導体の添加により *Gln-TPP* 分子ゲルの色が変わる様子を示している。

本研究では, 分子ゲルネットワークをテンプレートとしたナノメッシュ構造体の作製およびその界面機能化に関する基礎的な研究を行ってきた。今後, 分子ゲルシステムを利用した分子センサー, 光電変換素子などの機能性デバイス開発への応用が期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計10件)

P. Xue, R. Lu, L. Zhao, D. Xu, X. Zhang, K. Li, Z. Song, X. Yang, M. Takafuji, H. Ihara. Hybrid self-assembly of p-gelator and fullerene derivative with photoinduced electron transfer for photocurrent generation. *Langmuir*, Vol.26, pp.6669-6675, 2010. (査読あり)

H. Jintoku, T. Sagawa, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara.

Versatile chiroptics of peptide-induced assemblies of metalloporphyrins.

*Organic & Biomolecular Chemistry*, Vol.8, pp.1344-1350, 2010. (査読あり)

Y. Kira, Y. Okazaki, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara.

Amphiphilic molecular gels from omega-aminoalkylated L-glutamic acid derivatives with unique chiroptical property.

*Amino Acids*, available online (DOI 10.1007/s00726-010-0480-z). (査読あり)

M. Takafuji, Y. Kira, A. Ishiordori, H. Hachisako, T. Sawada, H. Ihara.

Enclosure of secondary chirality based on highly-oriented lipid aggregates into polymer sheet by photo-induced polymerization of polymerizable monomer gels.

*Macromolecular Symposia*, Vol. 291, pp. 330-336, 2010. (査読あり)

M. Takafuji, N. Azuma, K. Miyamoto, S. Maeda, H. Ihara.

Polycondensation and stabilization of chirally-ordered molecular organogels derived from alkoxy-silyl group-containing L-glutamide lipid.

*Langmuir*, Vol.25, pp. 8428-8433, 2009. (査読あり)

P. Xue, R. Lu, X. Yang, L. Zhao, D. Xu, Y.



Liu, H. Zhang, H. Nomoto, M. Takafuji, H. Ihara. Self-Assembly of a Chiral Lipid Gelator Controlled by Solvent and Speed of Gelation.

*Chemistry - A European Journal*, Vol. 15, pp. 9824-9835, 2009. (査読あり)

H. Jintoku, T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara. Chirally self-assembled porphyrin nanowires assisted by L-glutamide-derived lipid for excitation energy transfer.

*Organic & Biomolecular Chemistry*, Vol.7, pp.2430-2434, 2009. (査読あり)

P. Xue, H. Nomoto, N. Ueki, M. Takafuji, H. Ihara.

Reversible and hierarchical composite gels with CdSe nanocrystals.

*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.8, pp.314-320, 2008. (査読あり)

M. Takafuji, Y. Kira, H. Tsuji, S. Sawada, H. Hachisako, H. Ihara.

Optical active polymer film tuned by chirally self-assembled molecular organogel.

*Tetrahedron*, Vol.63, pp.7489-7494, 2007. (査読あり)

P. Xue, R. Lu, G. Chen, Y. Zhang, H. Nomoto, M. Takafuji, H. Ihara.

Functional organogel based on salicylideneaniline derivative with enhanced fluorescence emission and photochromism.

*Chemistry - A European Journal*, Vol.13, pp.8231-3289, 2007. (査読あり)

[学会発表] (計48件)

H. Jintoku, T. Sagawa, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara.

Peptide-functionalized zinc porphyrin assembly with multi-responsiveness based on selective axial coordination.

ACS Spring 2010 National Meeting & Exposition, The Moscone Center (San Francisco), 2010.3.22.

K. Miyamoto, H. Jintoku, T. Sagawa, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara.

Design of high-conjugate nanostructure from self-assembled molecular gel with L-glutamide-functionalized thiophene derivatives.

ACS Spring 2010 National Meeting & Exposition, The Moscone Center (San Francisco), 2010.3.22.

H. Jintoku, T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara. Self-assembled porphyrin-fullerene complex for energy transfer.

11th Pacific Polymer Conference, Cairns Convention Centre (Cairns), Australia,

2009.12.7.

N. Azuma, K. Miyamoto, M. Takafuji, H. Ihara.

Stabilization of nano-fibrous network structures constructed from chirally-oriented lipid aggregates.

11th Pacific Polymer Conference, Cairns Convention Centre (Cairns), Australia, 2009.12.7.

Y. Okazaki, Y. Kira, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara.

Nano-fabrication by polymerization in chiral molecular gel system.

