

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286017

研究課題名(和文)音を認識するナノファイバーの開発

研究課題名(英文)Development of a Nanofiber Capable of Recognizing the Sound

研究代表者

津田 明彦(Tsuda, Akihiko)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20359657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、音響学と化学の異なる組合せによる新しい科学の創造を目指し、音楽の音による動的な溶液の流れに反応することができるインテリジェントナノファイバーの開発を企てた。長鎖アルキル鎖と水素結合部位を有する色素分子を新しく合成し、音楽の動的音変化に応じて素早く整列する超分子ナノファイバーの構築に成功した。また、直鎖状のポルフィリンポリマーと二座配位子から、より高速な音応答性を示す可能性があるラダー状超分子二重鎖錯体の構築に成功し、それらが通常のポリマーと比較してより剛直で強い構造を有することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have demonstrated development of intelligent nanofibers capable of reacting the dynamic fluid flows generated by the sound of music with an objective to develop a new science which combines chemistry and acoustics. We have newly synthesized sound-responsive supramolecular nanofibers composed of dye molecules containing long alkyl chains and functional groups that allow hydrogen bonding. These nanofibers exhibited sound-induced alignments in a solution with higher response than the previous examples to allow dynamic alignments in harmony with the sound of music. Further, we have succeeded in synthesizing a novel supramolecular ladder polymer, having high linearity and rigidity, from a zinc porphyrin polymer and a bidentate ligand. It has a potential of higher responsiveness for the dynamic fluid flows.

研究分野：合成化学

キーワード：ナノ材料 ナノファイバー 分子機械 超分子化学 音物性

1. 研究開始当初の背景

「人や動物は音を聴き、感じ取ることができる。分子は音を感じるができるのだろうか？」

音の伝播は、マクロな物理現象であり、分子スケールの現象とは大きな隔りがある。したがって、このような疑問を持つことは科学的にナンセンスと思われるかもしれない。しかし、我々はこのような身近な謎の解明に、化学的なアプローチで科学的研究の一步を踏み出した。

人を含めて多くの動物は、聴覚を通じて音を知覚する。動物は、音を聴くのに主として耳を使い、聴覚器官の聴覚細胞が音によって刺激されることにより音を感知する。また会話だけでなく、音は空間構造や他の動物や物の存在などの周囲の状況を把握するためにも用いられる。音は、鼓膜や蝸牛を經由して、神経伝達物質シグナルに変換され、神経細胞の発火を引き起こす。このように動物は、巨視的な物質振動としての音を、それとは異なった物質情報に変換して、感知している。人間の会話のほとんどは 200~8,000 Hz の間で行われている。

一方、少々非科学的な印象を受けるが、ワイン、焼酎、味噌、醤油などの醸造過程において、容器に直接トランスデューサなどを接触させて音楽振動を与えると、それらの味が変化することが経験的に知られており、音響熟成法として実際にいくつかの食品産業で利用されている。ここでは、音波照射によって水分子が形成するクラスターが小さくなることにより、上記食品の熟成過程に変化が生じ、味が変化すると考えられている。また、材木の乾燥過程において、常温熟成庫の中でクラシック音楽を聴かせ、熟成乾燥させるという方法が最近注目されている。この方法を用いると、木の細胞が破壊されることなく、木材の持つ油分やエキスがそのまま残り、保湿作用・保水作用・防菌作用を持ち合わせ、時間とともに美しいツヤも出てくると言われている。しかし、上記現象において、音楽と分子あるいは分子集合体との直接的な科学的関わりは、ほとんど明らかになっていない。音は、物質や生命と様々な関わりを持っているが、その寄与はまだ不明瞭であり、科学的に非常に興味深い。

上記のような背景において我々の研究グループでは、独自にデザインした超分子ポルフィリンナノファイバーが、可聴音 (~300 Hz) を感じて整列するというユニークな現象を発見した (図 1, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 977-983 に掲載)。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、ナノファイバーが音の進行方向に沿って整列する。ナノファイバーは、空気から溶液に伝播した非常に微弱な音による溶液振動によって生じる流体力学的な相互作用によって音波の進行方向に配向することがわかった。本現象は、ナノスケールの分子集

