

# 相田ナノ空間プロジェクトの研究成果

## 目次

1. ナノ構築グループ	2
1-1. 光エネルギーを化学エネルギーに変換するためのデンドリマーナノ空間	
1-2. 光を捕集するためのデンドリマーナノ空間	
1-3. 新しいナノ材料を構築するためのデンドリマーナノ空間	
1-4. デンドリマーナノ空間における化学反応の立体制御	
1-5. デンドリマーナノ空間におけるゾル/ゲル転移の制御	
1-6. デンドリマーナノ空間における磁性状態制御	
1-7. デンドリマーナノ空間におけるキラリティーの認識・制御	
2. ナノリアクターグループ	10
2-1. 人工ペプチドバンドル構造	
2-2. ラセンフォールディングにより誘起される分子内歪みを利用した ペプチド-遷移金属環状錯体の超分子環拡大重合	
2-3. 多関節分子によるラセンの転写。 オリゴフェロセンとオリゴプロリンからなる異種多重ラセン	
3. ナノ光・エレクトロニクスグループ	19
3-1. カーボンナノチューブとイオン性液体からなる新素材	
3-2. 超分子グラファイトナノチューブの構築	
3-3. メソポーラスシリカ複合体に基づくナノマテリアルの構築	

# 1. ナノ構築グループ

## 1-1. 光エネルギーを化学エネルギーに変換するためのデンドリマーナノ空間

### 研究成果の概要

共役ポリマーを内包したロッド状の水溶性デンドリマー分子ワイヤーを設計・合成し、その機能を検討した。各ユニットが協同作用して光誘起電子移動反応を促進し、破格に高効率な光増感剤として働き、太陽光をエネルギー源として13%の量子収率で水を還元して水素を発生させることを世界に先駆けて見出し(図1)、次の点を明らかにした。

- 1) 大きなデンドリマー組織は分子ワイヤーを立体的に孤立させ、光励起状態の失活を抑制する。
- 2) 表面電荷がアクセプターを捕捉し、電子移動可能な距離に立体的に隔離されたドナー・アクセプターのアレーを構築する。
- 3) デンドリマー組織で包み込むと、中心部に位置するワイヤー主鎖による励起子の移動距離がより長くなる。
- 4) 大きなデンドリマー組織に包み込まれた分子ワイヤーは長い共役系を有し高い量子収率で発光する。

サイズの大きなデンドリマー組織を用いて、分子の長さが揃い、立体的に孤立した分子ワイヤーの合成にも成功した。最も長い分子ワイヤーは約147ナノメートルで、主鎖中に192個のフェニル基、256個の3重結合を有している。

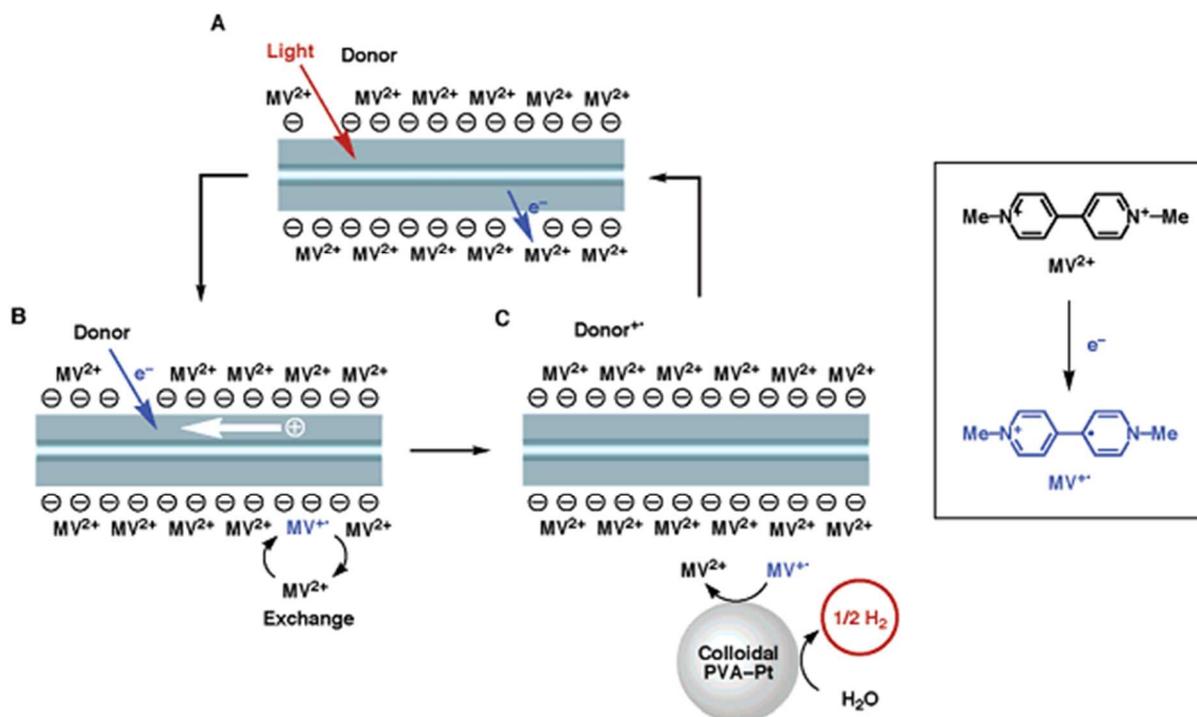


図1

## 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 太陽光を利用した水からの水素の製造。
- 2) 長さの揃った分子ワイヤーは分子エレクトロニクスやフォトニクス分野での新たな展開が期待される。

## 特許出願

- 1) 水溶性 dendritic 分子ワイヤーおよびその合成方法。  
江東林、相田卓三：特開 2005-232293(2005.09.02), 特願 2004-47225(2004.02.19).
- 2) 水溶性 dendritic 分子ワイヤーを用いた水の光分解触媒および水素の製造方法。  
江東林、相田卓三：特開 2005-246188(2005.09.15), 特願 2004-58529(2004.03.04).
- 3) dendritic 分子ワイヤー、その合成方法およびそれよりなる蛍光剤。  
江東林、李維実、相田卓三：特開 2005-255699(2005.09.22), 特願 2004-64930(2004.03.09).

## 報告書等

- 1) Photosensitized Hydrogen Evolution from Water Using Conjugated Polymers Wrapped in Dendrimeric Electrolytes. Dong-Lin Jiang, Cheol-Kyu Choi, Kayoko Honda, Wei-Shi Li, Tetsuo Yuzawa, and Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 12084-12089.
- 2) Photoluminescence Properties of Discrete Conjugated Wires Wrapped within Dendritic Envelopes: "Dendrimer Effects" on  $\pi$ -Electronic Conjugation. Wei-Shi Li, Dong-Lin Jiang, and Takuzo Aida, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 2943-2947.

研究者名：江東林、李維実、相田卓三

## 1-2. 光を捕集するためのデンドリマーナノ空間

### 研究成果の概要

光合成細菌や植物などが持つ車輪状光捕集アンテナ系に匹敵する巨大な球状マルチポルフィリンアレイを人工系で作ることに成功し、周囲に配置した29個の亜鉛ポルフィリンユニットが可視光を捕捉して中央部に組み込んだフリーベースポルフィリンユニットにおよそ70%の励起エネルギーを運ぶ事を見出した。球状のモルフォロジーが捕集エネルギーの高速運搬を促進する。また、中心部のエネルギートラップを取り除き、デンドリマー組織の一層に多数の亜鉛ポルフィリンユニットを導入した新規なデンドリマーポルフィリン車輪を合成し、捕集エネルギーが車輪の中で量子ビートとして振る舞い高速移動することを明らかにした。エネルギー移動の量子制御にも繋がり、量子光学・量子情報プロセス等の量子計算の実現に大きな一歩を記した。さらに、上述のデンドリマーの外表面に電子アクセプターとしてフラレン誘導体を導入し、自己組織化により多数の電子ドナー・アクセプター対を有するデンドリマーアレイを構築した。

### 成果展開可能なシーズ、用途等

可視光を捕集するアンテナ系の構築は太陽エネルギーの有効利用や、分子デバイスへなどへの応用に繋がる。

### 特許出願

- 1) 車輪状マルチポルフィリンデンドリマー化合物. 李維実、江東林、砂有紀、相田卓三：  
特開 2006-69915(2006.03.16), 特願 2004-252042(2004.08.31).

### 報告書等

- 1) A Large Dendritic Multiporphyrin Array as a Mimic of Bacterial Light-Harvesting Antenna Complexes: Molecular Design of an Efficient Energy Funnel for Visible Photons. Myung-Seok Choi, Takuzo Aida, Tomoko Yamazaki, and Iwao Yamazaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 3194-3198.
- 2) Dendritic Multiporphyrin Arrays as Novel Light-Harvesting Antennae. Myung-Seok Choi, Takuzo Aida, Tomoko Yamazaki, and Iwao Yamazaki, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 2667-2678.
- 3) Morphology-Dependent Luminescence Properties of Poly(benzyl ether) Dendrimers. Shun-ichi Kimata, Dong-Lin Jiang, and Takuzo Aida, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2003, 41, 3524-3530.

