

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20685010

研究課題名（和文）

分子認識性低分子ゲル

研究課題名（英文）

Low Molecular-Weight Gels Having Molecular Recognition Properties

研究代表者

藤田 典史 (FUJITA NORIFUMI)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：10346819

研究成果の概要（和文）：ゲル相においてゲル化剤に含まれるアントラセン部位の光二量化が、溶液反応とは異なる head-to-head 生成物を選択的に与えることを発見し、ゲル相で分子が精密に配列していることが示唆された。一方、ナフタレンジイミドを基体とする低分子ゲル化剤は、極低濃度でチクソトロピー性を示すことから、透過型電子顕微鏡により、力学的な刺激によるゲル化剤分子の解離とその会合過程を直接観察することに成功し、低分子ゲルのチクソトロピー過程を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We found that anthracene part in the designed organogelator underwent photodimerization by UV-light to give head-to-head selectivity in the dimer product in the gel phase. This observation implies that molecules nicely align for the selective reaction in the gel phase. On the other hand, naphthalenediimide-based gelator shows thixotropy in highly diluted condition. Therefore, TEM observation revealed the thixotropic process that gelator molecules disassemble by shaking and assemble with time.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,400,000	4,620,000	20,020,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
年度			
年度			
総計	19,800,000	5,430,000	25,230,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：低分子ゲル 自己集合 分子認識 チクソトロピー

1. 研究開始当初の背景

これまでに、多彩な電子的・光学的性質を有する π 系化合物に着目して、種々の機能性低分子ゲルを開発した。とりわけ、ナフタレンジイミドを基体とした低分子ゲル化剤による精密比色認識現象を見出した (N. Fujita et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1592)。すなわち、一次元ゲル繊維は位置異性体を精密に認識可能な、結晶に類似した静的な環境であると言える。従って、低分子ゲル繊維を

一次元状の擬結晶と見なすと、この一次元マトリクス内は、適切な分子設計により、様々な分子を精密に認識するホストとなりうる。

2. 研究の目的

上記の成果に端緒を得た“低分子ゲル内における分子認識系”を開拓し、溶液・結晶中での現象を凌駕する分子認識化学を展開することを目的とした。

3. 研究の方法

低分子ゲル内の分子配向がどのようになっ

ているかを確認するための最も良い方法の一つが、化学反応により分子間の配向を固定してしまい、その選択性より元々の分子配向を見積もるものである。一方、極低濃度でチクソトロピー性を示す低分子ゲル化剤を見出した。このことにより、実時間で透過型電子顕微鏡による観察が可能となった。これまで低分子ゲルのチクソトロピー過程の機構は不明であったため、本研究により明らかにすることができる。

4. 研究成果

研究初年度には、ゲル内における分子認識挙動の解明を進める途上、ゲル内での分子認識現象に基づくアントラセンの選択的な光2量化反応を発見した。長鎖アルキル基とアミノ基を含む没食子酸誘導体（ゲル化駆動部位）と2-アントラセンカルボン酸を相互作用させると、カルボン酸とアミンの相互作用により2元系ゲル化剤が生成する。ゲル内において紫外光を照射すると、ゲル繊維内における9-アントラセンの配向を反映した光2量化体が生成した。溶液中における参照実験からは、9-アントラセンが head-head もしくは head-tail 型で2量化した混合物が得られたが、ゲル中で行った反応からは head-head 型の2量化体のみが選択的に生成した。低分子ゲル内における精密分子認識系が発現した結果、選択的な光2量化反応が進行したと考えられる。その途上、本系のさらなる展開の一端として、アミノ酸ゲル化剤を用いた不斉光二量化反応と、配位結合性ゲル合成した配位結合性ゲル化剤を用いて有機-無機複合体の合成を進めていたところ、有機系（二相系）での複合体生成、即ち、目的の複合体生成を強く示唆する興味深い知見を発見した。

もう一方の性質である、ゲルの動的な側面に着目した。これまでに低分子ゲルのチクソトロピー現象はほとんど報告されておらず、そのメカニズムについてはまだ解明されていなかった。その大きな理由の一つは、ゲル崩壊後の溶液状態からゲル状態へのリカバリ時間が数秒と、非常に速い為であった。本研究の端緒となったナフタレンジイミドを基体とした低分子ゲル化剤は、非常に低濃度でもチクソトロピー現象を現す。そのため、ゲル崩壊後のゲル状態へのリカバリ時間が数時間～数日に及ぶ。この点に着目し、ゲル崩壊後の溶液状態からゲルが再生するまでの経時変化を、透過型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、ゲル崩壊は、ゲル繊維が力学的刺激による分子解離に基づくものであり、その後分子が集積してゲル繊維が再生することにより、ゲル状態が再度現れることを見出した。分子集合体としてのゲル繊維の動的な性質の一端を見出した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計7件）

①Pritam Mukhopadhyay, Norifumi Fujita, Akihiko Takada, Takanori Kishida, Michihiro Shirakawa, and Seiji Shinkai *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6338-6342.

②Arnab Dawn, Norifumi Fujita, Shuichi Haraguchi, Kazuki Sada and Seiji Shinkai *Chem. Commun.* **2009**, 2100-2102.

〔学会発表〕（計3件）

①Norifumi Fujita
The 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2010年7月4日～9日 Nara

②Norifumi Fujita
Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures 2009年8月3日～9日 Sapporo

③藤田典史
第39回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 2008年11月8日 名古屋

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
http://macro.chem.t.u-tokyo.ac.jp/AIDA_LABORATORY/TOP.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者
藤田典史 (FUJITA NORIFUMI)

研究者番号：10346819

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：