

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年11月10日 (10.11.2005)

PCT

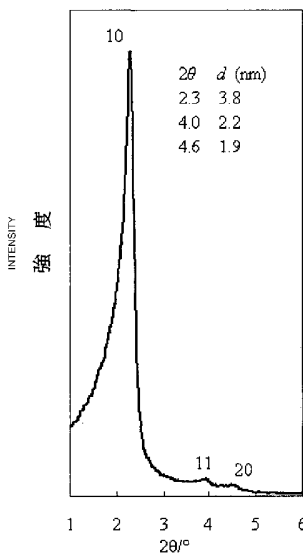
(10) 国際公開番号  
WO 2005/105672 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 37/02, B01J 20/10, 20/30
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008233
- (22) 国際出願日: 2005年4月28日 (28.04.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-136600 2004年4月30日 (30.04.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 辰巳敬 (TATSUMI, Takashi) [JP/JP]; 〒2150021 神奈川県川崎市麻生区上麻生4-29-1-301 Kanagawa (JP). 車順愛 (CHE, Shunai) [CN/CN]; 200240 上海特別市閔行区東川路800号 Shanghai (CN). 坂本一民 (SAKAMOTO, Kazutami) [JP/JP]; 〒2140012 神奈川県川崎市多摩区中野島6-29-1-401 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 佐伯憲生 (SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目15番8号アミノ酸会館ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

/ 続葉有 /

(54) Title: INORGANIC MESOPOROUS SUBSTANCE HAVING CHIRAL TWISTED STRUCTURE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: キラルなねじれ構造を持つ無機メソポーラス物質及びその製法



(57) Abstract: A chiral inorganic mesoporous substance characterized by having a chiral twisted structure and being mesoporous; a process for producing the substance; and a method of using the substance. The process for inorganic mesoporous substance production is a method in which one or more polymerizable inorganic monomers selected from the group consisting of polymerizable inorganic monomers and polymerizable inorganic monomers having a functional group capable of having a charge are polymerized in the presence of a solvent using as a template a self-assembly of a chiral surfactant such as an N-(higher alkanoyl)amino acid salt. Examples of the use of the inorganic mesoporous substance include the separation of racemates and reaction fields for asymmetric syntheses.

(57) 要約:

キラルな捻れ構造を有し、かつメソポーラスであることを特徴とするキラルな無機メソポーラス物質、及びその製造方法、並びにその利用方法を提供する。該無機メソポーラス物質の製造方法は、溶媒の存在下に、N-高級アルカノイルアミノ酸塩等のキラルな界面活性剤の自己組織体を鋳型として、重合可能な無機モノマー及び電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマーからなる群から選択された1種又は2種以上の重合可能な無機モノマーを重合させる方法である。該無機メソポーラス物質の利用としてはラセミ体の分離、不斉合成の反応場等が挙げられる。

WO 2005/105672 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

キラルなねじれ構造を持つ無機メソポーラス物質及びその製法

技術分野

- [0001] 本発明は、メソポーラス構造を有し、しかも分子の捻れ構造によるキラリティーを有する新規なメソポーラス物質、好ましくは無機メソポーラス物質、及びその製造方法、並びにその用途に関する。より詳細には、本発明は、溶媒の存在下に、キラルな界面活性剤の自己組織体を鋳型として、重合可能な無機モノマー及び電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマーからなる群から選択された1種又は2種以上の重合可能な無機モノマーを重合させることからなる、キラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質を製造する方法、この方法により製造され得る無機メソポーラス物質、及びこれを用いた金属ナノワイヤーの製造方法、化学合成方法、分離・濃縮方法などに関する。

背景技術

- [0002] 右手と左手のように、鏡に写った1対のものが互いに重ね合わせられない性質をキラリティーがあると言い、このような物質をキラルな物質という。自然界には生体を構成する各種の化合物をはじめ、糖、DNA、アミノ酸、タンパク質など多数のキラルな物質が知られている。キラルな物質は、分子自体にキラリティーがある場合、例えば不整炭素の存在によるものや、置換アレンのように分子全体の非対照性に基づくものが知られている。また、分子自体にはキラリティーが存在しないが、分子の三次元的な構造に非対称性が存在することからキラリティーが生ずるものがある。例えばDNAはラセン構造をしていることが知られているが、このラセン構造には右巻きのラセン構造と左巻きのラセン構造が存在し、キラリティーが生じてきていることはよく知られていることである。また、水晶の結晶は、結晶形の非対称性に基づくキラルであることがよく知られている。

地球上に存在している生物はキラルなアミノ酸からできており、生理活性におけるキラリティーの重要性はよく知られているが、キラルな物質を選択的に合成することは非常に難しく、キラルでない分子から触媒的にキラルな分子を合成する方法を発明した

野依教授らにはノーベル賞が授けられた。

[0003] 医薬品や農薬などの生理活性な物質の多くが有機化合物であることなどから、有機化合物の立体選択的な合成法、不整合成については多くの研究がなされてきている。しかし、キラルな無機物質を人工的に合成した例は極めて少なく、原子オーダーの大きさの孔を有するゼオライトや三次元ヘリカル構造のゼオライト様物質の合成が報告されているだけであり(非特許文献1-3参照)、バルキーな有機化合物を取り込めるようなメソポーラスな孔を有するキラルな無機物質は未だ得られていない(非特許文献4参照)。

キラルな細孔を持つ無機物質は、キラルな分子をキラルでない分子から合成する反応場や、ラセミ体から片方のキラルな分子を取り出す分離剤などとしての用途が期待されると共に、それ自体のキラリティーによる新たな用途が広がるものと期待されている。

例えば、近年になって発達してきたナノテクノロジーは、多くのナノスケールの物質を提供してきた。ナノワイヤーやナノチューブ、 dendrimer などの技術は、ナノスケールでの物質の機能を利用したマイクロの機能性物質として注目を集めてきているが、それらのものはいずれもキラリティーを有するものではなく、単に材料としての機能に着目したものであった。これらのナノスケールの物質がキラリティーを有することにより、生体特異性やキラリティーによる新たな機能付加が期待され、ナノテクノロジーにおいてもキラルな物質の開発が求められていた。

[0004] 整った細孔を有するキラルな無機物質、例えばシリカを製造するための各種の開発が行われてきた。例えば、N-アシル-L-アラニンのような光学活性なアニオン性界面活性剤は、少量の高級アルコールの存在下にキラルなネマチック相を形成することが報告されている(非特許文献5及び6参照)。本発明者らは、このようなキラルなネマチック相をテンプレートとして整った細孔を有するキラルな無機物質の合成方法を検討してきたところである(非特許文献7参照)。

[0005] 非特許文献1: Davis, M. E., *Acc. Chem. Res.*, 26, 111-115 (1993)

非特許文献2: Gier, T. E., et al., *Nature*, 395, 154-157(1998)

非特許文献3: Wang, Y., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4089-4092 (2003)

非特許文献4: Davis, M. E., Nature, 417, 813-821 (2002)

非特許文献5: Tracey, A. S. & Zhang, X., J. Phys. Chem., 96, 3889 (1992).

非特許文献6: Acharya, D. E., et al., J. Oleo. Sci., 52, 407 (2003)

非特許文献7: Che, S. et al., Nature Materials, 2, 801 (2003)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、整ったメソポーラスな細孔を有するキラルな無機物質、及びその製造方法を提供することを目的としている。より詳細には、無機の線状分子によるねじれ構造に基づくキラルな無機物質、及びその製造方法を提供する。また、本発明は、このような無機物質による新規な用途を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、アニオン性界面活性剤によるキラルなネマチック相をテンプレートとした整ったメソポア (IUPACの定義では、2~50nmの細孔と規定されている。)を有するキラルな無機物質の合成方法を検討してきた (非特許文献7参照)。この結果、本発明者らは、ついにメソポーラス構造を有し、しかも分子の捻れ構造によるキラリティーを有する新規なメソポーラス物質、好ましくは無機メソポーラス物質を製造することに成功した。本発明によって提供されるメソポーラス構造を有し、しかもキラルである無機物質は高機能性物質であり、文献未記載の新規な物質である。

[0008] 即ち、本発明は、溶媒の存在下に、キラルな界面活性剤の自己組織体を鋳型として、重合可能な無機モノマー及び電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマーからなる群から選択された1種又は2種以上の重合可能な無機モノマーを重合させることからなる、キラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質を製造する方法に関する。

また、本発明は、前記した本発明の方法によって製造し得る実質的に無機ポリマーからなる物質であって、キラルな捻れ構造を有し、かつメソポーラスであることを特徴とするキラルな無機メソポーラス物質に関する。

さらに、本発明は前記した本発明のキラルな無機メソポーラス物質の使用に関する。より詳細には、本発明は、本発明のキラルな無機メソポーラス物質の細孔表面に金

属を化学的又は物理的に固着させることからなる金属ナノワイヤーを含有したキラルな無機メソポーラス物質複合体の製造方法に関する。さらに、本発明は、この方法により製造された金属ナノワイヤーを含有したキラルな無機メソポーラス物質複合体から、無機メソポーラス物質を除去することからなる金属ナノワイヤーを製造する方法に関する。また、本発明は、本発明のキラルな無機メソポーラス物質の細孔内において化学反応を行い、キラルな原料、非キラルな原料、あるいはラセミックな原料から、キラルな物質を合成する方法に関する。さらに、本発明は、本発明のキラルな無機メソポーラス物質を用いて、キラルな物質あるいはラセミックな物質から、特定のキラルな物質を濃縮あるいは分離する方法に関する。

[0009] 本発明のキラルな無機メソポーラス物質は、メソポーラス構造を有し、かつ重合している無機分子の鎖の捻れ構造に基づくキラリティーを有することを新規な特徴とする実質的に無機ポリマーからなる物質である。

本発明におけるメソポーラスとは、低分子化合物を取り込める大きさの細孔を有するものであり、具体的には、例えば細孔の平均直径が2～50nm、2～20nm、2～10nm、好ましくは2～8nm程度のものをいう。

本発明における「キラル」とは、必ずしも光学的に純粋なものでもなく、少なくとも右側構造のものと左側構造のもの50%づつではないものであればよい。即ち、片方の光学活性体が全体の半数を超える量存在していればよい。好ましい「キラル」な状態としては、偏光計や円二色性(CD)などの測定器により光学不活性でないことが測定可能な状態が挙げられる。より好ましい「キラル」な状態としては、片方の光学活性体が全体の60%以上、さらに好ましくは65%以上、場合によっては70%以上存在している状態が挙げられる。