研究者名：江東林、李維実、崔明錫、相田卓三

### 1-3. 新しいナノ材料を構築するためのデンドリマーナノ空間

- 1) 両親媒性ポルフィリンフラーレンが種々の溶媒中で水素結合により 2 量体化し、van der Waals 相互作用により自己組織化して、軸比の非常に高い、電子ドナー・アクセプターを持ち合わせた有機ナノチューブを形成することを見出し、詳しい検討から色素からアクセプターへの長距離光誘起電子移動が起きていることを明らかにした。親水性部位のサイズやポルフィリンフラーレン結合のパターンを変えることでチューブの壁構造やチューブの直径がチューニング可能である。炭素ナノチューブにはない新しい光機能が秘められている。
- 2) マルチポルフィリンフラーレンデンドロンを合成し、7 個の亜鉛ポルフィリンユニットが光捕集アンテナとして機能するだけでなく、電子移動によって生じたカチオンラジカルをホッピングし、デンドリマーの外側へ高速移動させることができるユニークな電荷分離系であることを見出した。生成したカチオンラジカルは瞬時にフラーレンアニオンラジカルから遠く離れていくため、逆電子移動反応を抑制することができ、長寿命の電荷分離状態が実現する。

### 成果展開可能なシーズ、用途等

電子ドナーと電子アクセプターの立体的な配置を制御したナノチューブ・ベシクルは光導電性や太陽電池への展開という観点から非常に魅力的なナノ材料である。

### 特許出願

- 1) 両親媒性ポルフィリンフラーレン 2 量体及びその自己組織化により形成されるナノチューブ構造体. R. Charvet、江東林、砂有紀、相田卓三：特開 2006-56838(2006.03.02), 特願 2004-241670(2004.08.20).

### 報告書等

- 1) Fullerene-Terminated Dendritic Multiporphyrin Arrays: "Dendrimer Effects" on Photoinduced Charge Separation. Myung-Seok Choi, Takuzo Aida, Hongxia Luo, Yasuyuki Araki, and Osamu Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003, 42, 4060-4063.
- 2) Self-assembly of a  $\pi$ -Electronic Amphiphile Consisting of a Zinc Porphyrin-Fullerene Dyad: Formation of Micro-vesicles with a High Stability, Richard Charvet, Dong-Lin Jiang, and Takuzo Aida, *Chem. Commun.* 2004, 2664-2665.

研究者名：江東林、Richard Charvet、崔明錫、砂有紀、相田卓三

#### 1-4. デンドリマーナノ空間における化学反応の立体制御

酵素のような高い選択性と高い活性を持ち合わせた触媒系の構築は有機合成反応分野において重要なチャレンジの一つである。デンドリマーの三次元構造を用い、嵩高いデンドリマー組織の中に高活性なコバルトポルフィリンを導入し、人工助酵素 B<sub>12</sub> としての機能を検討した。その結果、大きなデンドリマー組織を有する錯体は活性中心であるコバルトポルフィリンを立体的に孤立させるため、副反応を抑制することができ、選択かつ効率的にラジカル反応を触媒することを見いだした。

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

酵素系類似の高活性、高選択性の触媒系として期待できる。

#### 特許出願

なし

#### 報告書等

- 1) Steric Control of Organic Transformation by a Dendrimer Cage: Organocobalt Dendrimer Porphyrins as Novel Coenzyme B<sub>12</sub> Mimics. Makoto Uyemura and Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11392-11403.
- 2) Characteristics of Organic Transformation in a Confined Dendritic Environment: Studies on AIBN-initiated Reaction of Dendrimer Cobalt(II) Porphyrins with Alkynes. Makoto Uyemura and Takuzo Aida, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 3492-3500.

研究者名：植山 真、相田 卓三

## 1-5. デンドリマーナノ空間におけるゾル/ゲル転移の制御

11 族遷移金属間相互作用からなるピラゾールデンドリマーのカラム状集積体が、ゾル/ゲル転移にシンクロナイズして発光色を変化させるソフト発光体材料として機能することを見いだした。

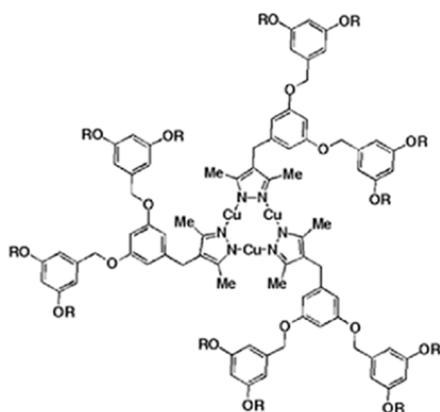


図1.分子構造



図2.発光性カラム状ナノ集積体



図3.紫外光下でのみ印刷情報が読み取れる。  
(上)室内光 (下)紫外光

## 成果展開可能なシーズ、用途等

紫外光の下でのみ情報を読み取ることができる書き換え可能な個人情報保護用 Security Paper。

## 特許出願

- 1) 温度依存的集合形態を有するデンドリマー及びそれから成る発光体. 相田卓三、岸村顕広、榎本正：特開 2003-292494(2003.10.15), 特願 2002-98235(2002.04.01).

## 報告書等

- 1) Rewritable Phosphorescent Paper by the Control of Competing Kinetic and Thermodynamic Self-Assembling Events. Akihiro Kishimura, Takashi Yamashita, Kentaro Yamaguchi, and Takuzo Aida, Nature Mater. 2005, 4, 546-549.

研究者名：相田 卓三

## 1-6. デンドリマーナノ空間における磁性状態制御

長鎖アルキル鎖を有する一連のトリアゾールを用いて鉄(II)集積型金属錯体を設計し、配位子の相転移により中心の鉄(II)錯体のスピン状態の制御が可能であることを見出した。既に様々な形式のスピンクロスオーバー現象が報告されているが、その多くは直接金属イオンを熱的に励起し、スピン状態を変えるものであった。まず組織化した配位子の相転移を熱的に促し、スピンクロスオーバーを誘起させた例はこれまでに報告されていない。

さらに、カラムナー液晶相を示すデンドリマー組織をトリアゾールに導入し、分子の配向が制御可能なスピンクロスオーバー高分子鉄錯体を合成した。デンドリマー組織がスタックし、これまでに困難であった「集積型金属錯体の配列制御」を可能にするとともに、集積金属錯体鎖のオリエンテーションが長距離に渡って維持されることを見出した。

### 成果展開可能なシーズ、用途等

このような制御されたスピンクロスオーバー錯体を基板に乗せて、全ての鉄原子を垂直方向に並べることができる。各カラムが独立しているため、鎖間の相互作用が著しく抑制され、ナノ空間に隔離した一本の磁性分子鎖ならではのスピン状態とその転移が観察可能であり、ナノ空間における光・電子・磁気の相互作用の解明に繋がる。

### 特許出願

- 1) 新規な相転移型スピンクロスオーバートリアゾール鉄錯体. 江東林、藤ヶ谷剛彦、相田卓三：特開 2005-187413(2005.07.14), 特願 2003-431830(2003.12.26).
- 2) トリアゾール錯体からなる機能性有機ゲル. 江東林、藤ヶ谷剛彦、相田卓三：特願 2005-55321(2005.03.01).

### 報告書等

- 1) Switching of Spin States Triggered by Phase Transition: Spin Crossover Properties of Self-Assembled Iron(II) Complexes with Alkyl-Tethered Triazole Ligands. Tsuyohiko Fujigaya, Dong-Lin Jiang, and Takuzo Aida, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14690-14691.
- 2) Spin-Crossover Dendrimers: Generation Number-Dependent Cooperativity for Thermal Transition. Tsuyohiko Fujigaya, Dong-Lin Jiang, and Takuzo Aida, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 5484-5489.

研究者名：江東林、藤ヶ谷剛彦、相田卓三

### 1-7. デンドリマーナノ空間におけるキラリティーの認識・制御

スピニングの回転方向を超分子キラリティーとして記憶するデンドリマーポルフィリン薄膜および不斉物質の絶対配置を高感度でセンシングするマルチポルフィリンデンドリマーを開拓した。

#### 特許出願

- 1) キラルセンサーおよびキラルセンシング方法. 江東林、李維実、砂有紀、相田卓三：特願 2005-60283(2005.03.03).

#### 報告書他

- 1) Macroscopic Spinning Chirality Memorized in Spin-Coated Films of Spatially Designed Dendritic Zinc PorphyrinJ-Aggregates. Tatsuya Yamaguchi, Tatsumi Kimura, Hiro Matsuda, and Takuzo Aida, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 6350-6355.
- 2) Cooperativity in Chiroptical Sensing with Dendritic Zinc Porphyrins. Wei-Shi Li, Dong-Lin Jiang, Yuki Suna, and Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7700-7702.

