

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02740

研究課題名(和文)多刺激応答性スマートナノファイバーの創製

研究課題名(英文)Design and Synthesis of Multistimuli-responsive Smart Nanofibers

研究代表者

津田 明彦(Tsuda, Akihiko)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号：20359657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、超分子ナノファイバーのさらなる高機能化と実用性の獲得を目的に、音・電気・光・熱などの複数の物理刺激に反応して、形態、状態、性質を可逆的に変化させることのできるスマートナノファイバーの開発を企てた。新たな共役配位子を合成し、その置換基変換によるサイズや構造の制御、及び金属変換による光学的・電子的性質の制御ができるまったく新しい金属-有機一次元配位ポリマーの開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において開発した金属-有機一次元配位ポリマーは、金属と有機配位子間に強い配位結合を形成し、またそれらの中で強い電子的相互作用を有することが明らかになった。本研究では、安定で高い重合度を有する金属-有機ハイブリッドポリマーの合成法についての学術的基礎を構築することができた。このような金属-有機ハイブリッドポリマーは、現在産業利用されているポリマーにはないユニークな光学的性質、および高い導電性や磁性を示すプラスチックや繊維材料となりうる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we have attempted to develop a smart nanofiber that can reversibly changes its morphology, state, and properties in response to multiple physical stimuli, such as sound, electricity, light and heat, with an objective of further improving the functionality and practicality of supramolecular nanofibers. A new  $\pi$ -conjugated ligand was synthesized, and then, a completely new metal-organic one-dimensional coordination polymer was developed, which can control its size and structure by modifications of substituent groups, and optical and electronic properties by modifications of the metal ions.

研究分野：有機化学

キーワード：高分子 有機合成 超分子 錯体 スマートマテリアル

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

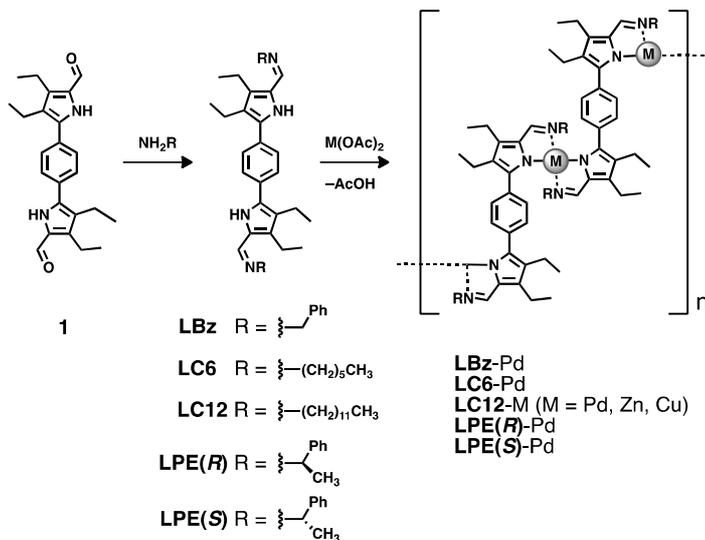
ナノファイバーは、再生医療工学や創傷材料などのヘルスケア、超純水製造フィルターやエアフィルターなどの環境工学、生体分子の精製などのバイオテクノロジー、複合材料の強化剤や防護服などの防犯・セキュリティ、ポリマーバッテリーや高分子膜燃料電池などのエネルギー分野、ボールペンなどのインクや塗料においての実用化が始まっている。ナノファイバーの産業利用は我が国の重要政策の一つに掲げられており、その市場規模は将来、非常に大きくなることが見込まれている。セルロースナノファイバー、キチンナノファイバー、カーボンナノファイバー、ナイロンナノファイバーなど安価で大量に製造することができるものに加えて、そのさらなる価値の向上と発展を導くことを目的として、合成化学的なアプローチによる機能性ナノファイバーの開発が求められている。これまでに、合成化学および超分子化学的なアプローチにより、様々な超分子ナノファイバーが合成されてきた。その構造や形成プロセスに関する研究が多く行われ、現在ではその機能に対するオリジナリティーが大きく問われるようになっている。そのような背景において、当研究グループは、声などの可聴音にตอบสนองして整列する超分子ナノファイバーの開発に成功した。ナノファイバーのサンプル溶液に人の声と同程度の周波数の可聴音を、スピーカーから照射すると、音の振動によって発生した音響流によってナノファイバーが整列して、直線二色性(LD)や複屈折などの光学的性質が誘起することを見出した。当該研究は、音の振動と物質の分子レベルでの関わりを明らかにした新たな発見であり、材料、食品、医療、ナノテクノロジー、分子機械など、様々な分野において、応用研究が期待されている。当研究グループの研究成果や活動は、様々なメディアで紹介され、社会から大きく注目されてきた。