本発明における実質的に無機ポリマーとは、無機化合物からなるポリマーであるが、ポリマーの側鎖においては炭素原子を含有する基、例えばアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基などを含有していることを妨げないものである。しかしながら、ポリマーの骨格部分においては、炭素原子を含有していないものである。このような無機ポリマーとしては、骨格部分に炭素原子を含有しない金属原子又は非金属原子からなるものであれば、特に制限はないが、好ましい無機ポリマー

としてはケイ素含有化合物のポリマーが挙げられ、例えば、 $-Si-O-$ を繰り返し単位とするシリカや、これにさらにアルミニウム、ボロン、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、チタン、ジルコニウム、バナジウムなどの元素が加わった各種のシリケートが挙げられる。

[0010] 本発明のキラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質の製造方法における「キラルな界面活性剤」としては、キラリティーを有し、かつ電荷を有する分子からなる界面活性剤が挙げられる。本発明の界面活性剤としては、例えば、キラルなカチオン性界面活性剤、キラルなアニオン性界面活性剤が好ましく、より好ましい界面活性剤としてはアニオン性界面活性剤が挙げられる。しかし、本発明の方法はアニオン性の界面活性剤を用いることに限定されるものではなく、無機モノマーとしてアニオン性の官能基を有するものを選択することにより、アニオン性界面活性剤と同様にカチオン性界面活性剤を使用することができる。

このようなアニオン性界面活性剤はカルボキシル基やスルホン酸基のような負電荷を有することができる官能基を有するもので、分子にキラリティーがあれば特に制限はないが、製造の容易さからN-高級アルカノイル-アミノ酸塩が好ましい。N-高級アルカノイル-アミノ酸塩は、光学活性のアミノ酸を高級脂肪酸でN-アシル化することにより簡便に製造することができる。アミノ酸自体にキラリティーがあり、これに高級アルキル基を導入して疎水性を持たせることにより、キラルなアニオン性界面活性剤とすることができる。ここで使用される高級脂肪酸としては、疎水性を付与することができれば特に制限はないが、入手の容易性からは炭素数10~25程度の脂肪酸が挙げられ、より好ましくは、炭素数10~20程度の脂肪酸が挙げられ、例えば、オレイン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸などが挙げられる。このようにして製造されたN-高級アルカノイル-アミノ酸を、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属などを用いて塩にすることにより、本発明のキラルなアニオン性界面活性剤とすることができる。キラルなアニオン性界面活性剤におけるN-高級アルカノイル-光学活性アミノ酸ナトリウム塩としては、例えば、N-ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩、N-ラウリル-L-アラニンナトリウム塩、N-ステアリル-L-アラニンナトリウム塩、N-ミリストイル-D-アラニンナトリウム塩、N-ラウリル-D-アラニンナトリウム塩、N-ステアリル

—D—アラニンナトリウム塩、N—ミリストイル—L—グルタミン酸ナトリウム塩、N—ラウリル—L—グルタミン酸ナトリウム塩、N—ステアリル—L—グルタミン酸ナトリウム塩、N—ミリストイル—D—グルタミン酸ナトリウム塩、N—ラウリル—D—グルタミン酸ナトリウム塩、N—ステアリル—D—グルタミン酸ナトリウム塩などが挙げられる。

[0011] 本発明の方法におけるキラルな界面活性剤の自己組織体は、前記したキラルな界面活性剤を溶媒中に溶解させて、攪拌した後、放置することにより製造することができる。処理温度としては、アニオン性界面活性剤の種類にもよるが、通常は5～50℃、好ましくは10～30℃程度であり、通常は室温で処理することが可能である。このような溶媒としては、取り扱いの容易さなどから水が好ましいが、水と相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒であってもよい。このような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、DMF、DMSOなどが挙げられるが、溶媒の除去の容易さからは揮発性のあるものが好ましい。本発明の方法はイオンの配置によるものであることから、使用される水は、脱イオンしておくことが好ましい。

本発明の方法におけるキラルな界面活性剤の自己組織体をより容易に形成させるために、補助剤をさらに添加して使用することもできる。このような補助剤としては、適度の疎水性を有する高級アルコールや、使用するアニオン性界面活性剤の遊離体、即ちN—高級アルカノイル—アミノ酸などが挙げられる。使用するアニオン性界面活性剤の遊離体は、遊離体を別途添加して使用してもよいが、キラルなアニオン性界面活性剤の水溶液中に酸を添加して、その一部を中和して、水溶液中で生成させることもできる。このような酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸が好ましいがこれに限定されるものではない。好ましい酸としては塩酸が挙げられる。添加される酸の量としては、モル比でキラルなアニオン性界面活性剤の0.05～0.5、好ましくは0.1～0.5、さらに好ましくは0.1～0.2程度が挙げられる。

[0012] 本発明の方法における「重合可能な無機モノマー」としては、前記したような「実質的に無機ポリマー」を形成することができるものであれば特に制限はない。例えば、炭素数1～10、好ましくは1～4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基からなるアルコキシシラン、アルコキシ金属シリケートなどが挙げられる。これらの「重合可能な無機モノマー」自体が正電荷を有する場合には、「重合可能な無機モノマー」を単独で使

用することも可能であるが、これらの「重合可能な無機モノマー」自体が正電荷を有していない場合には、前記したアニオン性界面活性剤のアニオン部分との相互作用のために正電荷を有することができる官能基を導入しておく必要がある。このような官能基としては、アミノ基又は置換アミノ基などが挙げられるが、これに限定されるものではない。置換アミノ基としてはアミノ基の1個以上の水素原子が、炭素数1~10、好ましくは1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基で置換されたものが挙げられ、好ましい置換アミノ基としては例えば、トリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基などが挙げられる。

このような「正電荷を有することができる官能基」を無機モノマーに導入する方法としては、通常の有機合成の方法により導入することができる。また、無機モノマーの無機部分に直接導入してもよいが、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは1~4の直鎖状又は分枝状のアルキレン基のようなリンカー基を介して導入される。シランの場合には、例えば、トリメチルアミノエチル基、トリメチルアミノプロピル基、トリメチルアミノブチル基などのような基として導入するのが好ましい。リンカー基となるアルキレンがあまりに長いと生成する無機ポリマーとアニオン性界面活性剤との相互作用が弱くなり好ましくない。

[0013] 「重合可能な無機モノマー」自体が正電荷を有していない場合には、「重合可能な無機モノマー」及び「電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマー」を混合して使用するのが好ましい。この混合比には特に制限はないが、後者は無機ポリマーの形成だけでなくアニオン性界面活性剤との相互作用も担うことになるので、モル比で1:0.5~10、よりこのましくは、1:0.5~5程度である。

本発明の方法における無機モノマーを重合させる方法としては、無機モノマーの種類に応じた重合方法を採用することができるが、本発明の方法はキラルな界面活性剤の自己組織体を鋳型として重合させるものであることから、激しい攪拌を必要とする重合方法は好ましくない。可能な限り静置させた状態で重合可能な方法が好ましい。このような重合のためには、アルコキシシランが好適である。

[0014] キラルな界面活性剤の自己組織体を鋳型にして、無機モノマーは当該アニオン性界面活性剤との相互作用を保った状態で重合させることにより、この鋳型に対応した

無機ポリマーを製造することができる。

このようにして製造された無機ポリマーは、溶媒を分離した後も鑄型となったアニオン性界面活性剤を含有している。このままの状態でもキラリティが存在するので、本発明のキラルな無機メソポーラス物質として使用することができる。しかし、必要に応じて、鑄型となっているキラルな界面活性剤の自己組織体を除去することもできる。鑄型となっているキラルな界面活性剤の自己組織体を除去する方法としては、アニオン性界面活性剤を水などの溶媒で流出させる方法や、高温で焼成する方法などの各種の方法が挙げられる。高温で焼成する場合には、アニオン性界面活性剤のみならず、「電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマー」における有機基も焼成により消失することになる。

[0015] また、本発明は前記の方法によって製造され得る実質的に無機ポリマーからなる物質であって、キラルな捻れ構造を有し、かつメソポーラスであることを特徴とするキラルな無機メソポーラス物質を提供するものである。本発明のキラルな無機メソポーラス物質は、製造方法の如何によらず、実質的に無機ポリマーから物質であって、キラルな捻れ構造を有することにより「キラル」であり、かつメソポーラスであるという特徴を有するものである。本発明のキラルな無機メソポーラス物質は、前記の特徴を有するものである限り、鑄型であるキラルな界面活性剤を含有した状態であってもよいし、鑄型であるキラルな界面活性剤が除去された状態のものであってもよい。

本発明のキラルな無機メソポーラス物質は、キラルな界面活性剤の自己組織体を鑄型として製造されるものであることから、その構造は鑄型となるアニオン性界面活性剤の自己組織体の構造に依存しているが、通常は六方晶系の単位となり、この六方晶形が図3bに例示されるような捻れ構造となることからキラリティーが生じてきていると考えられる。そして、後述する例においては、この六角形の直径が200–400nmで、六角柱の最大長は約6 $\mu$ mで、捻れのピッチは約1.5 $\mu$ mである。電子顕微鏡による観察ではこの六角柱が捻れた棒状に観察できる。そして、この六角柱は、螺旋状の無機ポリマーから形成されている。図3cはこの六角柱の断面を示しており、六角形の中の丸印が1本1本の無機ポリマーの鎖を示している。図3cはこのような線状の無機ポリマーが捻れた六角柱の中で螺旋状で存在していることを示している。このよ

うな捻れてラセン状になった線状の束として棒状の集合体を形成してことも本発明のキラルな無機メソポーラス物質の特徴のひとつである。そして、これらの線状の無機ポリマーの間にメソポーラスな構造が生じていると考えられる。

[0016] 本発明のキラリティーを持つ無機メソポーラス物質は、各種の化学反応あるいは化学プロセス(例えば、分離プロセス、濃縮プロセス)に使用することが出来る。それら化学反応あるいはプロセスに、キラルな原料あるいはキラルな生成物が関係する時に、本発明のキラリティーを持つ無機メソポーラス物質は特定のキラリティーに特異に作用するので特に有効である。第一の適用方法は、キラルな無機メソポーラス物質の細孔内において化学反応を行い、キラルな原料、非キラルな原料、あるいはラセミックな原料から、キラルな物質を合成する方法である。この方法は、反応が液相、気相、あるいは超臨界流体の中で行うことが出来る。反応槽としては、固定層あるいは流動層など通常化学工業で使用されている方法が適用できる。第二の適用方法は、本発明のキラルな無機メソポーラス物質を用いて、キラルな物質あるいはラセミックな物質から、特定のキラルな物質を濃縮あるいは分離する方法である。この場合も濃縮あるいは濃縮が液相、気相、あるいは超臨界流体の中で行うことが出来る。濃縮あるいは分離においては、本発明の物質を筒状のカラムに充填して、その中に原料流体を適当な速度で流せばよい。本発明の方法は、ラセミ体の分離には特に有効である。