研究者名：江東林、李維実、山口達也、砂有紀、相田卓三

## 2. ナノリアクターグループ

### 2-1. 人工ペプチドバンドル構造

#### 2-1-1. ラセン分子の動的ラセンとのハーモナイズによる立体情報の不斉光学的読み出し

生物学的に重要なペプチドバンドルを構造モチーフとして、新規環状ホスト分子を設計した。この環状ホスト分子は2ユニットの亜鉛ポルフィリンによって連結された  $\alpha$ -アミノイソブタン酸 (Aib) の9量体からなる動的ペプチドラセンの2量体である (図1)。亜鉛ポルフィリンの間にピリジン末端を有するヘリカルペプチドを配位させて包接錯体を形成させると、その CD スペクトルにおいて亜鉛ポルフィリンの Soret band に強い励起子分裂型 Cotton 効果が観測される。また、この CD シグナルの符号は、ゲストペプチドの巻き方向によって反転することが確認された。この現象は、一方巻きのヘリカルペプチドがホスト分子と錯体を形成することにより、3本のヘリカルペプチドが整列した人工ペプチドバンドルとなり、バンドル内でホスト分子の動的ラセンがゲストペプチドを認識して巻き方向を調和 (ハーモナイズ) させることでラセン情報が伝達され、結果として連動する2つのポルフィリンユニットが不斉にねじれ、そのねじれが分光学的に読み出されたものと結論づけられる (図2)。これはラセン同士の不斉認識であり、動的ラセンのハーモナイズにより、ゲストペプチドの巻き方向を読み取ることができた。

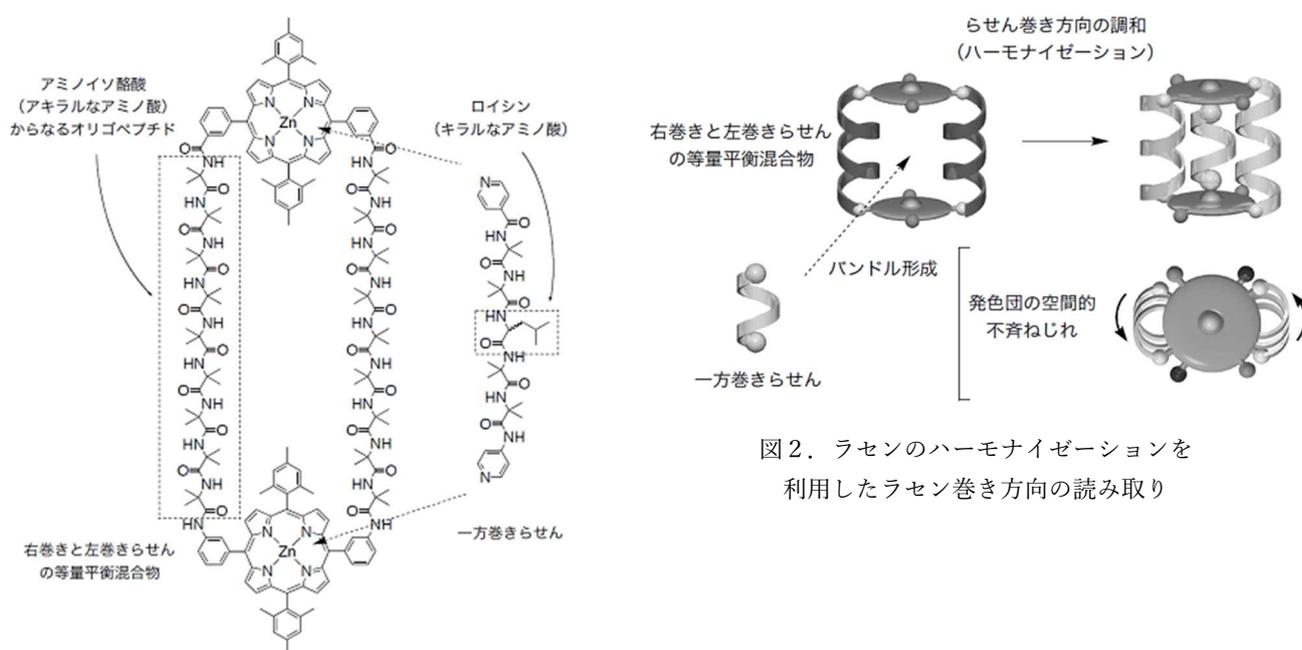


図1. ラセンナノ空間を有するホスト分子とゲスト分子の化学構造

図2. ラセンのハーモナイゼーションを利用したラセン巻き方向の読み取り

### 成果展開可能なシーズ、用途等

このナノ空間は、ゲストとして加えたオリゴペプチドを空間内に取り込み、鎖間の相互作用によりゲストのラセンの向きを読みとり、信号を発信し、かつ記憶することができる。

### 特許出願

- 1) 大環状化合物. 尾池秀章、郭言明、佐伯直子、相田卓三：特願 2004-372757(2004.12.27).

### 報告書等

- 1) Chiroptical Transcription of Helical Information through Supramolecular Harmonization with Dynamic Helices. Yang-Ming Guo, Hideaki Oike, and Takuzo Aida, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 716-717.

研究者名：尾池 秀章、郭 言明、佐伯 直子、相田 卓三

## 2-1-2. 人工ペプチドバンドル形成におけるラセン間の立体化学的相互作用を利用した ヘリカルオリゴペプチドの光学分割

上記2-1-1の知見を基に不斉源を予めペプチド部分に導入したホスト分子を設計・合成し、ゲスト分子のラセン構造に基づく超分子的光学分割手法の開拓を行った。新たに合成したホスト分子は一方巻きのラセンペプチドを持ち、ラセン構造に基づく不斉空間を有している。この不斉空間へのゲスト分子の包接は、ゲスト分子のラセン方向により大きく影響を受ける。ラセミ体のゲスト分子（右巻きと左巻きの等量混合物）にホスト分子を加えると立体選択的な包接（バンドリング）が起こり、また得られた人工ペプチドバンドルは容易に単離され、ラセン分子の超分子的光学分割が可能になることが明らかとなった（図3）。ラセン構造を持たないキラルゲ

スト分子では選択性は発現されず、この不斉選択的バンドリングは、ラセン構造を持つゲスト分子に特異的であり、ナノ空間の特徴が引き出されたものと考えられる。

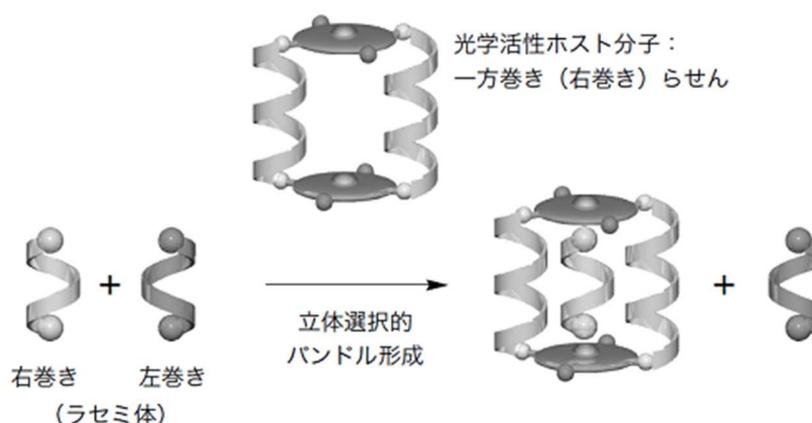


図3. ラセンナノ空間によるラセン分子の光学分割

### 成果展開可能なシーズ、用途等

ヘリカルオリゴペプチドの光学分割

#### 特許出願

- 1) らせん分子バンドル形成による光学活性体分離法. 尾池秀章、郭言明、佐伯直子、相田卓三：特願 2004-372738 (2004.12.27).

#### 報告書等

- 1) One-Pot Optical Resolution of Oligopeptide Helices through Artificial Peptide Bundling. Yang-Ming Guo, Hideaki Oike, and Takuzo Aida, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 4915-4918.

研究者名：尾池 秀章、郭 言明、佐伯 直子、相田 卓三

### 2-1-3. ラセンのハーモナイゼーションを利用したサドル形ポルフィリンの遠隔不斉制御

ラセン認識による超分子的な不斉伝達により、サドル形ポルフィリンのキラルコンフィグレーションの制御に成功した。人工ペプチドバンドルを形成するホスト分子として2本の動的ラセンを通常のポルフィリンとサドル形ポルフィリンで連結した大環状化合物を用い、超分子的伝達による不斉の遠隔制御を行った。サドル形ポルフィリンは、全置換型のポルフィリンで、置換基の立体反発によりサドル形のコンフィグレーションをとるため、キラリティーが発生する。(図4)。

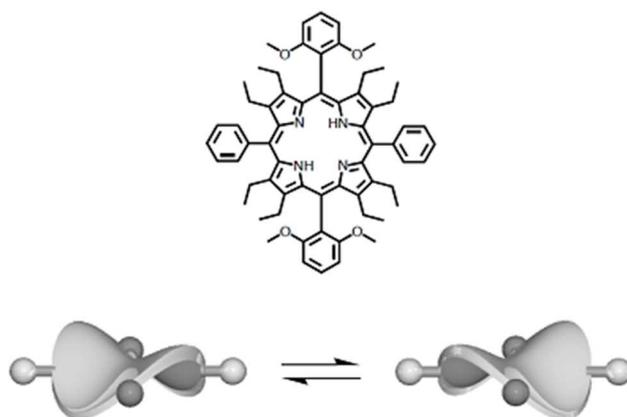


図4. サドル形ポルフィリンとそのキラルコンフィグレーション

このホスト分子に、片末端にカルボキシル基を持ち他方にピリジル基を持つ、一方巻きラセンオリゴペプチドをゲスト分子として加えると、選択的にホスト分子に取り込まれ、人工ペプチドバンドルを形成して、サドル形ポルフィリンのコンフィグレーションが一方のエナントマーに固定されることがCD測定の結果、明らかとなった(図5)。