### 2. 研究の目的

当研究グループで開発した音応答性ナノファイバーの大きさや形態は、熱によって変化し、その音響配向性が変化する。ここにさらに電気や光などの物理刺激で構造変化や性質変化を引き起こす機能を組み込めば、より多数のチャンネルでの物性制御が可能となり、その価値をより一層高めることができる。本研究課題では、超分子ナノファイバーのさらなる高機能化と実用性の獲得を目的に、音・電気・光・熱などの複数の物理刺激に反応して、形態、状態、性質を可逆的に変化させることのできる、これまでにまったく前例のないスマートナノファイバーの開発を企てた。

### 3. 研究の方法

金属と有機配位子を組み合わせて形成する二次元あるいは三次元の配位ポリマーには、ナノシート、金属有機構造体(MOF)、多孔性配位ポリマーなどが知られており、それらの多様な機能と性質が大きな注目を集めている。配位子と金属の巨大なネットワーク構造を有するそれらと比較して、一次元の直鎖構造を形成する配位ポリマーは溶液中で、それを構成する配位子と金属に容易に解離し、あるいは無秩序に凝集するなどして、機能性材料としての多岐にわたる応用が難しい。一方、ポリエチレンやポリウレタンなどのような一次元共有結合ポリマーは、熱による成形が可能な絶縁性のプラスチックとして、容器や包装用フィルムをはじめ、様々な用途に利用されている。有機配位子と金属による重合反応によってそのように強い一次元ポリマーを合成できれば、その実用的機能を維持したままでユニークな電子的性質および光学的性質を持つ新しい材料の創製につながることを期待される。本研究では、芳香環で架橋したピピロール( $\pi$ 共役配位子)と金属イオンを強固な配位結合で連結することによる、まったく新しい金属-有機一次元配位ポリマーの開発を企てた (Scheme 1)。



Scheme 1. 金属-有機 1 次元配位ポリマーの合成

### 4. 研究成果

多段階の合成ステップを経て有機配位子の前駆体 1 およびその誘導体を合成した。ピピロール 1 の末端ホルミル基にアミンを作用させ、イミン窒素にベンジル基を有する LBz、長鎖アルキル基を有する LC6 と LC12、光学活性置換基を有する LPE(R) と LPE(S)、をそれぞれ 75~96 % の収率で得た。これらを酢酸パラジウム、酢酸亜鉛、酢酸銅と混合することで、金属との共有結合と配位結合からなる金属-有機一次元配位ポリマーが形成することを見出した。得られたそれ

それぞれのポリマーの構造や物性について各種分光測定および HPLC を用いて調査した。加えて、TEM によるポリマーの直接観察を行った。

クロロホルム/アセトニトリル溶媒を用いた気相-液相拡散法によって LC6 の単結晶を得ることができ、X 線結晶構造解析に成功した(図 1)。その結果、LC6 内の 2 つのピロールはフェニレン Spacer を挟んで互いにアンチ配座をとり、ピロールとフェニレンの二面角は  $30.0^\circ$  で、不斉ねじれ構造をとっていることが明らかになった。

有機配位子として LBz、LC6、LC12、金属にパラジウムを用いていくつかの条件でポリマー合成に成功した。ジクロロメタンを溶媒とし、20 mM の配位子と 2 当量の酢酸パラジウムを混合して、室温で約二日間攪拌すると、金属-有機配位ポリマーが得られた。同条件で他の配位子についてもポリマー合成を行ったところ、ポリマーの形成が確認でき、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によるポリスチレン換算での重量平均分子量(Mw)は、LBz-Pd = 68200、LC6-Pd = 31840、LC12-Pd = 105810 g/mol となり、非常に大きなポリマーが形成していることがわかった。一方、動的光散乱(DLS)による粒径測定において、それぞれ平均粒径は 88、105、372 nm であった。末端イミノ基のアルキル鎖長が長くなり、ポリマーの有機溶媒に対する溶解性が向上し、より長鎖の一次元有機-金属ハイブリッドポリマーが形成したと考えられる。最も大きなポリマー構造を有する LC12-Pd の TEM 観察を行ったところ、一次元の配位ポリマーが基盤上で二次元的なネットワーク構造を形成している様子が観測された。

一般的に、金属-有機 1 次元配位ポリマーは、ユニット間の結合力が弱いために HPLC カラム内で解離したり、固定層に吸着されることが多い。しかし本系ではいずれのポリマーも配位子と金属が解離することなく溶出してきたことから、強い結合を形成している希有な例であると考えられる。それらの結果から、当該配位ポリマーは、剛直な一次元構造を持っていることが予想され、溶液の流れに沿って配向を示すことが期待される。そこで、そのサンプル溶液に可聴音を照射して音響流をつくり、直線二色性(LD)スペクトル測定を行ったが、期待した音響配向現象を確認することはできなかった。また、攪拌による有機 LD スペクトルも確認できなかった。ポリマーが音響配向現象を与えるためには、ポリマー分子の凝集による剛直性および直線性の増大が必要であると考えられる。