[0017] さらに、本発明は、前記した本発明のキラルな無機メソポーラス物質の細孔表面に金属を化学的又は物理的に固着させることからなる金属ナノワイヤーを含有したキラルな無機メソポーラス物質複合体の製造方法、及びさらに、これから無機メソポーラス物質を除去することからなる金属ナノワイヤーを製造する方法を提供するものである。

本発明のこの方法におけるキラルな無機メソポーラス物質の細孔表面に金属を化学的又は物理的に固着させる方法としては、当該細孔に金属又は金属原子が取り込まれて、相互に固着された状態を形成できるものであれば特に制限はない。具体的には、例えば、本発明のキラルな無機メソポーラス物質を水溶性金属塩で処理する方法、より具体的には、金属塩を含有する水溶液へ含侵する方法、当該細孔に金属を蒸着させる処理によるもの、より具体的には、化学蒸着などにより蒸着させる方

法が挙げられる。

このようにして得られた、金属ナノワイヤーを含有したキラルな無機メソポーラス物質複合体を酸、例えば硫酸、フッ化水素酸などで処理することにより、無機メソポーラス物質を除去することにより、金属ナノワイヤーを製造することができる。本発明のこの方法で製造された金属ナノワイヤーは、本発明の無機メソポーラス物質に類似した捻れ構造を有しており、ラセンのピッチによってはスプリングのような弾力を持たせる可能性も期待される。

[0018] 本発明をさらに詳細に説明するために、以下に、無機モノマーとしてシランを用い、アニオン性界面活性剤としてN-ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩( $C_{14}$ -L-AlaS)を用い、重合可能な無機モノマーとしてテトラエトキシシラン(TEOS)、及び電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマーとしてN-トリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド(TMAPP)の混合物を用いた例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

本発明者らは、N-ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩を水に溶解し、この溶液に少量のHClを加えて、部分的に中和されたN-ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩の水溶液を調製した。重合可能な無機モノマーとしてテトラエトキシシラン(TEOS)、及び電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマーとしてN-トリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド(TMAPP)の混合物のメタノール溶液を加えて重合して、キラルなメソ構造の生成物を得た。この反応混合物のモル比は、 $C_{14}$ -L-AlaS:HCl:TMAPP:TEOS:H<sub>2</sub>Oが1:0.16:7:1722であった。

[0019] 得られた部分的に中和されたN-ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩を含有するポリシランを焼成したシリカのX線回折(XRD)を測定した。 $2\theta = 1.5 \sim 6^\circ$ の範囲で観測されたX線回折(XRD)の結果を図1に示す。図1の縦軸は強度を示し、横軸は $2\theta / ^\circ$ を示す。この結果、本発明のキラルなメソ構造を有する焼成したシリカは、 $2\theta = 1.5 \sim 6^\circ$ の範囲で図1において10、11、及び20で示される3本のピークを観測することができ、 $2\theta = 2.3$ におけるdが3.8nm、4.0におけるdが2.2nm、4.

6におけるdが1.9nmであった。このことから、得られた本発明のキラルなメソ構造を有する焼成したシリカは、 $a = nm(2d_{100} / \sqrt{3})$ のp6mm単位セルからなる2d-六方晶系であることが示された。

次に、得られた本発明のキラルなメソ構造を有する焼成したシリカを、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。この結果を図2に図面に代わる写真で示す。図2aが走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した写真である。写真の下側の目盛りは1目盛りが1 $\mu$ mであることを示している。この写真から、このシリカが捻れた構造を有していることが分かる。そして、この捻れは右捻れのものと同左捻れのものも存在していることもわかる。さらに、この捻れた棒状物の断面が六角形で、六つの表面には棒の軸に沿ったねじれた溝を観測することができる。この走査型電子顕微鏡(SEM)像は、この物質が捻れた棒状の六方晶状であり、その直径が200-400nmで、最大長は約6 $\mu$ mで、捻れのピッチは約1.5 $\mu$ mであることを示した。

[0020] 図2のb~dは、X線回折及びSEMの観察に基づいて、この物質の構造を推定し、その構造を模式的に示したものである。X線回折及びSEMの観察によれば、SEMで観察された棒状物は、長い線維状の無機ポリマーが束になって断面が六角形の柱状物を形成し、しかもその六角形の線維の束が右方向又は左方向に捻れた構造をしていることがわかる。本発明のキラルなメソ構造を有する無機ポリマーのこのような構造を模式的に示しているのが図2bである。図2bに示しているのは片方に捻れた(右方向)構造を示している。そして、この捻れによりキラリティーが生じていると考えられる。図2cは、このような捻れた六角柱の末端の断面を模式的に示している。この断面には、多数の長い線維状の無機ポリマーからなる溝(図2cでは丸印で示されている。)が整列している。図3dは、棒状物(長い線維状の無機ポリマーの束からなる六角柱)の内に存在している1本の溝の捻れを模式的に示したものであり、2dキラルな溝を形成している状況を示している。この1本1本の捻れにより、全体として捻れた六角柱の形態になると推定される。

[0021] 次に、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、このキラルな物質のメソポーラス構造をさらに解析した。走査型電子顕微鏡(SEM)で得られる二次元(2d)の像から直接三次元情報を理解することは困難であるから、TEMによる測定結果をコンピューターシ

ミュレーションを用いて三次元化することにより、さらに詳細にこの物質の構造を確定することが可能となるからである。この結果を図3に図面に代わる写真で示す。図3a～cはこの棒状物の透過型電子顕微鏡(TEM)による像を示し、それぞれ順次拡大率を上げて観察したものである。図3a～c中のバーはそれぞれ、100nm、50nm、及び20nmを示す。図3dはこれらの結果に基づいてシミュレーションにより作製した像である。図3中の矢印は捻れた棒状物のフリンジ(10)を示し、矢頭印はフリンジ(11)を示す。

このシミュレーションの結果は、観察されたTEM像にかなり一致している。図3dのシミュレーション像における暗い菱形のコントラストは、この棒状物が六角柱であることによる厚さの効果である $\langle 01 \rangle$ エッジの投影によるものであると考えられる。しかし、実際のTEM像で観察されるこのようなコントラストは、極めて弱いものであった。棒状物の中の溝がキラルであるか否かをTEM像から直接みることは困難であるが、棒状物の中に存在するこのような2d-六方晶のキラルな溝が投影像のシミュレーションにより作製される。

観察されたTEM像から、図3における矢印及び矢頭印によって示される2種類のフリンジの存在がわかる。このフリンジは(10)及び(11)の面間隔にそれぞれ対応している。 $\langle 01 \rangle$ 方向のひとつが電子ビームに平行である場合には、この(10)の面間隔によるフリンジが現れる。棒が $60^\circ$ 捻れている2つの(10)のフリンジの間は、これらのフリンジの距離を意味しており、これらは1ピッチの $1/6$ である(TEM像においては、隣接する2つの矢印の間の距離に相当する。)。また、(11)のフリンジは、2つの(10)のフリンジの丁度中間に位置している。

いくつかの(10)のフリンジは、より長くかつより捻れているものが観察された。これは、これらの棒状物が電子ビームに対して完全に垂直に位置していないために生じたと考えられる。ひとつの棒状物におけるいろいろな位置での(10)フリンジの変化は、この棒状物が完全に真っ直ぐでないためである。

[0022] そこで、さらに詳細なTEM像を測定した。この結果を図4に図面に代わる写真で示す。図4bは棒状物の透過型電子顕微鏡(TEM)による像を示す。バーは50nmを示す。図4cは $15^\circ$ 傾いていると仮定したときのシミュレーションにより作製した像を示す。

。図4aは、棒状物の傾斜に対する電子ビームの照射を模式的に示したものである。ここでも図4cに示されるシミュレーション像は完全に観察されたTEM像に一致した。この像では、全ての(10)のフリンジはより激しく曲がっており、その曲がり方は棒の内側で同じである。これらの棒状物が電子ビームに対して相対的に同じ方向に傾いている場合には、右キラルと左キラルとは(10)フリンジの曲がり方の方向が反対になっている。

(10)フリンジの曲がり方の方向から、その棒状物が右キラルか左キラルを知ることができる。TEM像で観察されたこの棒状物は左キラルである。

そして、このメソポーラスシリカは真っ直ぐな又は周期的に捻れた高度な六方晶構造をしている。

[0023] 次に、本発明のこのような無機ポリマーの空隙を測定するために、窒素による脱吸着曲線を求めた。その結果を図5に示す。図5のグラフの縦軸は体積( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{STP}$ )を示し、横軸は相対圧力( $P/P_0$ )を示す。BJHポアーサイズのグラフの横軸はポアー直径(nm)を示す。この結果、この無機ポリマーは、直径が2.2nmのBJH(Barrett-Joyner-Halenda)孔を有するメソポーラスな単一構造であることがわかった。また、BET(Brunauer-Emmett-Teller)表面積は $600 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であり、メソポアーの体積は $370 \text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ であった(図5参照)。

[0024] さらに、この物質の光学純度を測定するために、合成されたゲルのCD(円二色性(circular dichroism))を測定した。ゲルの反応混合物のモル比は、 $\text{C}_{14}\text{-L-AlaS}:\text{HCl}:\text{TMAPS}:\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}$ が1:0.16:7:1722であり、測定条件は、 $22^\circ\text{C}$ でセル長1cmのセルで、スペクトロポーリメーター(JASCO J-710)を用いて測定した。測定されたCDのチャートを図6に示す。

この結果、アシルグルタメイトに類似したキラルなミセルによる典型的なCDスペクトルであるポジティブサインの210–250nmのCDバンドが示された(図6参照)。アシルグルタメイトによるミセルは、規則正しく自己集合した光学的に純粋なものであることが既に報告されておいる。

一方、ラセミ体の $\text{C}_{14}\text{-DL-AlaS}$ から合成されたゲルはCDのバンドを示さなかった(ここではデータは示していない)。本発明者らは、左-/右-キラルの比が、6.