ホスト分子のポルフィリンが、平面型とサドル形の2種類となっているため、ゲスト分子の結合する方向を制御することができ、平行型的人工ペプチドバンドルとアンチ平行型的人工ペプチドバンドルを設計することができる。人工ペプチドバンドル形成によるハーモナイゼーションはアンチ平行型でのみ起こり、平行型人工ペプチドバンドルでは起こらない。

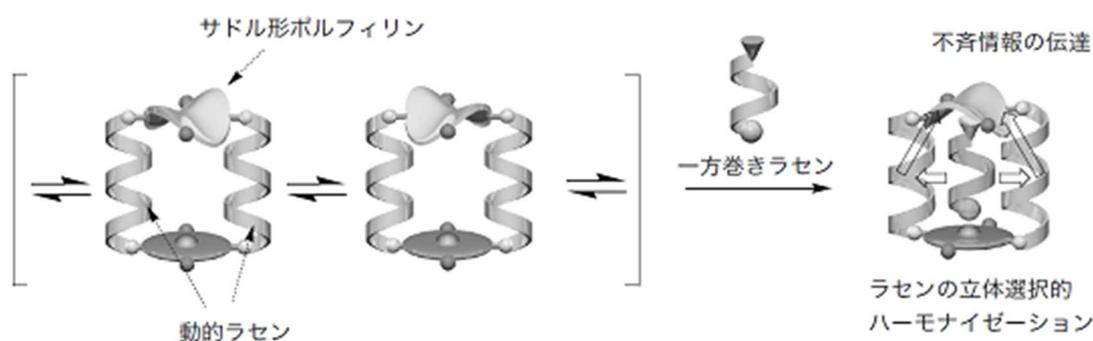


図5. ラセンの立体選択的ハーモナイゼーションによる不斉の遠隔制御

### 成果展開可能なシーズ、用途等

以上の結果は、非常に精密な不斉情報伝達系が合成分子によって達成できることを示している。

**特許出願**

なし

**報告書等**

- 1) Chiral Recognition through Peptide Bundling on Host-Guest Complexation. to be submitted

研究者名：尾池 秀章、郭 言明、相田 卓三

## 2-2. ラセンフォールディングにより誘起される分子内歪みを利用した

### ペプチド-遷移金属環状錯体の超分子環拡大重合

ラセンフォールディングにより分子内歪みを誘起することで進行する超分子反応を設計した。配位結合部位としてピリジル基を2カ所導入したオリゴペプチドを合成し、2価のパラジウムイオンと混合して得られるペプチド-パラジウム環状2量体を、ラセンフォールディングを起こす条件で放置すると20量体以上の高分子量体を生成する(図6)。

このオリゴペプチドはラセンフォールディングを起こすと2つのピリジル基が異なった方向に向くため環状2量体分子に環歪みが生じ、その歪みを解消するように重合が進行する。ラセンフォールディングが起きる際、2つのピリジル基が同一方向を向くオリゴペプチドのシーケンシャル異性体を用いた場合には、その環状2量体は非常に安定になり、全く重合しないことが確認された。一方ラセン構築部位をフレキシブルなアルキル鎖に置き換えたものでは、配位結合部位の平衡条件下での交換によるオリゴマー混合物が生成したのみであり、高分子量体を与えるにはラセン構造のフォールディングが重要であることが示された。

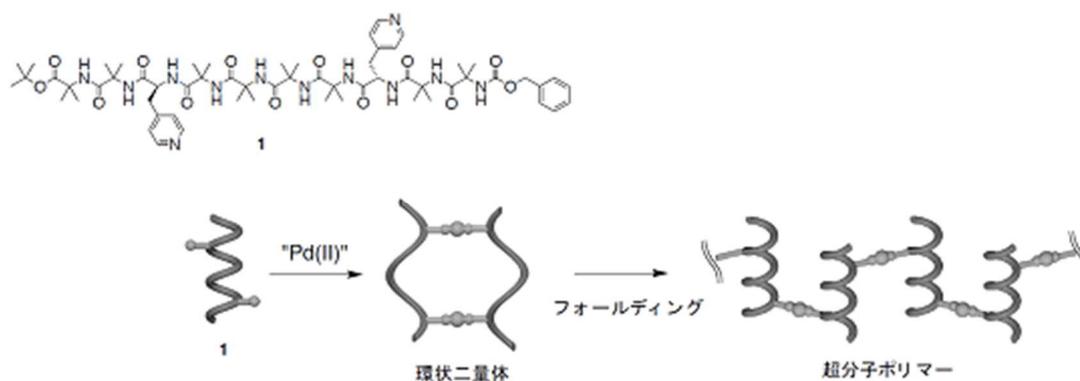


図6. オリゴペプチドのラセンフォールディングを利用した超分子重合

### 成果展開可能なシーズ、用途等

ペプチドの特徴を活用する新しい基礎研究として今後の波及効果が期待できる。

### 特許出願

なし

### 報告書等

- 1) 尾池秀章、相田卓三. 3<sub>10</sub>-ヘリカルオリゴペプチド-パラジウム錯体による動的超分子構造の構築. 日本化学会第81春季年会, 東京, March 2002.

- 2) 尾池秀章、相田卓三.  $3_{10}$ -ヘリカルオリゴペプチドからなる超分子集積体の構築. 第 51 回高分子学会年次大会, 横浜, May 2002.
- 3) 尾池秀章、相田卓三. 錯体化学を利用するポリペプチドナノ組織体の構築. 日本化学会第 82 秋季年会, 大阪, September 2002.
- 4) 尾池秀章、相田卓三. ポリペプチドと配位化学を利用した超分子集積体の構築. 第 51 高分子討論会, 戸畑, October 2002.

研究者名：尾池 秀章、相田 卓三

### 2-3. 多関節分子によるラセンの転写。

#### オリゴフェロセンとオリゴプロリンからなる異種多重ラセン

そのもの自体では決まった構造をとることのない自由度の高い分子を用いてラセンを認識した。結果、テンプレートとなるラセンに巻き付くようにして三重ラセンを形成させることに成功した。水素結合部位を持ち炭素-炭素三重結合と芳香環骨格からなる直線状ユニットおよびフェロセン骨格からなる折り曲がりユニットを組み合わせた高分子を設計・合成した。この高分子は通常ランダムなコンフォメーションを有しているが、生体ラセン高分子であるオリゴプロリン存在下、多数の水素結合を介してオリゴプロリンに巻き付くようにラセン構造をとり、多重ラセンを形成することがCD等各種分光測定の結果明らかとなった。また、この多重ラセンはサイズ排除クロマトグラフィにより単離することができ、詳細な解析の結果、三重ラセンを形成していることがわかった。

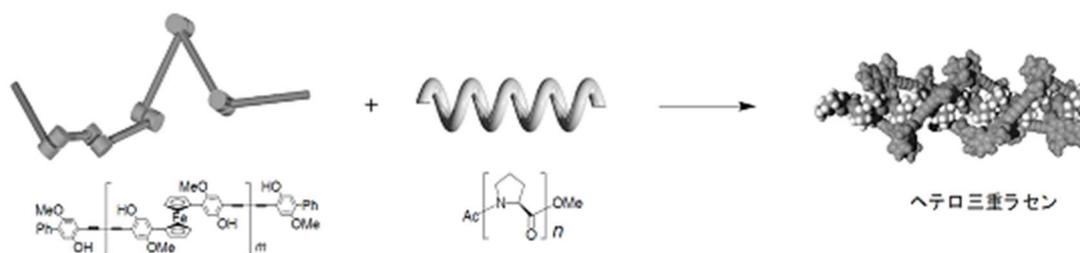


図7. オリゴフェロセンのオリゴプロリン認識によるヘテロ三重ラセン形成

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

多重ラセン形成は、生体内では多くみられ様々な働きを担っているが、合成分子での構築は、これまで困難であった。このオリゴマーは剛直なロッド状ユニットが、自由回転するフェロセンをジョイントとしてつながったものであり、自在にコンフォメーション変化をすることができる。過去に、このような大きな自由度を有するポリマーがラセンに巻き付き、その方向を認識する例は報告されていない。今回の結果は将来の新しい機能材料開発にむけた足がかりになるのではないかと考えている。

#### 特許出願

なし

#### 報告書等

- 1) Y. Misumi, Transcription of Helicity via Supramolecular Interaction of Polypeptides with Polyferrocenes. Gordon Research Conference, Organic Structure & Properties. Hyogo, Japan. July 2002.