合体でのみ確認できており、解離したモノマーや、より巨大な集合体ではこのような現象は確認できていないことから、ナノファイバーの特異的性質であると考えられていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、音学と化学の異なる組合せによる新しい科学の創造を目指し、"音楽の音 (Sound of Music)" を認識することができるナノファイバーの発展を企てた。音楽の定義には、「音による芸術」といったものから「音による時間の表現」といったものまで、様々なものがある。すなわち、音楽によるナノファイバーの音響整列現象を科学的に捉えるためには、その周波数依存性に加えて、新たに「時間」の因子を考慮する必要がある。人間が生み出す文化的な音を認識するために、ナノファイバーには以下の2つの性質が求められる：1) 幅広い範囲の周波数の可聴音で整列すること、2) 音の変化に対する素早い応答性。しかし、先に開発した超分子ポルフィリンナノファイバーは、300 Hz 以下の周波数のみに応答できることから、1) の要件を満たすことができないという潜在的な欠点が存在する。ナノファイバーの直線性、柔軟性、長さ、太さ、溶媒との親和性、および溶媒の粘度などの複数の因子が、溶媒との流体力学的相互作用の強さを決定しているものと考えられる。これら複数の因子の存在の可能性を考慮し、1) および2) の要件を満たすことができる新たなナノファイバーのデザイン・合成を企てた。図 2 にナノファイバーのデザイン指針を示す。(I) 直線二色性 (LD) スペクトルによる配向現象の分光学的視覚化を可能にするために、ナノファイバーの基本骨格に色素分子を導入する。(II) ナノファイバーの剛直

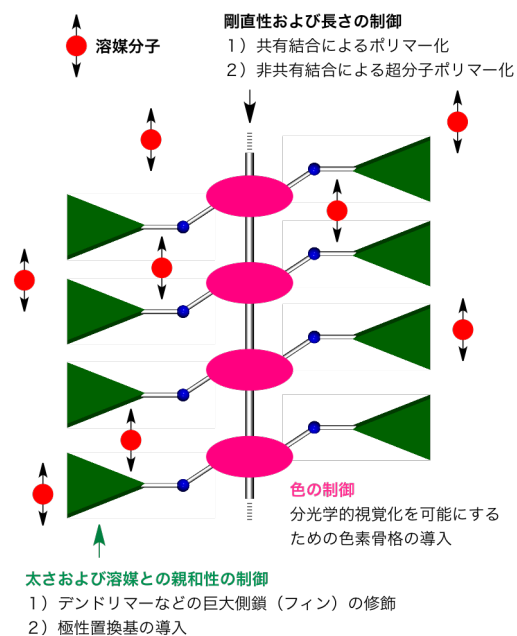


図 1. 溶媒の音楽振動に素早く応答することができるナノファイバーの分子設計指針

性および柔軟性を制御することを目的とし、多点非共有結合を利用した剛直性の大きな超分子ポリマーや、柔軟性の高いらせん状超分子ポリマーを開発する。また、現象の科学的本質を明らかにするために、共有結合によるディスクリットな長さおよび太さのポリマーを合成し、ナノファイバーの音響配向現象に求められる分子の構造的特徴を明らかにする。

(III) 溶媒との流体力学的相互作用を高めるために、分子フィンとしてデンドリマーなどの巨大な側鎖ユニットを導入する。またその際、極性の高い置換基または低い置換基を導入し、極性溶媒および非極性溶媒それぞれとの組合せにおける応答性の変化を見定める。トライ&エラーの繰り返しによるデータの蓄積によってナノファイバーの構造チューニングを行い、流体力学的相互作用を制御して、ナノファイバーによる音楽認識を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

音響配向を期待し、超分子ナノファイバーを構築するユニット分子のコアに色素分子を組み込んだ化合物を合成し、溶液中におけるその自己集合化挙動を¹H NMR スペクトル、紫外可視吸収スペクトルなどによって調査した。超分子ナノファイバーの構造を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて視覚化し、それらの音響配向挙動を、直線二色性 (LD) スペクトルを用いて調査した。ナノファイバーのサンプル溶液に向けてクラシックや歌など様々な音楽を流し、直線二色性 (LD) スペクトル測定により、ナノファイバーの整列挙動を調査した。

4. 研究成果

(1) 音楽の音でならぶナノファイバー

当研究グループではこれまでに、アントラセン誘導体 (AN) がらせん状の超分子ナノファイバーを形成することを報告している (図 1)。無音下において AN のヘキサシロリン酸