5/3. 5及び7. 5/2. 5のキラルなメソポーラスな物質を $C_{14}$ -L-AlaS/TMAPS及び $C_{14}$ -L-AlaA/APSからそれぞれ合成した。この結果は、キラルな界面活性剤のパッキング以外に、キラルな構造を形成するための競合的な要因が存在していることを示している。比較のために、ラセミ体のN-アシル-DL-アラニンナトリウム塩を用いて同様な合成を試みたところ、極少量の捻れた物質が得られたが、2d-六方晶のメソポーラスなシリカは不安定であった(焼成により崩壊した。)

[0025] キラルなメソポーラスなシリカの合成への本発明者らのアプローチは、キラルなノニオン性界面活性剤であるN-アシル-L-アラニンナトリウム塩と少量の遊離のN-アシル-L-アラニン、及びCSDAとしての第四級アンモニウムシラン又はアミノシランにおけるミセルヘッドでの相互作用に基づくものであると考えられる。本発明者らは、HClで部分的に中和したN-ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩( $C_{14}$ -L-Ala S)、並びにN-トリメチルシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド(以下、これのカチオン部分をTMAPSと言う。)及び3-アミノプロピルトリメチルシラン(APS)を用いることによりキラルなメソ構造が形成されることを証明した。

そして、本発明者らは、このようなキラルなメソ構造をした無機ポリマーが生成する機構を推定した。この機構を模式的に示したものが図7である。図7は、本発明におけるキラルな界面活性剤の自己組織体の鑄型と、無機ポリマーの配置を模式的に示したものであり、アニオン性界面活性剤の負電荷の官能基( $-COO^-$ )の先端部分及びその遊離体( $-COOH$ )、並びに第四級アンモニウムシランTMAPSの正電荷の相互作用(図7a)、並びにアミノシランAPSとの相互作用(図7b)を模式的に示したものである。

図7に示されるように、キラルな界面活性剤がその疎水性部分を中心にして、外側に親水性の基を出してラセン状に自己集合して、キラルな界面活性剤の自己組織体を形成する。そして、そこに部分的に存在する遊離体( $-COOH$ )が、キラルな液晶系においてデカノールのような共界面活性剤として作用し、それがミセルにおける両親媒性物質による構造の変化を誘発させ、ミセルの形態をキラルなミセル構造へとねじれさせる。そして、外側の親水性の部分が、コレステリック相を形成するためにキラルで規則正しく集積され、

キラルな界面活性剤の自己組織体を形成する。

このようにして形成されたるキラルな界面活性剤の自己組織体にさらに外側に、カウンターイオン(アニオン性界面活性剤の場合には、親水性の基がアニオンであるから、カウンターイオンはカチオンとなる。)を有するTMAPS又はAPSの正電荷を有するアンモニウムサイトが、その周囲に固定される。そして、このように静電的に固定化されたTMAPS又はAPSに基づいて無機モノマー(例えば、テトラエトキシシラン(TEOS))の重合反応を生起させることにより、図7に示されるような無機ポリマーが形成される。このようにして形成された無機ポリマーは、キラルな界面活性剤の自己組織体のラセン構造をそのまま反映しており、キラルな界面活性剤の自己組織体を鋳型にした無機ポリマーとなる。

[0026] 次いで、必要により鋳型となったキラルな界面活性剤の自己組織体を、洗浄又は焼成により除去することにより、キラルなメソ構造を有する無機ポリマーだけが残されることになる。焼成温度を上げれば、無機ポリマーに懸垂している有機部分(アルキルアンモニウム部分)も除去することができる。

このような機構において重要なことは、鋳型の形成と当該鋳型に沿って静電的に固定化され得る基を有する無機モノマーを用意することである。また、使用するキラルな界面活性剤の種類、キラルな界面活性剤の自己組織体の形成方法、その除去方法、無機ポリマー骨格に懸垂している残基の種類などを適当に選択することにより、メソポーラス構造の大きさを調節することも可能である。

即ち、本発明は、キラルな界面活性剤の自己組織体によりラセン状の捻れを有する鋳型を形成することにより、キラルな捻れを有する鋳型を形成することができること、及び当該鋳型に沿って静電的に固定化され得る基を有する無機モノマーを配置して当該無機モノマーを重合させることにより、従来不可能とされていたキラルなメソポーラスな構造を有する無機ポリマーを製造し得ることを明らかにしたものである。

[0027] 本発明のキラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質は、メソポーラスであるという性質を利用して、この細孔部分に各種の分子を選択的に取り込むことができる。また、キラリティーを有していることから、片方の光学活性体を選択的に生成又は分離することが可能となる。例えば、ラセミ体の分離に使用したり、不斉合成の反応場と

して使用することも可能となる。また、本発明のキラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質は、キラルな金属ナノワイヤーを製造する際のテンプレートとして使用することもできる。さらに、このようなナノワイヤーにおけるピッチの長さである捻れの程度を変化させると、金属ナノワイヤーからなるナノスプリングを製造することも可能となる。

[0028] 例えば、本発明のキラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質に、CoやPtをこのキラルな溝の中に挿入してナノワイヤーを製造した。このようにして製造されたナノワイヤーのTEM像を図8に図面に代わる写真で示す。図8a及び図8bは、それぞれ異なるキラルな棒状物に挿入されたCoナノワイヤー(図8a)及びPtナノワイヤー(図8b)を示すTEM像である(TEM像では黒くなっている。)。なお、Coワイヤーでは、いくらかのCoが棒状物の外側の表面にあふれている(図8a)。図8cは異なる溝を模式的に示したものである。ワイヤーが異なる溝に挿入された場合には、これらの溝はそれぞれ螺旋状に曲がっているのでワイヤーの曲がりも異なってくる。図8aの矢印及び矢頭で示されたCoワイヤーのコントラストから、Coワイヤーの捻れ方がことなっていることが分かる。このことも、これらの溝がキラリティーを持っていることを明らかにするものである。投影像ではかならずしも明瞭ではないが、多くのPtワイヤーが溝に挿入された。

[0029] 本発明者らは、キラルな界面活性剤の自己組織体を形成することができるキラルな界面活性剤を用いて高品質のキラルなメソポーラス構造を得ることができることを世界で初めて示してきた。本発明のキラルなメソポーラス構造の形成は、鑄型であるキラルな界面活性剤の自己組織体の形成によるところが大きく、このようなキラルな界面活性剤のミセルの頭の部分の配向性の多くは熱力学的に制御されるものであるが、場合によっては熱力学的な制御だけでなく、速度論的に制御されている可能性がある。キラルな界面活性剤の自己組織体の形成が速度論的な制御を受ける場合には、形成されたミセルが常に安定に存在するものではないことから、使用する界面活性剤の種類によってはキラルな界面活性剤の自己組織体が形成されたときに無機ポリマーをタイミングよく重合させることが必要となる。

発明の効果

[0030] 本発明は、キラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質及びその製造方法を初めて提供するものである。本発明のキラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質は、キラリティーを有し、かつメソポーラス構造を有していることから、従来のメソポーラスな物質の特性を有しているだけでなく、キラリティーによる選択能も同時に有しており、光学活性材料として使用できるだけでなく、ラセミ体の分離、不斉合成の反応場としての広範囲な利用性がある。また、本発明のキラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質は、ナノスケールの溝を有し、しかもその捻れがキラルであることから、キラルなナノワイヤーなどのナノテクノロジーにおける材料や鑄型としても極めて有用である。

#### 図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は、本発明の方法で有られたキラルなメソポーラスシリカのX線回折(XRD)パターンを示す。

[図2]図2aは、焼成したキラルなメソポーラスシリカの走査型電子顕微鏡(SEM)像を図面に代わる写真で示す。図2bはSEMで観察された棒状物を模式的に示したものであり、図2cはその断面を模式的に示したものである。図2cでは棒状物の内部に多数の溝(丸印)が存在していることを示している。図2dはこれらの溝の捻れを模式的に示したものである。

[図3]図3は、本発明の無機ポリマーからなる棒状物の透過型電子顕微鏡(TEM)による像とその解析の結果を示す図面に代わる写真である。図3a~cはこの棒状物の透過型電子顕微鏡(TEM)による像を示し、それぞれ順次拡大率を上げて観察したものである。図3a~c中のバーはそれぞれ、100nm、50nm、及び20nmを示す。図3dはこれらの結果に基づいてシミュレーションにより作製した像である。図3中の矢印は捻れた棒状物のフリンジ(10)を示し、矢頭印はフリンジ(11)を示す。

[図4]図4は、本発明の無機ポリマーからなる棒状物の透過型電子顕微鏡(TEM)による像とその解析の結果を示す図面に代わる写真である。図4bは棒状物の透過型電子顕微鏡(TEM)による像を示す。バーは50nmを示す。図4cは15°傾いていると仮定したときのシミュレーションにより作製した像を示す。図4aは、棒状物の傾斜に対する電子ビームの照射を模式的に示したものである。

[図5]図5は、本発明のキラルなメソポーラスシリカの窒素ガスの脱吸着曲線及び孔の直径を測定した結果を示すグラフである。グラフの縦軸は体積( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{STP}$ )を示し、横軸は相対圧力( $P/P_0$ )を示す。BJHポアサイズグラフの横軸はポア直径(nm)を示す。

[図6]図6は、本発明のキラルなメソポーラスシリカのゲルのCDスペクトルを示す。

[図7]図7は、本発明におけるキラルな界面活性剤の自己組織体の鑄型と、無機ポリマーの配置を模式的に示したものである。アニオン性界面活性剤の負電荷の官能基( $-\text{COO}^-$ )の先端部分及びその遊離体( $-\text{COOH}$ )、並びに第四級アンモニウムシランTMAPSの正電荷の相互作用(図7a)、並びにアミノシランAPSとの相互作用(図7b)を模式的に示したものである。

[図8]図8は、本発明のキラルなメソポーラスシリカにCo又はPtを挿入して製造した金属ナノワイヤーの透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す図面に代わる写真である。図8aはCoを金属として用いた場合を示し、図8bはPtを金属として用いた場合を示す。図8a及び図8bの矢印及び矢頭印は金属ワイヤーの捻れを示している。図8cは製造された金属ワイヤーの捻れを模式的に示したものである。

[図9]図9は、実施例4で得られた本発明のキラルなメソポーラスなシリカのFE-SEMによる写真である。

[図10]図10は、実施例5で得られた本発明のキラルなメソポーラスなシリカのFE-SEMによる写真である。

[図11]図11は、実施例6で得られた本発明のキラルなメソポーラスなシリカのFE-SEMによる写真である。

[図12]図12は、実施例7で得られた本発明のキラルなメソポーラスなシリカのFE-SEMによる写真である。

[図13]図13は、実施例8で得られた本発明のキラルなメソポーラスなシリカのFE-SEMによる写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0032] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