The 1st FAPS Polymer Congress, Nagoya Congress Center (Nagoya), 2009.10.21.

吉良佳子, 岡崎 豊, 澤田 剛, 高藤 誠, 伊原博隆.

グルタミド分子ゲルにおけるナノ構造と不斉構造

高分子討論会, 熊本大学(熊本), 2009.9.16.

岡崎 豊, 吉良佳子, 澤田 剛, 高藤 誠, 伊原博隆.

不斉ナノ繊維会合体中での重合と有機ナノ構造形成への応用

高分子討論会, 熊本大学(熊本), 2009.9.16.

東奈央子, 宮本皓史, 前田 哲, 高藤 誠, 伊原博隆.

シロキサネットワーク形成によるキラル配向性分子ゲルの安定化

高分子討論会, 熊本大学(熊本), 2009.9.16.

M. Takafuji, Y. Kira, H. Tsuji, H. Hachisako, H. Ihara.

Enclosure of chirally-oriented achiral dye induced by self-assembled lipid aggregates into polymer matrix.

IUPAC 45th General Assembly & IUPAC 42nd Congress, The Scottish Exhibition and Conference Centre (Glasgow), UK, 2009.8.7.

東奈央子, 高藤 誠, 澤田 剛, 伊原博隆. シリル化グルタミド脂質からのキラル分子ゲルの形成と重合

第46回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場(北九州), 2009.7.11.

Y. Kira, M. Takafuji, H. Hachisako, H. Ihara. Versatility of  $\alpha$ -Ala-L-Gln-derivatives for creation of chiral nano-superstructures.

IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), Nagoya Congress Center (Nagoya), 2008.12.9.

K. Miyamoto, M. Takafuji, T. Sawada, H. Ihara.

Tunability of secondary chirality in L-glutamide-derived molecular organogel

system.

30th Australasian Polymer Symposium (30APS), Melbourne, Australia, 2008.12.1.

H. Jintoku, N. Watanabe, T. Sawada, M. Takafuji, T. Sagawa, H. Ihara.

Induction of chiral assembly by axial coordination on L-glutamide-assisted porphyrin.

30th Australasian Polymer Symposium (30APS), The Sebel Albert Park Hotel Melbourne (Melbourne), Australia, 2008.12.1.

M. Takafuji, M. Czaun, S. Maeda, T. Sawada, H. Hachisako, H. Ihara.

Polycondensation of Self-assembled network structure from glutamide-derived lipid with alkoxyethyl group.

Polymer Network Group Conference 2008, Lordos Beach Hotel (Larnaka), Cyprus, 2008.6.23.

宮本皓史, 高藤 誠, 澤田 剛, 伊原博隆.

グルタミド脂質超構造体を利用したピレンエキサイマーの形成制御

第57回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜(横浜), 2008.5.28.

M. Takafuji, S. Maeda, H. Hachisako, H. Ihara.

Silica fabrication using self-assembled molecular gels from silyl L-glutamide lipids.

91st Canadian Chemistry Conference and Exhibition (CSC 2008), Shaw Conference Centre (Edmonton), Canada, 2008.5.25.

Y. Kira, M. Takafuji, T. Sawada, H. Ihara.

Formation of nano-tubular aggregates in fullerene-induced molecular gels from L-glutamide derivative in organic media.

10th Pacific Polymer Conference (PPC 10), Kobe Convention Center (Kobe), 2007.12.5.

前田 哲, 高藤 誠, 伊原博隆.

シリル化グルタミド脂質による分子ゲルの形成と重合

日本化学会西日本大会, 岡山大学(岡山), 2007.11.10.

H. Ihara, M. Takafuji, T. Sagawa.

Chirally self-assembled nanofibrillar aggregates from glutamide-derived lipids.

2007 International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials, Shanghai, China, 2007.10.16

高藤 誠.

配向性キラル分子からの有機ナノファイバーの形成と機能化

第18回繊維学会西部支部セミナー, 熊本大学(熊本), 2007.9.25.

他28件(合計48件)

(図書)(計1件)

T. Sagawa, M. Takafuji, H. Ihara.

Chirally self-assembled nanofibrils and their applications."

*Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies and Organized Films*, American Scientific Publishers, Vol. 2, Chapter 2, pp.36-65, 2009.

(その他)

ホームページ等

<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/wildcats/takafuji/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高藤 誠 (TAKAFUJI MAKOTO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 50332086

(2) 研究分担者

伊原 博隆 (IHARA HIROTAKA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号: 10151648

澤田 剛 (SAWADA TSUYOSHI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 90240902