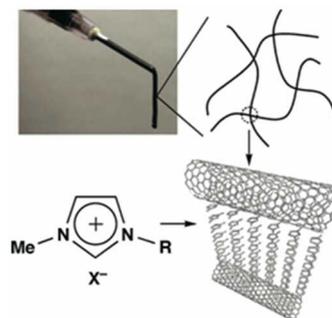
- 2) 三隅良彦, 相田卓三. ポリペプチドとポリフェロセンの超分子的相互作用によるらせんの転写. 第 51 回高分子討論会, 戸畑, October 2002.
- 3) Y. Misumi, T. Aida. Hetero Triple-Helical Supramolecular Complexes Consisting of Oligoferrocenes and Oligoprolines. The 15th International Symposium on Chirality (ISCD-15). Shizuoka, Japan. October 2003.
- 4) 三隅良彦, 中野陽, 相田卓三, 超分子形成によるオリゴプロリンからオリゴフェロセンへのらせんの転写. 第 53 回高分子討論会, 札幌, September, 2004.
- 5) 三隅良彦, 相田卓三, 異種のオリゴマー間の超分子的相互作用 オリゴプロリンとオリゴフェロセンからなるヘテロらせん. 第 54 回高分子討論会, 山形, September 2005.

研究者名：三隅 良彦、中野 陽、相田 卓三

### 3. ナノ光・エレクトロニクスグループ

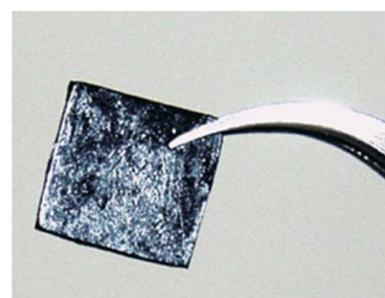
#### 3-1. カーボンナノチューブとイオン性液体からなる新素材

イミダゾリウム系イオン液体に単層カーボンナノチューブを加え、懸濁液を乳棒・乳鉢を用いてすりつぶすと、系がゲル化 (Bucky Gel) することを偶然に見出した。ゲル化は僅か 0.5% の単層カーボンナノチューブの存在で起る。この場合、まず、カチオン-パイ相互作用でイミダゾリウムイオンがカーボンナノチューブ表面に結合し、その状態で力をかけると、ナノチューブのバンドルがほぐれ、剥離した部分がすかさずイオン液体によりコーティングされる。同時に、二つのナノチューブが接触した部分に挟まれたイミダゾリウムイオンが構造化し、ナノチューブがその弱い物理的構造によって互いに結びつけられる (図 1)。このゲルは、蒸気圧を持たないイオン液体の特徴により、高真空下、高温においても乾燥せず、安定である。重合性のイオン液体をゲル化の媒体として用いると、カーボンナノチューブにより補強された導電性高分子複合材料 (Bucky Plastic) が得られる (図 2)。僅か 7 重量% のナノチューブが存在するだけで、ポリマーフィルムとしての引張り強度が 120 倍にも増大し、また、室温で  $1 \text{ S cm}^{-1}$  という高い導電性を示した。さらに、Bucky Gel を用い、空气中で長時間作動するアクチュエータを開拓した (図 3)。このアクチュエータに電圧を印加すると屈曲運動をし、30 Hz の交流電圧にも俊敏に応答する。8,000 回駆動させても性能低下は極めて小さい。このアクチュエータは、金属電極の蒸着を全く必要とせず、二種のゲル状物質を交互にキャストするだけで得られるので、プリント技術と併用したミニチュアのアクチュエータの製造に展開可能である。



バッキーゲルとゲル化機構

図 1. Bucky Gel



バッキーゲルプラスチック

図 2. Bucky Plastic

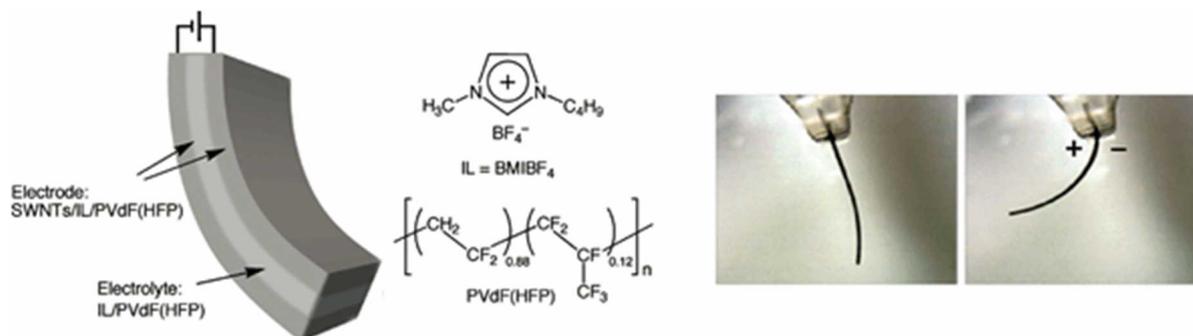


図 3. バッキーゲルアクチュエータの素子構造と電圧印加による屈曲運動

## 成果展開可能なシーズ、用途等

カーボンナノチューブにより補強された導電性高分子複合材料。アクチュエータ。半導体素子。キャパシタ。

## 特許出願

- 1) カーボンナノチューブとイオン性液体とからなるゲル状組成物とその製造方法. 福島孝典, 小川敦子, 相田卓三: 特許第 3676337 号(2005.05.13), 特願 2002-307754(2002.10.23). 国際出願番号: PCT/JP2003/13162(米、英、独、仏、伊、漢、中)
- 2) カーボンナノチューブ/ポリマー複合体およびその製法. 福島孝典、小川敦子、相田卓三、岡部晃博: 特開 2004-255481(2004.09.16), 特願 2003-46646(2003.02.25).
- 3) 誘電体材料およびその製造方法. 上野恵司、徳弘淳、牧健二、福島孝典、相田卓三: 特開 2004-355989(2004.12.16), 特願 2003-153864(2003.05. 30).
- 4) 磁気スイッチング材料および素子. 徳弘淳、飯田健二、福島孝典、相田卓三: 特開 2005-26320(2005.01.27), 特願 2003-187851(2003.06.30).
- 5) カーボンナノチューブを用いる電気二重層キャパシタ用材料. 福島孝典、相田卓三、渡邊正義: 特開 2005-79505(2005.03.24), 特願 2003-311270(2003.09.03).
- 6) アクチュエーター素子. 福島孝典、安積欣志、小川敦子、相田卓三: 特開 2005-176428(2005.06.30), 特願 2003 -409344(2003.12.08). 国際公開番号 WO 2005/05772 A1, 国際出願番号: PCT/JP2004/018040.
- 7) 半導体素子とその製造方法. 徳弘淳、飯田健二、福島孝典、相田卓三: 特開 2005-209736(2005.08.04), 特願 2004-12469(2004.01.20).

## 報告書等

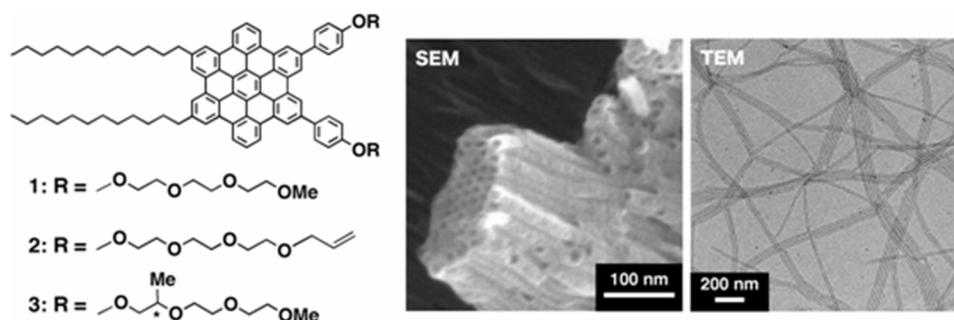
- 1) Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single Walled Carbon Nanotubes. Takanori Fukushima, Atsuko Kosaka, Yoji Ishimura, Takashi Yamamoto, Toshikazu Takigawa, Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida, Science 2003, 300, 2072-2074.
- 2) Fully Plastic Actuator by Layer-by-Layer Casting Using Bucky Gel of Ionic Liquid. Takanori Fukushima, Kinji Asaka, Atsuko Kosaka, and Takuzo Aida, Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 2410-2413.
- 3) Electric Double-Layer Capacitors Using "Bucky Gels" Consisting of an Ionic Liquid and Carbon Nanotubes. Toru Katakabe, Taketo Kaneko, Masayoshi Watanabe, Takanori Fukushima, and Takuzo Aida, J. Electrochem. Soc. 2005, 152, 1913-1916.

- 4) Dramatic Effect of Dispersed Carbon Nanotubes on the Mechanical and Electroconductive Properties of Polymers Derived from Ionic Liquids. Takanori Fukushima, Atsuko Kosaka, Yohei Yamamoto, Takuji Aimiya, Shunsuke Notazawa, Toshikazu Takigawa, Tamotsu Inabe, and Takuzo Aida. *Small*, in press.