## 実施例 1

### [0033] キラルなメソポーラスなシリカの製造

N-ミリストイル-L-アラニンナトリウム塩(0.32g、1mmol)を脱イオン水32gに溶解し、室温で攪拌した。この溶液に0.1M HCl(1.4g、0.14mmol)を加え、室温で激しく攪拌した。1時間攪拌した後、この溶液に、1.40gのテトラエトキシシラン(TEOS)と0.20gのN-トリメチルシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド(TMAPS)の混合物の50%メタノール溶液を加え、22°Cで攪拌した。その後、この混合物を2時間、22°Cで放置した。

さらに、80°Cで15時間保ち、キラルなメソ構造の生成物を得た。この生成物を遠心分離し、60°Cで乾燥して、キラルなメソポーラスなシリカを得た。

得られたゲルのCD(円二色性(circular dichroism))を22°Cでセル長1cmのセルで、スペクトロポーラリメーター(JASCO J-710)を用いて測定した。測定されたCDのチャートを図6に示す。

## 実施例 2

### [0034] 焼成したキラルなメソポーラスなシリカの製造

実施例1で得られた生成物を650°Cで6時間焼成することにより、テンプレートの界面活性剤及びシランの有機部分を除去し、キラルなメソポーラスなシリカを得た。

得られたキラルなメソポーラスなシリカのX線回折を図1に示し、電子顕微鏡写真を図2~4に示し、窒素の吸脱着曲線を図5に示す。

## 実施例 3

### [0035] キラルな金属酸化物ナノワイヤーの製造

キラルな金属ナノワイヤーを、キラルなメソポーラスシリカをテンプレートとして用いる2工程法により製造した。

0.15gのキラルなメソポーラスシリカを、合計で1.8-2.6mmolの金属前駆体である $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 及び $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ に含浸させた。Co及びPt前駆体を酸素雰囲気下で350°Cにゆっくりと加熱して活性化し、その後水素ガス流で300°C及び430°Cでそれぞれ還元した。

得られた金属ナノワイヤーの電子顕微鏡写真を図8a(Coの場合)、及び図8b(Pt

の場合)にそれぞれ示す。

#### 実施例 4

##### [0036] キラルなメソポーラスなシリカの製造

界面活性剤N-ミリストイルL-アラニンナトリウム(C<sub>14</sub>-L-AlaS)0.4gを水42.7g、0.1N塩酸1.8gに溶解し、室温で均一になるまでした後、テトラエチルオルソシリケート(tetraethyl orthosilicate(TEOS))1.96gとN-トリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド(N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (TMAPS))0.31gの混合物を加えてさらに5分間攪拌した。水溶液の攪拌を止めて30°Cで2時間静置し熟成させた後、80°Cで15時間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100°Cで一夜乾燥してキラルなメソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を600°Cで6時間焼成して目的のキラルなメソポーラスシリカ外殻を得た。

得られたメソポーラスシリカ複合体とメソポーラスシリカ外殻についてのX線回折パターンは、いずれも三本の回折ピークが $2\theta = 1 \sim 5$ の領域に見られ、それぞれ2d-ヘキサゴナルp6mm(2d-hexagonal p6mm)構造の10、11、20に指数付けされた。このように、実施例4のメソポーラスシリカにおいて、2d-ヘキサゴナルp6mm(2d-hexagonal p6mm)構造の二次元チャンネルが形成されていることが確認された。図9に示したように、実施例4のメソポーラスシリカをFE-SEMによって観察したところ、ロッド状の粒子がねじれた形態をしたものが見られた。これは、2d-ヘキサゴナルp6mm(2d-hexagonal p6mm)構造の二次元チャンネルが外見のねじれに沿ってらせん状に配列していることを示唆しており、キラルなメソポーラスシリカが得られた。このキラルなメソポーラスシリカのねじれの向きについて、ランダムに粒子を選び数えたところ、左巻き/右巻き=65/35であった。

#### 実施例 5

##### [0037] キラルなメソポーラスなシリカの製造

前記の実施例4の比較として熟成温度30°Cを28°Cとして実施した例を示す。

界面活性剤N-ミリストイルL-アラニンナトリウム(C<sub>14</sub>-L-AlaS)0.4gを水42.

7g、0.1N塩酸1.8gに溶解し、室温で均一になるまでした後、テトラエチルオルソシリケート(tetraethyl orthosilicate(TEOS))1.96gとN-トリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド(N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (TMAPS))0.31gの混合物を加えてさらに5分間攪拌した。水溶液の攪拌を止めて28°Cで2時間静置し熟成させた後、80°Cで15時間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100°Cで一夜乾燥してキラルなメソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を600°Cで6時間焼成して目的のキラルなメソポーラスシリカを得た。X線回折パターンよりこのメソポーラスシリカ複合体は、二本の回折ピークが $2\theta = 1 \sim 5$ の領域に見られ、それぞれ $2d$ -ヘキサゴナル $p6mm$ ( $2d$ -hexagonal  $p6mm$ )構造の10、11に指数付けされた。このように、得られたメソポーラスシリカ複合体において、 $2d$ -ヘキサゴナル $p6mm$ ( $2d$ -hexagonal  $p6mm$ )構造の二次元チャンネルが形成されていることが確認された。メソポーラスシリカ外殻の場合は、周期的規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造であると考えられる。このことから、 $2d$ -ヘキサゴナル $p6mm$ ( $2d$ -hexagonal  $p6mm$ )構造とメソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造が混在していることが考えられる。

また、得られたメソポーラスシリカをFE-SEMによって観察したところ、ロッド状の粒子がねじれた形態をしたものが見られた。観察結果を図10に示す。これは、 $2d$ -ヘキサゴナル $p6mm$ ( $2d$ -hexagonal  $p6mm$ )構造の二次元チャンネルが外見のねじれに沿ってらせん状に配列していることを示しており、キラルなメソポーラスシリカが得られた。キラルなメソポーラスシリカのねじれの向きについて、ランダムに粒子を選び数えたところ、左巻き/右巻き=60/40であった。

## 実施例 6

[0038] キラルなメソポーラスなシリカの製造

実施例4の比較として熟成温度30°Cを32°Cとして実施した例を示す。

界面活性剤N-ミリストイルL-アラニンナトリウム(C<sub>14</sub>-L-AlaS)0.4gを水42.7g、0.1N塩酸1.8gに溶解し、室温で均一になるまでした後、テトラエチルオルソシ

リケート(tetraethyl orthosilicate(TEOS)) 1.96gとN-トリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド(N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (TMAPS)) 0.31gの混合物を加えてさらに5分間攪拌した。水溶液の攪拌を止めて32°Cで2時間静置し熟成させた後、80°Cで15時間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100°Cで一夜乾燥してキラルなメソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を600°Cで6時間焼成して目的のキラルなメソポーラスシリカを得た。X線回折パターンよりこのメソポーラスシリカ複合体は、二本の回折ピークが $2\theta = 1 \sim 5$ の領域に見られ、それぞれ2d-ヘキサゴナルp6mm(2d-hexagonal p6mm)構造の10、11に指数付けされた。このように、得られたメソポーラスシリカ複合体において、2d-ヘキサゴナルp6mm(2d-hexagonal p6mm)構造の二次元チャンネルが形成されていることが確認された。メソポーラスシリカ外殻の場合は、周期的規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造であると考えられる。このことから、2d-ヘキサゴナルp6mm(2d-hexagonal p6mm)構造とメソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造が混在していることが考えられる。

また、得られたメソポーラスシリカをFE-SEMによって観察したところ、ロッド状の粒子がねじれた形態をしたものが見られた。観察結果を図11に示す。さらにロッド状粒子の軸もねじれたスパイラル状のものも見られ、その中間のものも存在した。これは、2d-ヘキサゴナルp6mm(2d-hexagonal p6mm)構造の二次元チャンネルが外見のねじれに沿ってらせん状に配列していることを示しており、キラルなメソポーラスシリカが得られた。キラルなメソポーラスシリカのねじれの向きについて、ランダムに粒子を選び数えたところ、左巻き/右巻き=60/40であった。

## 実施例 7

### [0039] キラルなメソポーラスなシリカの製造

実施例4の比較として熟成温度30°Cを40°Cとして実施した例を示す。

界面活性剤N-ミリストイルL-アラニンナトリウム(C<sub>14</sub>-L-AlaS) 0.4gを水42.7g、0.1N塩酸1.8gに溶解し、室温で均一になるまでした後、テトラエチルオルソシ

リケート(tetraethyl orthosilicate(TEOS)) 1.96gとN-トリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド(N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (TMAPS)) 0.31gの混合物を加えてさらに5分間攪拌した。水溶液の攪拌を止めて40°Cで2時間静置し熟成させた後、80°Cで15時間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100°Cで一夜乾燥してキラルなメソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を600°Cで6時間焼成して目的のキラルなメソポーラスシリカを得た。X線回折パターンより、メソポーラス複合体は周期的規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造であると考えられる。メソポーラスシリカ外殻は、ピークが見られず、600°Cの焼成によってメソ構造が崩壊してしまったと考えられる。

図12に示したように、この例で得られたメソポーラスシリカをFE-SEMによって観察したところ、無定形の粒子が見られる中に、ロッド状の粒子がねじれた形態をしたものがわずかに見られた。キラルなメソポーラスシリカのねじれの向きについては、ねじれたロッド状の粒子の数が少なかったため、数えることは出来なかった。

## 実施例 8

### [0040] キラルなメソポーラスなシリカの製造

実施例4の80°C、15時間静置のところを20時間静置した。

界面活性剤N-ミリストイル-L-アラニンナトリウム(C<sub>14</sub>-L-AlaS) 0.4gを水42.7g、0.1N塩酸1.8gに溶解し、室温で均一になるまでした後、テトラエチルオルソシリケート(tetraethyl orthosilicate(TEOS)) 1.96gとN-トリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド(N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (TMAPS)) 0.31gの混合物を加えてさらに5分間攪拌した。水溶液の攪拌を止めて30°Cで2時間静置し熟成させた後、80°Cで20時間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100°Cで一夜乾燥してキラルなメソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を600°Cで6時間焼成して目的のキラルな

メソポーラスシリカ外殻を得た。

図13に示したように、この実施例で得られたメソポーラスシリカをFE-SEMによって観察したところ、ロッド状の粒子がねじれた形態をしたものに加えて、ロッド状粒子の軸もねじれたスパイラル状の粒子が多く見られた。これは、得られたキラルなメソポーラスシリカの形態が、ねじれたロッド状タイプとスパイラル状のタイプと二種類あることを示しており、合成時間によってこのスパイラル状の粒子の割合が増加していることが示唆された。