図 1 における X 線結晶構造解析から、フェニレン架橋ビピロールは軸不斉構造を持つことがわかる。そのような化合物が一次元の配位ポリマーを形成すれば、ポリマーのねじれ構造が予想される。実際に、分子モデル計算を行ったところ、一方向にねじれたらせんポリマー構造を確認することができた。当該ポリマーのらせん構造に着目し、イミノ部位に光学活性アルキル基を導入したフェニレン架橋ビピロール(LPE(R)と LPE(S))を合成した。LPE(R)あるいは LPE(S)と酢酸パラジウムから、配位ポリマーを合成したところ、配位子の吸収帯に強い CD の誘起が確認された(図 2)。励起子 CD キラリティー法によって、LPE(R)-Pd は M ヘリシティー、LPE(S)は P ヘリシティーを持つことが予想され、側鎖への点不斉の導入によって、ポリマーのねじれ方向を一方へ偏らせることに成功した。

また、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により、LC12 配位子の電気化学的性質を調査したところ、不可逆な酸化-還元波が確認された。しかし、金属-有機配位ポリマー構造を有する LC12-Pd は、多段階の可逆な酸化-還元波を与え、ユニークなレドックス活性を示すことがわかった。さらに、ポリマーの中心金属の違いによる光学的・電気化学的性質の違いを調査すべく、他の遷移金属との組み合わせによる一次元配位ポリマーの合成を検討した。LC12 と酢酸亜鉛または酢酸銅を混合し、ポリマー合成を検討したところ、パラジウム錯体よりも小さいが、配位ポリマーが形成していることを確認することができた。CV 測定により、合成した LC12-Zn、LC12-Cu の電気化学的性質を調査したところ、これらにも多段階の可逆な酸化-還元波がそれぞれに確認され、銅錯体はさらに酸化を受けやすくなっている

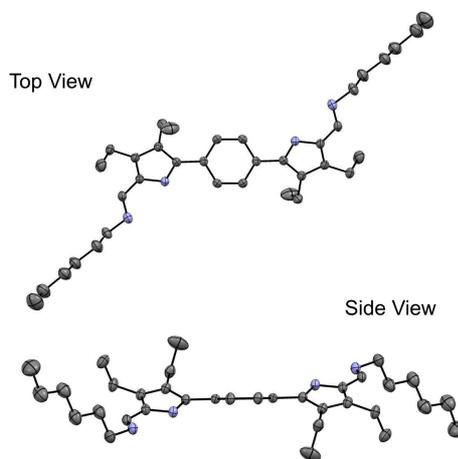


図 1. 有機配位子 LC6 の単結晶 X 線結晶構造(水素は省略)