研究者名：福島 孝典、山本 洋平、相宮 拓司、小阪 敦子、相田 卓三

### 3-2. 超分子グラファイトナノチューブの構築

これまでにいくつかの人工のナノチューブが報告されているが、導電性を示すものはない。試行錯誤の結果、グラファイトの最小単位であるヘキサベンゾコロネンの両親媒性バージョンが、ある溶媒中で自己組織化し直径20 nmのナノチューブを与えることを見いだした(図1)。壁はグラファイト状の構造からなり(図2)、酸化してチューブ内にホール(カチオンラジカル)を発生させると導電性が発現する。さらにこの表面を架橋し、二度とヘキサベンゾコロネン単位に解離しないナノチューブの合成にも成功した(図3)。当初はアリル基を親水性置換基末端に有する2からグラファイトナノチューブを調製し、オレフィンメタセシス触媒を加えて表面のアリル基を一挙に架橋させることを企てていた。しかし、2が「自己組織化していない溶液中でアリル基のメタセシスを行うと、チューブ状ナノ構造体への選択的な自己組織化を誘導する」という思いがけない事実を見出した。このような例は過去にはない。この表面架橋によりナノチューブは溶媒不溶となり、軟化点も195°Cから250°Cへと上昇した。詳しい検討からこのナノチューブがラセン型のテープが張り合わされることにより出来上がっていることが分かった。この知見をもとに両親媒性ヘキサベンゾコロネンの一角に不斉炭素を導入したところ、一方巻きのラセン要素からできたグラファイトナノチューブが得られた(図4)。



両親媒性 HBC 誘導体の分子構造とグラファイトナノチューブの顕微鏡写真

図1 グラファイトナノチューブ

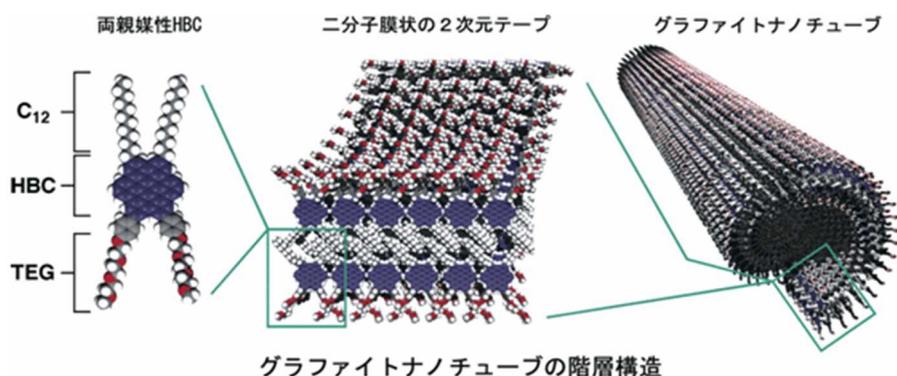


図2. グラファイトナノチューブの構造

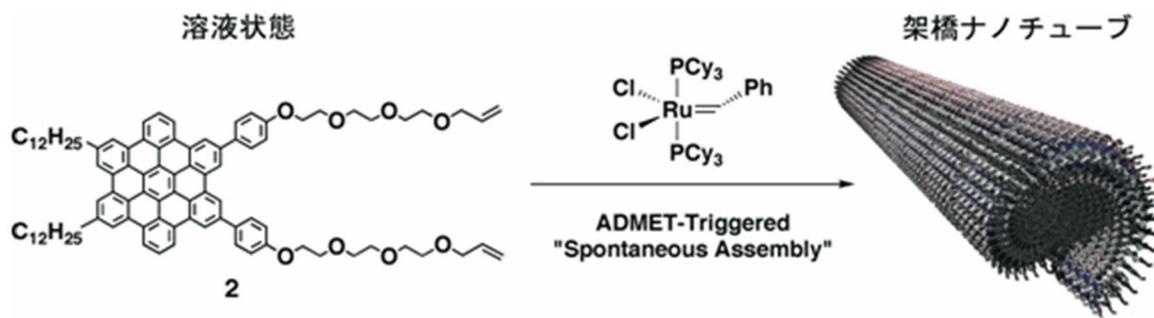


図3. 架橋ナノチューブ

### 成果展開可能なシーズ、用途等

このナノチューブは電気を通すので電磁誘導現象をナノレベルで実現できる可能性がある。

### 特許出願

- 1) 両親媒性ヘキサペリヘキサベンゾコロネン誘導体. J. P. Hill、福島孝典、金武松、小川敦子、相田卓三：特開 2005-220046(2005.08.18), 特願 2004-28156(2004.02.04).
- 2) 新規なヘキサペリヘキサベンゾコロネン誘導体. 金武松、福島孝典、J. P. Hill、小川敦子、相田卓三：特開 2005-220047(2005.08.18), 特願 2004-28157(2004.02.04).

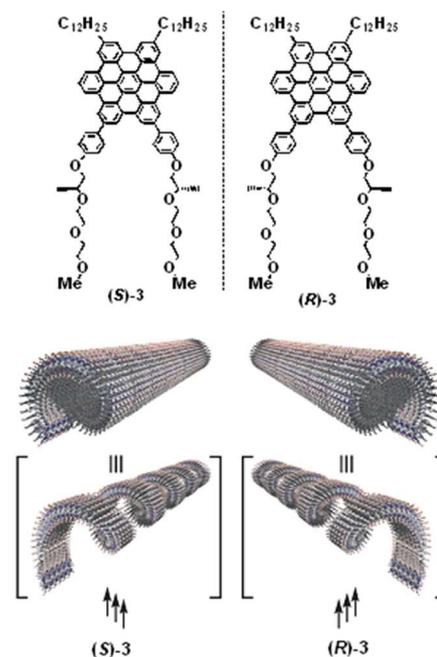


図4. 一方巻きのラセン要素からできたグラファイトナノチューブ

### 報告書等

- 1) Self-Assembled Hexa-peri-hexabenzocoronene Graphitic Nanotube. Jonathan P. Hill, Wusong Jin, Atsuko Kosaka, Takanori Fukushima, Hideki Ichihara, Takeshi Shimomura, Kohzo Ito, Tomihiro Hashizume, Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida, Science 2004, 304, 1481-1483.
- 2) Self-Assembled Graphitic Nanotubes with One-Handed Helical Arrays of a Chiral Amphiphilic Molecular Graphene. Wusong Jin, Takanori Fukushima, Makiko Niki, Atsuko Kosaka, Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2005, 102, 10801-10806.

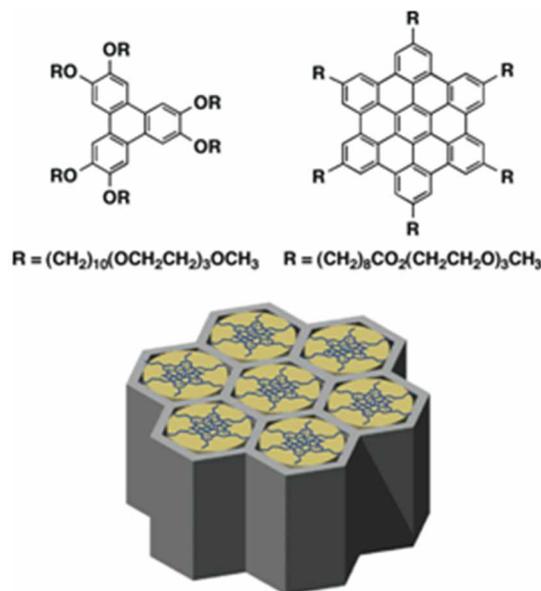
- 3) Controlled Self-Assembly Triggered by Olefin Metathesis: Crosslinked Graphitic Nanotubes from an Amphiphilic Hexa-peri-hexanenzocoronene. Wusong Jin, Takanori Fukushima, Atsuko Kosaka, Makiko Niki, Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 8284-8285.
- 4) A Glass Hook Allows Fishing of Hexa-peri-hexabenzocoronene Graphitic Nanotubes: Fabrication of a Macroscopic Fiber with an Anisotropic Electrical Conduction. Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Wusong Jin, Atsuko Kosaka, Toshifumi Hara, Toshikazu Nakamura, Akinori Saeki, Shu Seki, Seiichi Tagawa, and Takuzo Aida, *Advanced Materials*, in press.
- 5) Photochemical Stitching of a Tubularly Assembled Hexabenzocoronene Amphiphile by Dimerization of Coumarin Pendants. Jin Motoyanagi, Takanori Fukushima, Atsuko Kosaka, Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- 6) Self-Assembled Graphitic Nanotubes from an Amphiphilic Hexabenzocoronene Bearing Thiol Functionalities: Redox-Mediated Polymerization and Depolymerization. Jin Motoyanagi, Takanori Fukushima, Atsuko Kosaka, Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* in press.

研究者名：福島 孝典、金 武松、J. P. Hill、山本 洋平、本柳 仁、小川 敦子、相田 卓三

### 3-3. メソポーラスシリカ複合体に基づくナノマテリアルの構築

#### 3-3-1. ディスク状分子から形成された一次元カラム状集合体のメソポーラスシリカ細孔内への固定化

メソポーラスシリカは、空孔径の均一なチャンネルのハニカム状集積体である。この細孔に適切な機能性分子を導入できれば、光電子デバイスへの応用が期待できる。このような観点からディスク状分子が形成する一次元カラム状集合体の細孔内への固定化について検討した。分子の周辺に長鎖アルキル基などを有するディスク状分子は、ディスコティック液晶相を発現し、その液晶相はしばしば高いキャリア移動度を示すことが知られている。我々は、トリフェニレンやヘキサベンゾコロネンなどのディスク状界面活性剤からなるミセルを鋳型としてシリカを合成することにより、ナノポア内にπ電子系ディスクが規則正しくスタックした新規なナノハイブリッドを開拓した(図1)。また、これらの両親媒性ディスク状分子と電子受容体との電荷移動錯体を鋳型として用い、メソポーラスシリカ複合体を得ることに成功している。得られたメソポーラスシリカフィルムは透明であり、電荷移動吸収帯に応じて色調が異なる。



鋳型分子の構造とメソポーラスシリカ複合体

図1. 鋳型分子の構造とメソポーラスシリカ複合体

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

シリカ骨格により個々のディスク状分子のカラムが絶縁された、異方性のきわめて高い新しいタイプの電気伝導体、光伝導体、あるいは発光ダイオード等として応用展開されることが期待される。また、メソポーラスシリカを作製する出発材料としても有用である。すなわち、ディスコティック構造中にシリカ骨格が埋め込まれた複合構造体からディスコティック構造を構成するディスク状分子を除去する（一般に、複合構造体を400～500℃の温度下に焼成するだけでよい）ことにより、鋳型となるディスコティック構造に相応した高規則性のナノ構造を簡単に得ることができる。

#### 特許出願

- 1) 有機無機複合構造体とその製造方法. 岡部晃博、福島孝典、有賀克彦、相田卓三：特開2003-252818(2003.09.10), 特願2002-55188(2002.03.01).