### 産業上の利用可能性

[0041] 本発明は、キラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質であり、光学活性の物質の分離、製造において有用であるばかりでなく、本発明のキラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質はナノスケールの整然としたラセンでポーラスな構造を有していることから、各種のナノテクノロジーにおける材料、鑄型などとしても有用である。しかも、キラリティーを有しており新たな光学活性なナノテクノロジー分野を開拓するものである。したがって、本発明は、光学活性な物質の分野、メソポーラスな利用分野、及びナノテクノロジーの分野などにおける極めて広範囲な産業上の利用性を有するものである。

## 請求の範囲

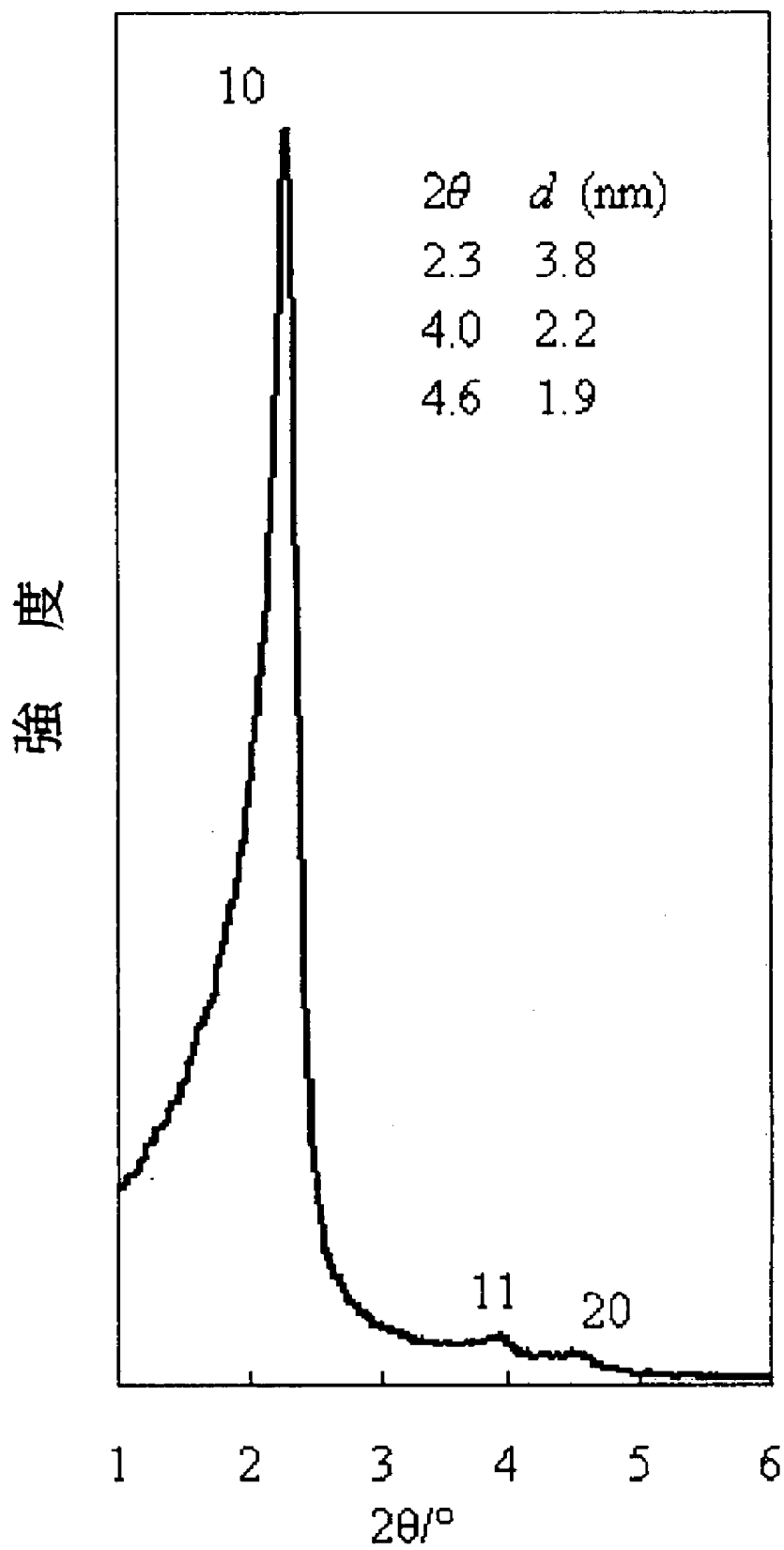
- [1] 溶媒の存在下に、キラルな界面活性剤の自己組織体を鋳型として、重合可能な無機モノマー及び電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマーからなる群から選択された1種又は2種以上の重合可能な無機モノマーを重合させることからなる、キラルなねじれ構造を有する無機メソポーラス物質を製造する方法。
- [2] キラルな界面活性剤が、キラルなアニオン性界面活性剤である請求項1に記載の方法。
- [3] キラルなアニオン性界面活性剤が、キラルなN-高級アルカノイルアミノ酸塩である請求項2に記載の方法。
- [4] 電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマーにおける電荷を有することができる官能基が、アミノ基又は置換アミノ基である請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [5] 電荷を有することができる官能基を有する重合可能な無機モノマーが、アミノ基又は置換アミノ基を有するアルコキシシランである請求項1～4のいずれかに記載の方法。
- [6] 溶媒が、水またはこれと相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒である請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- [7] キラルなアニオン性界面活性剤の溶液に酸を添加してなる請求項2～6のいずれかに記載の方法。
- [8] 酸の添加量が、モル比でキラルなアニオン性界面活性剤の0.05～0.5である請求項7に記載の方法。
- [9] 酸の添加量が、モル比でキラルなアニオン性界面活性剤の0.1～0.2である請求項7又は8に記載の方法。
- [10] さらに、鋳型となっているキラルな界面活性剤の自己組織体を除去することからなる請求項1～9のいずれかに記載の方法。
- [11] 鋳型となっているキラルな界面活性剤の自己組織体を除去する方法が、焼成によるものである請求項10に記載の方法。
- [12] 請求項1～11のいずれかに記載の方法によって製造し得る実質的に無機ポリマー

から物質であって、キラルな捻れ構造を有し、かつメソポーラスであることを特徴とするキラルな無機メソポーラス物質。

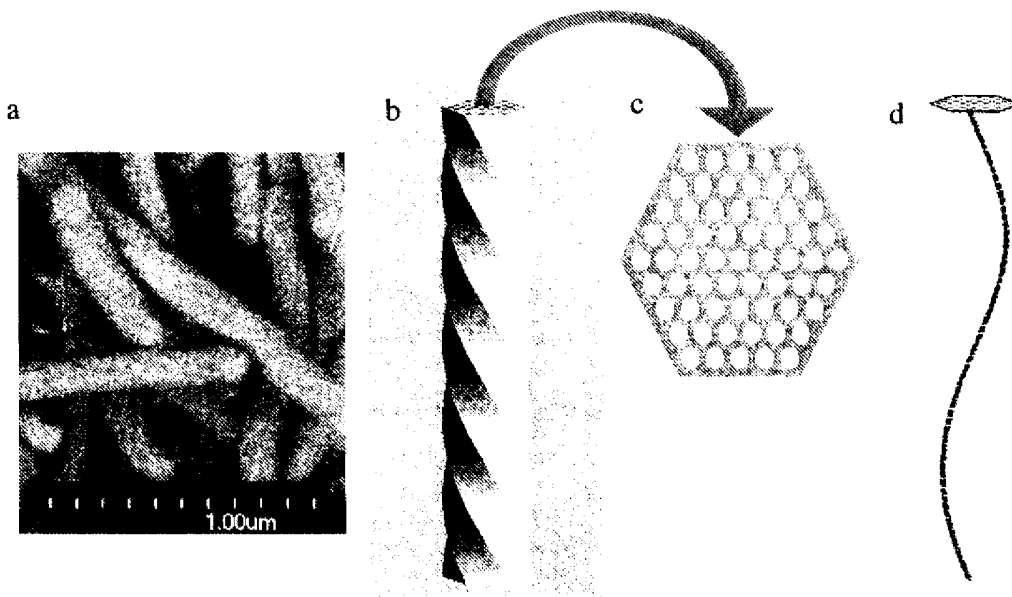
- [13] 無機メソポーラス物質が、鋳型であるキラルな界面活性剤を含有した状態のままである請求項12に記載のキラルな無機メソポーラス物質。
- [14] 無機メソポーラス物質が、鋳型であるキラルな界面活性剤が除去されたものである請求項12に記載のキラルな無機メソポーラス物質。
- [15] 無機ポリマーが、ケイ素含有化合物のポリマーである請求項12～14のいずれかに記載のキラルな無機メソポーラス物質。
- [16] ケイ素含有化合物のポリマーが、シリカである請求項15に記載のキラルな無機メソポーラス物質。
- [17] 請求項12～16のいずれかに記載のキラルな無機メソポーラス物質の細孔表面に金属を化学的又は物理的に固着させることからなる金属ナノワイヤーを含有したキラルな無機メソポーラス物質複合体の製造方法。
- [18] キラルな無機メソポーラス物質の細孔表面に金属を化学的又は物理的に固着させる方法が、水溶性金属塩で処理する方法である請求項17に記載の方法。
- [19] 水溶性金属塩で処理する方法が、金属塩を含有する水溶液への含侵による方法である請求項18に記載の方法。
- [20] キラルな無機メソポーラス物質の細孔表面に金属を化学的又は物理的に固着させる方法が、蒸着処理によるものである請求項17に記載の方法。
- [21] 蒸着処理が化学蒸着である請求項20に記載の方法。
- [22] 請求項17～21のいずれかに記載の方法で製造された金属ナノワイヤーを含有したキラルな無機メソポーラス物質複合体から、無機メソポーラス物質を除去することからなる金属ナノワイヤーを製造する方法。
- [23] キラルな無機メソポーラス物質における無機ポリマーが、ケイ素含有化合物のポリマーである請求項17～14のいずれかに記載の方法。
- [24] ケイ素含有化合物のポリマーが、シリカである請求項23に記載の方法。
- [25] キラルな無機メソポーラス物質の細孔内において化学反応を行い、キラルな原料、非キラルな原料、あるいはラセミックな原料から、キラルな物質を合成する方法。