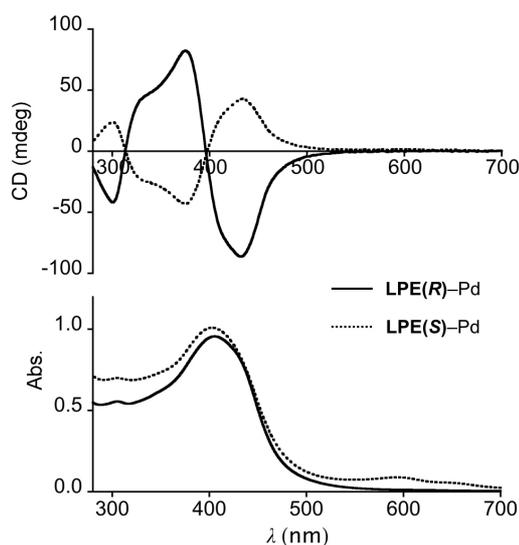


図 2. LPE(R)-Pd と LPE(S)-Pd の吸収スペクトル(下)と CD スペクトル(上)。

ることが明らかになった。これらの結果から、今回合成に成功した1次元配位ポリマーには、分子内で金属-配位子間の強い電子的相互作用を持っていることが期待される。

以上、本研究では新たな $\pi$ 共役配位子を合成し、その置換基変換によるサイズや構造の制御、及び金属変換による光学的・電子的性質の制御ができるまったく新しい金属-有機一次元配位ポリマーの開発に成功した。また現在、内蒙古医科大学(中国)との国際共同研究において、フェニレン架橋ユニットに替わって、光異性化を引き起こすユニットなどの導入にも成功しており、光、電気、音、熱などの複数の物理刺激に応答して構造や性質を変化させることができる一次元金属-有機配位スマートポリマーの開発につながることを期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 津田 明彦	4. 巻 74
2. 論文標題 音で流れるナノファイバー	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 繊維学会誌	6. 最初と最後の頁 292-297
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.2115/fiber.74.P-292">https://doi.org/10.2115/fiber.74.P-292</a>	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 津田 明彦	4. 巻 92
2. 論文標題 可聴音で配向する超分子ナノファイバー	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 31-37
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keigo Imamura, Yoshifumi Ueno, Seiji Akimoto, Kazuo Eda, Yanqing Du, Chaolu Eerdun, Meiling Wang, Kumiko Nishinaka, Akihiko Tsuda	4. 巻 1
2. 論文標題 An Acid-Responsive Single Trichromatic Luminescent Dye That Provides Pure White Light Emission	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 427-431
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cptc.201700108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Eiji Saito, Takumi Ako, Yasuhiro Kobori, Akihiko Tsuda	4. 巻 7
2. 論文標題 Switching of the $\pi$ -Electronic Conjugations in the Reductions of a Dithienylethene-Fused p-Benzoquinone	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 2403-2406
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C6RA27001H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 津田 明彦	4. 巻 67
2. 論文標題 音楽の音が引き起こすナノファイバーの動的整列現象	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 346-349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Akihiko Tsuda, Keigo Imamura, Eerdun
2. 発表標題 An Acid-Responsive Single Trichromatic Luminescent Bipyrrrole that Provides Pure White Light Emission
3. 学会等名 International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akihiko Tsuda, Ryo Muranaka, Yuto Suzuki, Yuka Hashimoto
2. 発表標題 Innovative Syntheses and Physical Operations of Functional Supramolecular Materials with Light and Sound
3. 学会等名 1st Functional Supramolecular Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihiko Tsuda
2. 発表標題 Photocontrol of Acoustic Alignments of Supramolecular Nanofibers
3. 学会等名 POLYMAT-2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akihiko Tsuda
2. 発表標題 Photocontrol of Acoustic Alignments of Supramolecular Nanofibers
3. 学会等名 GREEN 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akihiko Tsuda
2. 発表標題 Sound Induced Alignments of Supramolecular Nanofibers
3. 学会等名 中国・内蒙古師範大学 講演 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉本 敏幸、額爾敦、津田 明彦
2. 発表標題 共役ビピロール誘導体の金属架橋による一次元配位ポリマーの創製
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柳井 昌樹、古荘 義雄、津田 明彦
2. 発表標題 キラル置換基を有する両親媒性ジピリジルベンゼン誘導体の合成と渦中における動的挙動の解明
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Namin Dai, Nobuyasu Naruse, Yutaka Mera, Yoshio Furusho, Akihiko Tsuda
2. 発表標題 Synthesis of a Metalloporphyrin Supramolecular Microfiber
3. 学会等名 第7回 CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Namin Dai, Nobuyasu Naruse, Yutaka Mera, Yoshio Furusho, Akihiko Tsuda
2. 発表標題 Synthesis of a Metalloporphyrin Supramolecular Microfiber
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 戴 娜敏、津田 明彦、成瀬 延康、目良 裕、古荘 義雄
2. 発表標題 金属ポリフィリン超分子マイクロファイバーの創成
3. 学会等名 第15回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 津田 明彦
2. 発表標題 音と光による物質の状態と反応のオン・デマンド制御
3. 学会等名 高分子表面研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Akihiko Tsuda
2. 発表標題 Physical Controls of the Materials and Reactions by Sound and Light
3. 学会等名 Invited Lecture in Inner Mongolia University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津田 明彦
2. 発表標題 クロロホルムをC1ビルディングブロックとする光オン・デマンドポリマー合成
3. 学会等名 高分子学会中国四国支部「高分子講座」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihiko Tsuda
2. 発表標題 Physical Controls of the Material States and Reactions by Sound and Light
3. 学会等名 Inner Mongolia - Japan International Joint Research : Functional Molecular Chemistry Lecture Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fengying Liang, Masaki Yanai, Akihiko Tsuda
2. 発表標題 Innovative Syntheses of Functional Supramolecular Materials using Physical Stimuli
3. 学会等名 1st Functional Supramolecular Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計13件

産業財産権の名称 金属とイミノメチル置換ピロール誘導体からなる一次元配位ポリマー	発明者 津田明彦、西中久美子、今村圭吾、古荘義雄、成瀬延康、目	権利者 神戸大学、滋賀医科大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-255106	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

特許 <a href="http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/List.html">http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/List.html</a> 論文 <a href="http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/pg128.html">http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/pg128.html</a> Conference, Symposium, and Seminar <a href="http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/Activities.html">http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/Activities.html</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	額爾敦  (Chaolu Eerdun)	内蒙古医科大学・薬学院・准教授	