## 報告書等

- 1) ColorTunable Transparent Mesoporous Silica Films: Immobilization of One-Dimensional Columnar Charge-Transfer Assemblies in Aligned Silicate Nano Channels. Akihiro Okabe, Takanori Fukushima, Katsuaki Ariga, and Takuzo Aida, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 3414-3417.
- 2) Nanostructured Silicate Film Templated by Discotic CT-Complex Column. Akihiro Okabe, Takanori Fukushima, Katsuhiko Ariga, and Takuzo Aida, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2003, 146, 73-76.
- 3) Immobilization of One-Dimensional Charge-Transfer Assemblies in Mesoporous Silica Films through Discotic Molecule Templating. Akihiro Okabe, Takanori Fukushima, Katsuhiko Ariga, and Takuzo Aida, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 2004, 29, 3183-3186.

研究者名：有賀 克彦、岡部 晃博、福島 孝典、相田 卓三

### 3-3-2. ペプチド集積体により修飾されたメソポーラスシリカの調製

官能基を有する界面活性剤を用いて得られる有機無機複合材料は、チャンネルが官能基によって満たされているため、例えば触媒として用いる際に基質の取り込みに難がある。しかしながら、メソポーラスシリカを合成した後、内包された界面活性剤の長鎖アルキル部分を切除することができれば、表面が所望の官能基で完全に覆われていながら、ゲスト取り込みの空孔を有するチャンネルを設計できることになる。このような戦略の最初の例として、アミノ酸で表面が完全に覆われたメソ空孔の合成を検討した。ペプチド鎖を有し、ヘッドグループ近傍に縮合可能なアルコキシシリル基を有する界面活性剤を鋳型として用い、ペプチドユニットが共有結合でシリカの壁に結合し、ナノチャンネルを満たしたメソ構造複合体を得ることに成功した(図1)。ペプチドユニットとエステル結合でつながった長鎖アルキル基を酸性条件下で切断して、内壁がペプチドで完全にコーティングされたメソポーラスシリカを合成することに成功した。我々はこれをトカゲ型界面活性剤と名付けた。最近、ペプチドを高密度に内包したこのシリカが触媒作用を有することを確認した。

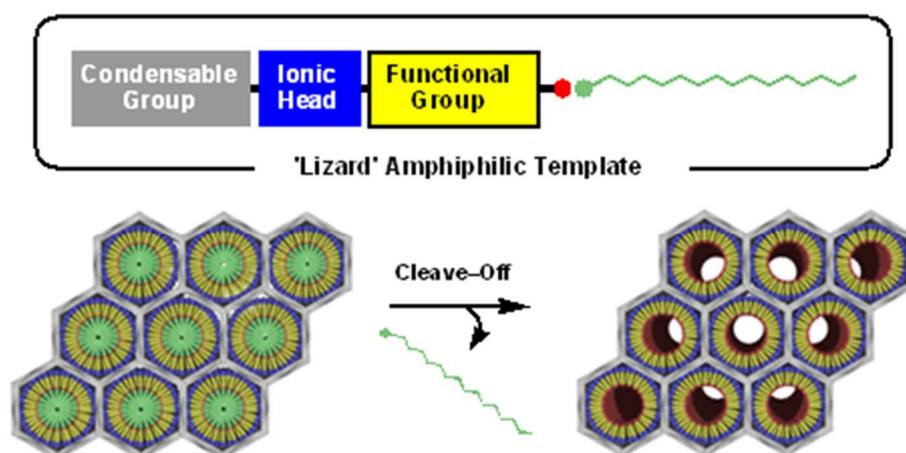


図1. ペプチド集積体により修飾されたメソポーラスシリカの調製

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

メソポーラスシリカと界面活性剤のハイブリッドは、極めて安定に界面活性剤の集合構造を保持したものである。界面活性剤の作る集合構造は、疎水的な生体関連物質を吸着させるのに適当な場であり、このような構造を極めて安定に保持したメソポーラスシリカは、疎水性の生体関連物質や毒物などを選択的に認識あるいは除去し得る材料となり得る。

#### 特許出願

- 1) 表面修飾された多孔性シリカおよびその製造方法. 張慶敏、有賀克彦、岡部晃博、相田卓三：特開 2003-313024(2003.11.06), 特願 2002-120271(2002.04.23)

- 2) アミノ酸関連残基を含有する多孔性シリカから成る複合構造体およびその製造方法. 有賀克彦、岡部晃博、仁木真紀子、相田卓三：特開 2003-313024(2003.09.02), 特願 2002-45914(2002.02.22).
- 3) ヘリックス構造を含有する多孔性シリカからなる複合構造体およびその製造法. 張慶敏、有賀克彦、相田卓三、岡部晃博、木下隆利：特開 2004-256313(2004.09.16), 特願 2003-45358 (2003.02.24).

#### 報告書等

- 1) Proteosilica -Mesoporous Silicas Densely Filling Amino Acid and Peptide Assemblies in their Nanoscale Pores. Katsuhiko Ariga, Qingmin Zhang, Makiko Niki, Akihiro Okabe, and Takuzo Aida, Stud. Surf. Sci. Catal. 2003, 146, 427-430.
- 2) High-Density Modification of Mesoporous Silica Inner Walls with Amino Acid Function by Residue Transfer from Template. Qingmin Zhang, Katsuhiko Ariga, Akihiro Okabe, and Takuzo Aida, Stud. Surf. Sci. Catal. 2003, 146, 465-468.
- 3) A Condensable Amphiphile with Cleavable Tail as 'Lizard' Template for Sol-Gel Synthesis of Functionalized Mesoporous Silica. Qingmin Zhang, Katsuhiko Ariga, Akihiro Okabe, and Takuzo Aida, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 988-989.
- 4) Preparation of Mesoporous Silica Films Filled with Various Amino Acids and Peptides in Their Nanopores. Katsuhiko Ariga, Qingmin Zang, Akihiro Okabe, Makiko Niki, Takuzo Aida, Tomoyuki Koga, Yukihiro Kojima, and Takatoshi Kinoshita, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 2004, 29, 3179-3182.

研究者名：有賀 克彦、岡部 晃博、張 慶敏、仁木 真紀子、相田 卓三

### 3-3-3. メソポーラスシリカ細孔内のペプチド集積体に固定化されたスピロピランの カイロオプティカル応答

ペプチド部位を含む界面活性剤をテンプレートとして用いた場合、ペプチド集積体が細孔内に充填されたメソポーラスシリカ複合体を透明な薄膜として調製できる。さらに、このテンプレートを含んだ薄膜塗布液にスピロピランを混合することにより、スピロピランをペプチド集積メソポーラスシリカフィルム中へ固定化することができる。このシリカ複合体の光応答性を調べたところ、1次元細孔を持つヘキサゴナル型メソポーラスシリカ細孔内のペプチド集積体にドーピングされたスピロピランはカイロオプティカル応答を示すことが見出された。一方、ラメラ構造のシリカ層間に広がる2次元ペプチド集積体にスピロピランを固定化した場合は、カイロオプティカル応答性を示さなかった。これらの結果から、ヘキサゴナル型メソポーラスシリカの細孔は反応の制御に対し重要な役割を果たすことが示された。

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

多孔性シリカの構造、その内部に固定化されているペプチド等の不斉構造およびフォトクロミック化合物の組み合わせに応じて、CDスペクトルや旋光度の測定を介して検出される可逆的なシグナルを発現することができ、この特性を利用して非破壊読み出しも可能な新しいタイプ光記録材料である。

#### 特許出願

- 1) 多孔性シリカ薄膜型光記録材料とその製造方法. 相宮拓司、有賀克彦、福島孝典、岡部晃博、仁木真紀子、相田卓三：特開 2005-241673(2005.09.08),特願 2004-47225(2004.02.24).

#### 報告書等

- 1) Asymmetric Photoreaction in Peptide Assemblies Confined in Mesoporous Silica Nanospaces. Takuji Aimiya, Katsuhiko Ariga, Akihiro Okabe, Takanori Fukushima, Makiko Niki, and Takuzo Aida, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 2004, 29, 3187-3190.
- 2) "Proteosilica" A Novel Nanocomposite with Peptide Assemblies in Silica Nanospace: Photoisomerization of Spiropyran Doped in Chiral Environment. Katsuhiko Ariga, Takuji Aimiya, Qingmin Zhang, Akihiro Okabe, Makiko Niki, and Takuzo Aida, Int. J. Nanosci. 2002, 1,1-5.