- [26] 請求項25の方法において、反応が液相、気相、あるいは超臨界流体の中で行われることを特徴とする方法。
- [27] キラルな無機メソポーラス物質を用いて、キラルな物質あるいはラセミックな物質から、特定のキラルな物質を濃縮あるいは分離する方法。
- [28] 請求項27の方法において、濃縮あるいは分離が液相、気相、あるいは超臨界流体の中で行われることを特徴とする方法。

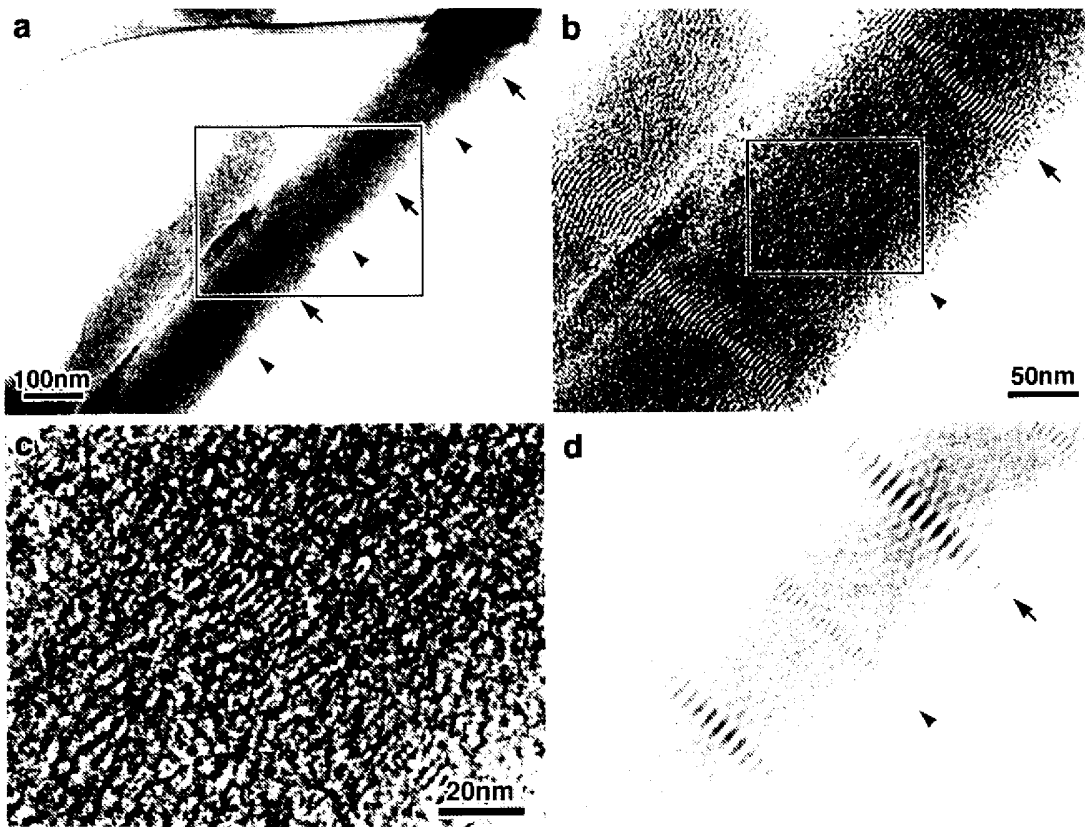
[図1]



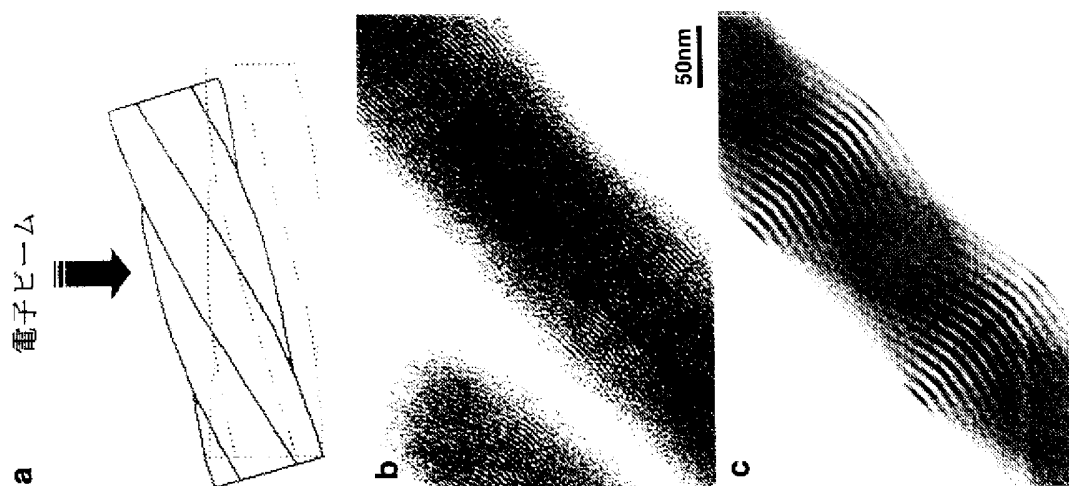
[図2]



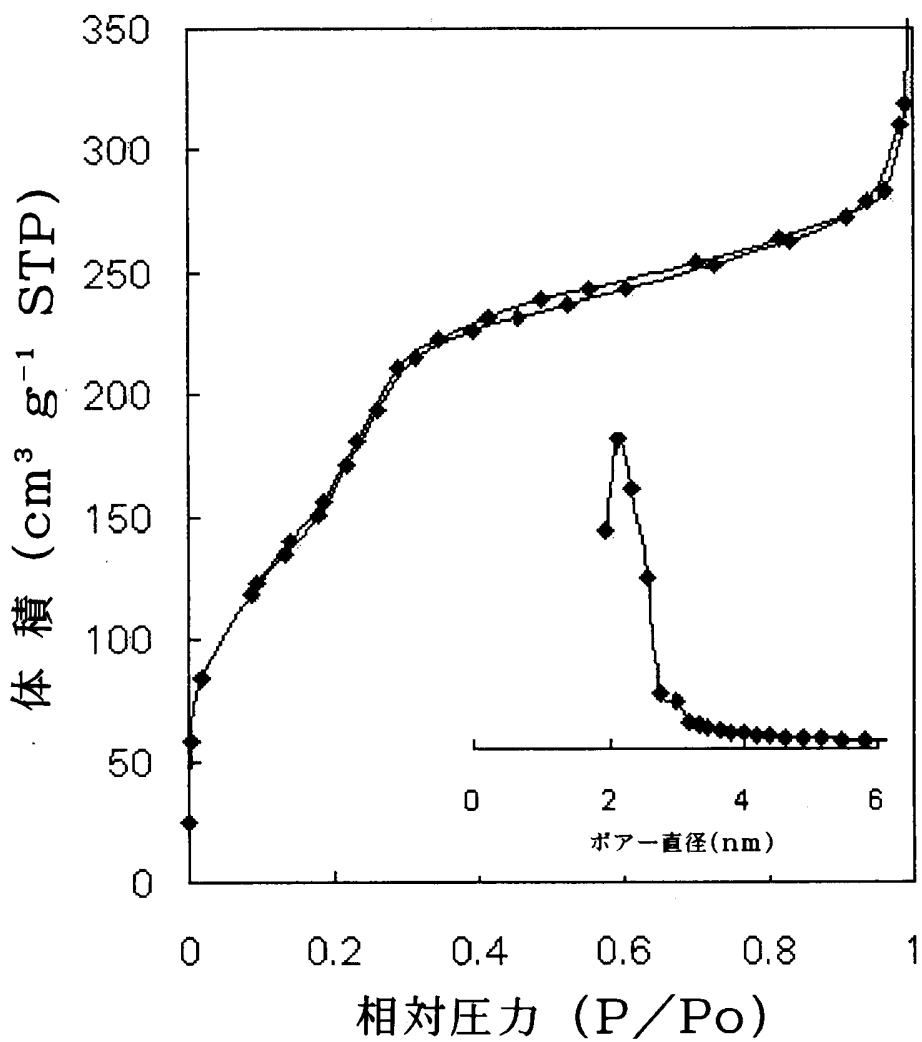
[図3]



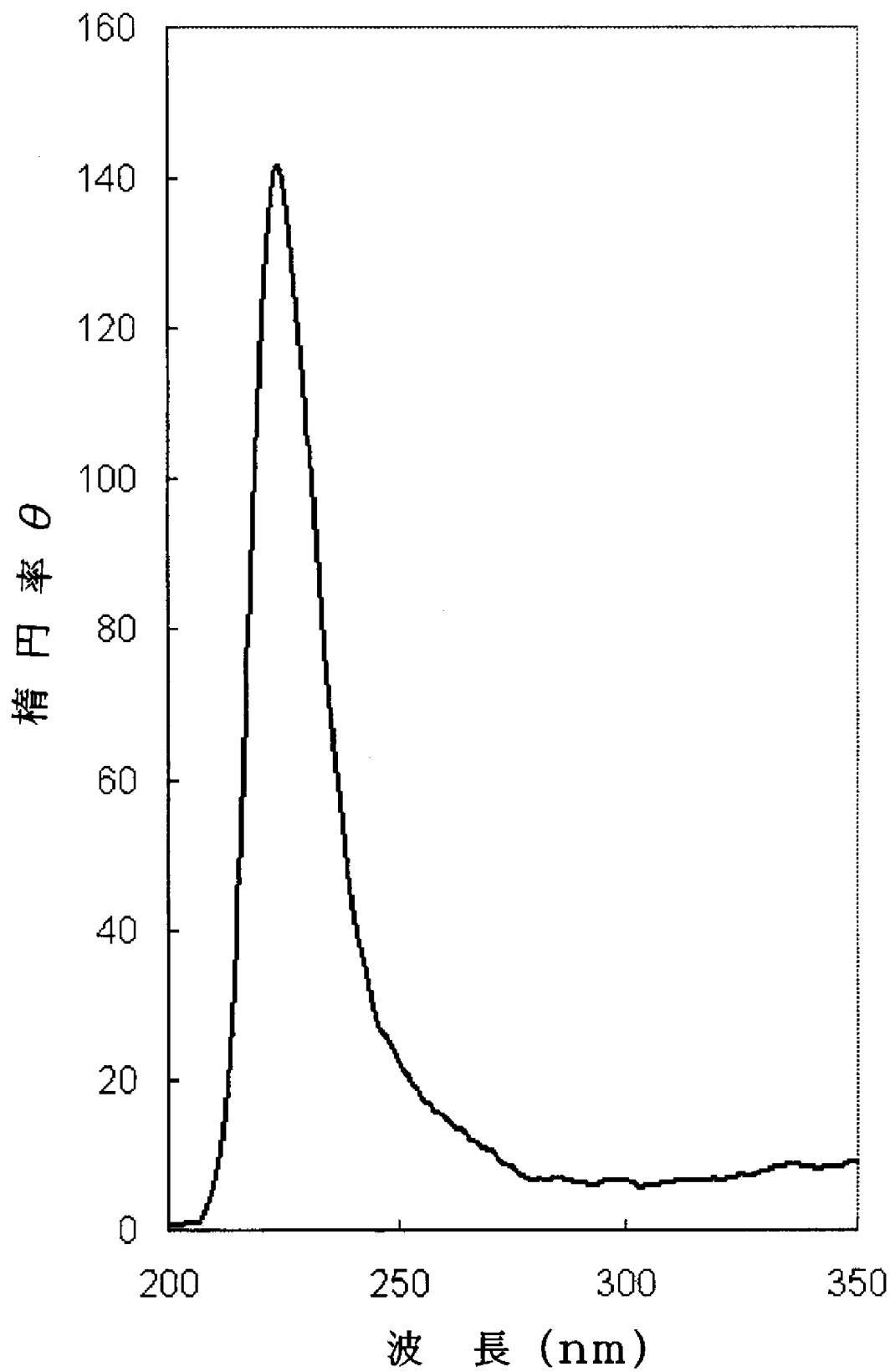
[図4]