研究者名：有賀 克彦、岡部 晃博、福島 孝典、相宮 拓司、仁木 真紀子、相田 卓三

### 3-3-4. テトラフルオロホウ酸塩による局所的なゾルゲル合成反応の促進

一般に、メソポーラスシリカは、長鎖アルキルアンモニウムのハロゲン化物イオン塩を鋳型として合成されるが、我々は、テトラフルオロホウ酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ ) が、ゾルゲル合成反応の促進剤として一般に知られているフッ化物イオン ( $\text{F}^-$ ) を、反応性および選択性の両面において凌駕する促進剤であることを発見した。 $\text{BF}_4^-$ は水溶液中でカチオン性界面活性剤のミセル表面上に局在化しており、ミセル表面での局所的なシリカ骨格の成長を可能にする(図1)。この方法により、ヘキサゴナル型細孔構造を保持しながら細孔壁が厚く縮合が完成したシリカ骨格が形成され、熱・水熱安定性の高いメソポーラスシリカを与える。得られたメソポーラスシリカは、高温焼成前に既に非常に縮合度の高いシリカ骨格を持ち、その縮合度は、 $\text{BF}_4^-$ 無添加で合成したメソポーラスシリカを高温焼成しても達成されない程、高いものであった。この効果には一般性があり、 $\text{BF}_4^-$ が水溶液中のミセルと強く相互作用し、シリカ生成を鋳型ミセル表面で選択的に進行させることにより発現することも明らかにした。

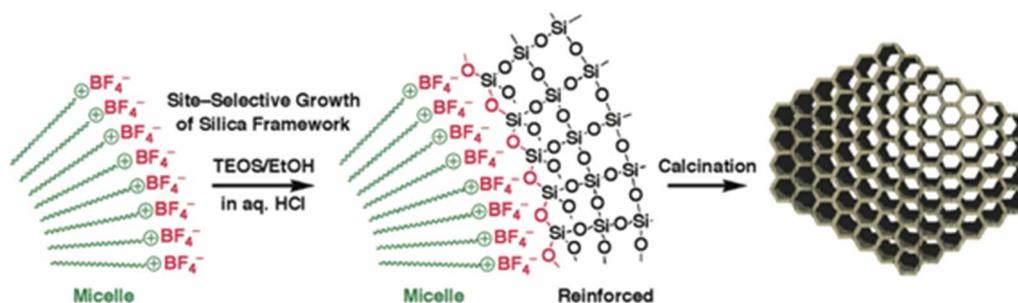


図1. テトラフルオロボレートによるシリカ合成

### 成果展開可能なシーズ、用途等

熱および水熱安定性の高い多孔性シリカは、様々な温度条件下および熱処理過程によっても孔径サイズが保持される特性を持ち、耐熱性の要求される用途に応用される。孔径サイズによって厳密に規定される薬物の取り込みなどが、周囲の温度条件の影響を受けずに起こることになり、例えば、それらの物質を検出するセンサー、またはそれらの物質を分離する分離剤等として温度特性が極めて良好なものが開発されると期待される。また、触媒を担持した多孔性シリカから構造特異性の高い高分子素材を得るリアクターの開発が広くなされているが、熱および水熱安定性の高い多孔性シリカは、高温条件下でもその構造特性を保持するので熱的信頼度の高いリアクターの開発に有用であると期待される。

### 特許出願

- 1) 熱および水熱安定性の高い多孔性シリカおよびその製造法. 岡部晃博、福島孝典、有賀克彦、相田卓三：特開 2003-321219(2003.11.11), 特願 2002-132238(2002.05.08).

## 報告書等

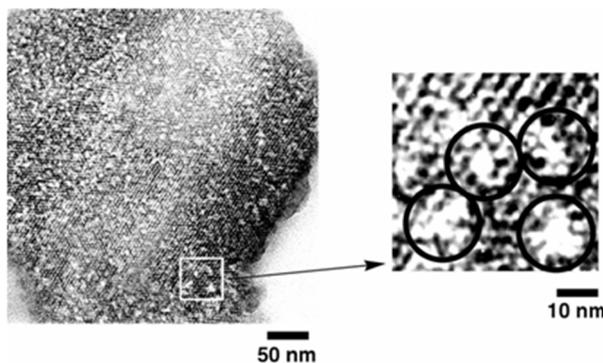
- 1) Tetrafluoroborate Salts as Site-Selective Promoters for Sol-Gel Synthesis of Mesoporous Silica. Akihiro Okabe, Takanori Fukushima, Katsuhiko Ariga, Makiko Niki, and Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* 2040, 126, 9013-9016.
- 2) A Simple Route to Bimodal Mesoporous Silica via Tetrafluoroborate Ion-mediated Hydrophobic Transformation of Template Micellar Surface. Akihiro Okabe, Makiko Niki, Takanori Fukushima, and Takuzo Aida, *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 1329-1331.

研究者名：有賀 克彦、岡部 晃博、福島 孝典、仁木 真紀子、相田 卓三

### 3-3-5. バイモーダル型細孔構造を持つメソポーラスシリカの合成および

#### 二次細孔容積の制御法

二種類の細孔分布を有するバイモーダル型メソポーラスシリカは、担体内での物質拡散促進の観点から、触媒担体として適した構造を持つと言える。我々はテトラフルオロホウ酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ ) 存在下でメソポーラスシリカを合成することにより、このバイモーダル型細孔構造がメソポーラスシリカ中に構築されることを見出した。この担体の二次細孔容積は  $\text{BF}_4^-$  の添加量を変えることで制御可能である。 $\text{BF}_4^-$  添加により担体の熱・水熱安定性も同時に向上するため、ここで得られたメソポーラスシリカは触媒担体や吸着剤として実用的に非常に有用である。



バイモーダルメソポーラスシリカの TEM 像

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

バイモーダル型細孔分布を持つメソ多孔性シリカは、2種類のメソ細孔を同時に持ち、新しい触媒担体等としての有用性が期待される。すなわち、形状選択性等の特殊な反応場としての性質を持つ、径が均一でかつ規則的に配列している第1の細孔群に加えて、反応物・生成物・副生成物・溶媒等の拡散を促進する第2の細孔群が存在することで、反応速度向上・活性点を被毒する副生成物除去等の機能を発揮すると考えられる。

#### 特許出願

- 1) バイモーダル型細孔構造を有するメソ多孔性シリカおよびその製造法. 岡部晃博、福島孝典、有賀克彦、相田卓三：特開 2005-22881(2005.01.27), 特願 2003-186726(2003.06.30).

#### 報告書等

- 1) バイモーダル型細孔構造を持つ高安定性メソポーラスシリカ担体. 岡部晃博・福島孝典・有賀克彦・仁木真紀子・相宮拓司・相田卓三, 触媒, 2003, 45, 454.

研究者名：有賀 克彦、岡部 晃博、福島 孝典、相宮 拓司、仁木 真紀子、相田 卓三

### 3-3-6. 高い構造規則性を有するメソポーラスシリカ薄膜の合成

メソポーラスシリカ薄膜の調製プロセスに於いて、塗布直後の薄膜を適量のエタノールとともに密閉容器中に封入したところ、得られた薄膜の構造規則性が顕著に向上することを見出した。この非常に簡便な方法を用いることでシリカ骨格内におけるテンプレートの再構築・再配列が促進され、過度な縮合により前駆体としての能力を失った原料ゾル液からもメソポーラス構造を形成することが可能となった。これにより、ゾル液の前駆体としての寿命を大きく引き延ばすことにも成功している。さらにこの方法が様々なテンプレートを用いたメソポーラスシリカ薄膜合成に有効であることも確認され、非常に汎用性の高い方法であることが明らかとなった。

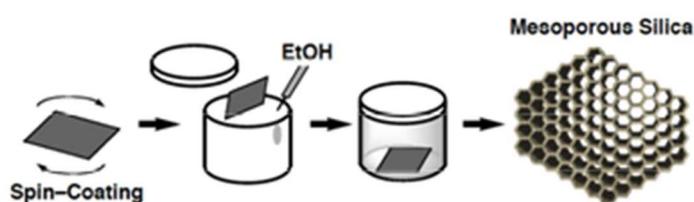


図1. メソポーラスシリカ薄膜の合成

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

メソ構造シリカ薄膜調製において、簡便な手段でメソ構造の成長を促進し、完成された規則構造を持つ薄膜を得ることができる。

#### 特許出願

- 1) メソ構造体シリカ薄膜の製造法. 岡部晃博、仁木真紀子、福島孝典、有賀克彦、相田卓三：特開 2005-104808(2005.01.21), 特願 2003-344102 (2003.09.02).

#### 報告書等

- 1) Ethanol Vapor-Mediated Maturing for the Enhancement of Structural Regularity of Hexagonal Mesoporous Silica Films. Akihiro Okabe, Makiko Niki, Takanori Fukushima, and Takuzo Aida, Chem. Commun. 2004, 2572-2573.

研究者名：有賀 克彦、岡部 晃博、福島 孝典、仁木 真紀子、相田 卓三