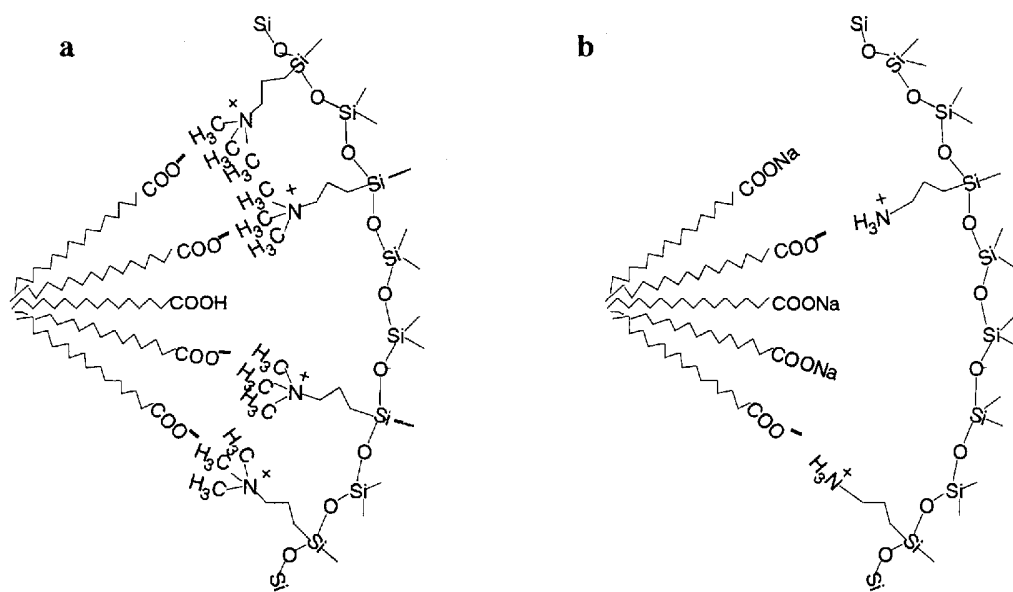
[図5]



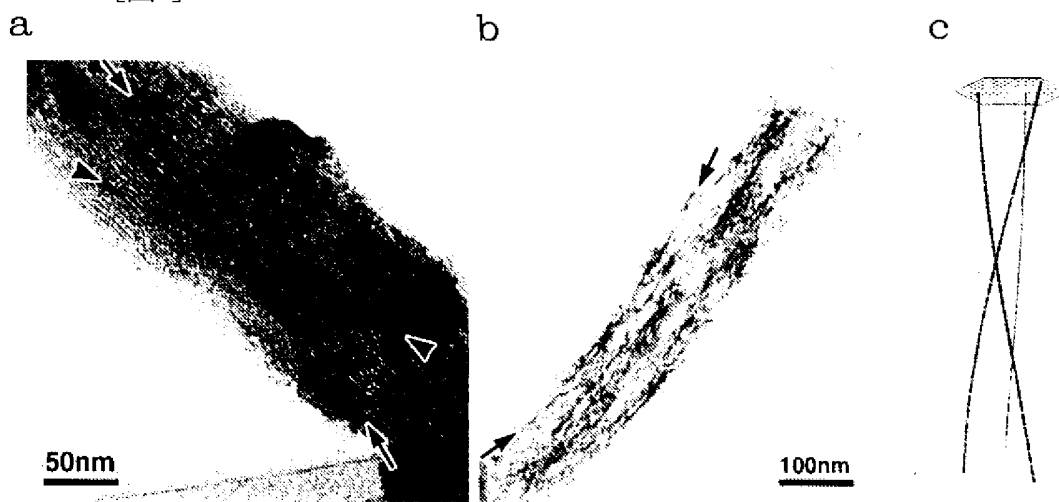
[図6]



[圖7]



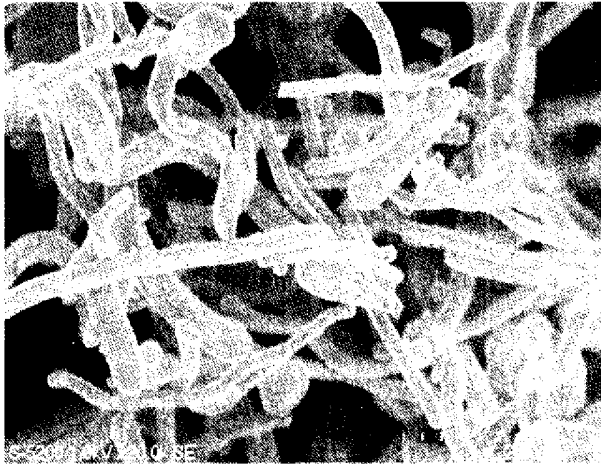
[圖8]



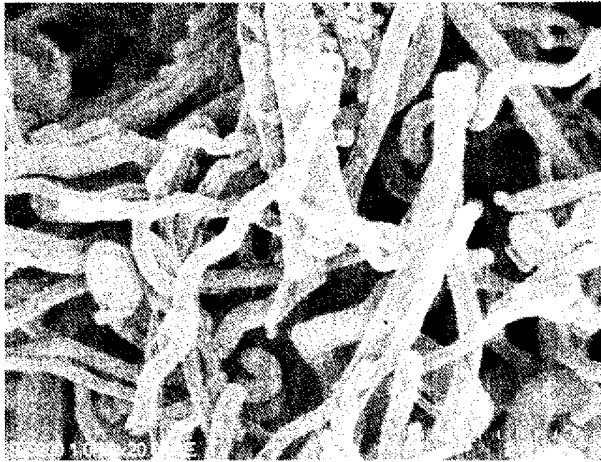
[圖9]



[図10]



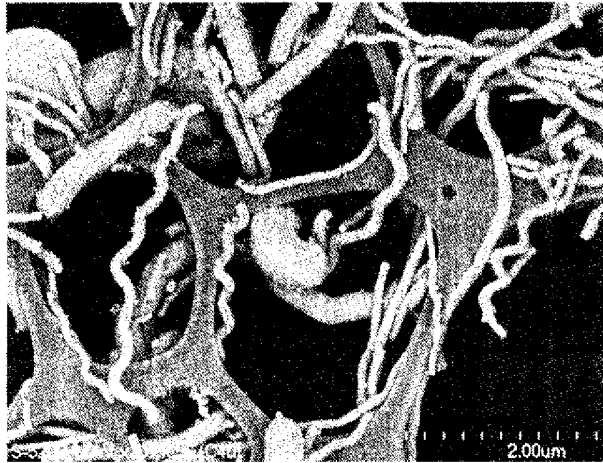
[図11]



[図12]



[図13]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. <sup>7</sup> C01B37/02, B01J20/10, 20/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>7</sup> C01B37/02, B01J20/10, 20/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-253705 A (Japan Science and Technology Corp.), 18 September, 2001 (18.09.01), Full text (Family: none)	1-28
A	ERIK DUJARDIN et al., "Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions", J.Mater.Chem., 2003, Vol.13, pages 696 to 699	1-28
A	JP 2000-233995 A (Canon Inc.), 29 August, 2000 (29.08.00), Claims; examples; Par. No. [0028] (Family: none)	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 August, 2005 (10.08.05)		Date of mailing of the international search report 30 August, 2005 (30.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHUNAI CHE et al., "A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure", Nature materials, 2003, Vol.2, pages 801 to 805	1-28

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int.Cl.<sup>7</sup> C01B37/02, B01J20/10, 20/30</p>														
<p>B. 調査を行った分野                  調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))                  Int.Cl.<sup>7</sup> C01B37/02, B01J20/10, 20/30</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2005年													
日本国実用新案登録公報	1996-2005年													
日本国登録実用新案公報	1994-2005年													
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-253705 A (科学技術振興事業団) 2001.09.18, 全文 (ファミリーなし)</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>ERIK DUJARDIN et al. 'Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions', J. Mater. Chem., 2003, Vol. 13, p. 696-699</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-233995 A (キャノン株式会社) 2000.08.29, 特許請求の範囲, 実施例, 【0028】 (ファミリーなし)</td> <td>1-28</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	JP 2001-253705 A (科学技術振興事業団) 2001.09.18, 全文 (ファミリーなし)	1-28	A	ERIK DUJARDIN et al. 'Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions', J. Mater. Chem., 2003, Vol. 13, p. 696-699	1-28	A	JP 2000-233995 A (キャノン株式会社) 2000.08.29, 特許請求の範囲, 実施例, 【0028】 (ファミリーなし)	1-28
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
A	JP 2001-253705 A (科学技術振興事業団) 2001.09.18, 全文 (ファミリーなし)	1-28												
A	ERIK DUJARDIN et al. 'Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions', J. Mater. Chem., 2003, Vol. 13, p. 696-699	1-28												
A	JP 2000-233995 A (キャノン株式会社) 2000.08.29, 特許請求の範囲, 実施例, 【0028】 (ファミリーなし)	1-28												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日 10.08.2005</p>	<p>国際調査報告の発送日 30.8.2005</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先                  日本国特許庁 (ISA/JP)                  郵便番号100-8915                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)                  大工原 大二                  電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	<p>4G 9343</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	SHUNAI CHE et al. 'A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure', Nature materials, 2003, Vol. 2, p. 801-805	1-28