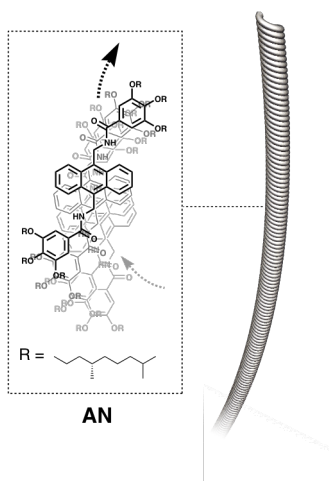


図 1. アントラセン誘導体 AN の超分子ナノファイバーおよび、音照射によるナノファイバーの配向現象のモデル図

の LD スペクトルを測定すると、LD はほとんど確認できなかった。しかし、この溶液に 120 Hz (31.6 Pa) の音を照射しながら LD スペクトルを測定すると、強い誘起 LD スペクトルを確認することができ、ナノファイバーが配向していることがわかった (図 2A)。AN が同

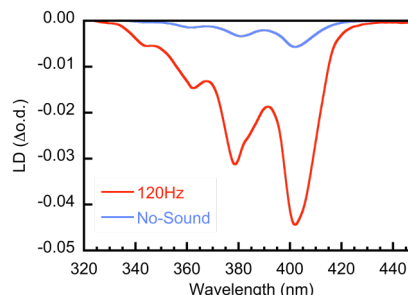


図 2. AN ナノファイバーの音誘起 LD スペクトル

様の自己集合体を形成することができるヘプタン溶液に音を照射した場合でも、LD 強度は増大したが、AN が集合体を形成することができないクロロホルム溶液に音照射を行っても LD は確認できなかった。局所的な LD スペクトルの測定結果から、音によって溶液中に起こる流体力学的な相互作用がナノファイバーの配向を引き起こしていることが明らかとなった。次に音照射に対するナノファイバーの配向の速さを調べるため、AN のヘキサシロリン酸溶液に照射する音の ON-OFF 切り替えを行った。その結果、LD スペクトルは音の ON-OFF 変化に対して数秒単位での速い応答を示し、興味深いことに AN が低濃度ほど音に対して素早い応答を示した。このことは、濃度の違いがナノファイバーの長さの違いを生じ、音に対する応答性を変化させたと考えられる。

以上の正弦波音に対する結果を踏まえて、音楽を演奏した際のナノファイバーの配向挙動を LD でモニターした。音楽は時々刻々と変化する音と静寂の組み合わせであり、そのリズム、ハーモニー、メロディーによって特徴付けられる。ベートーベンの「運命」を用いて LD 測定を行ったところ、そのメロディーに特徴的な LD プロファイルが高い再現性で得られた (図 3)。この現象のメカニズムを明らかにするために、楽曲に含まれる 100–1,000 Hz の範囲の周波数の音を 1.0 秒の移動平均で二乗平均平方根値 (RMS) に変換し、演奏時間に対してプロットした。この値は実質的に、スピーカーから発する音の音圧を反映している。非常に興味深いことに、この RMS プロファイルは得られた LD プロファイルと良い一致を示し、AN ナノファイバーが音楽の音に応答して、動的な配向や緩和をしていることが明らかになった。さらに、ミュージカル曲「Do-Re-Mi」など他の音楽でも同様に LD 測定を行ったところ、それぞれの楽曲に固有の LD プロファイルが得られた。本研究は、音楽と分子の直接的な相互作用を科学

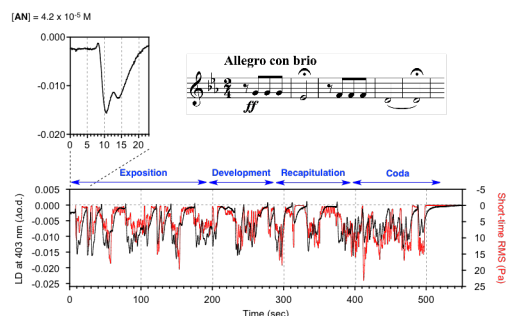


図 3. AN 溶液にベートーベンの「運命」を演奏した際に得られた AN ナノファイバー溶液の LD プロファイル (—) . および楽曲の RMS プロファイル (---) . [AN] = 4.2×10^{-5} M のヘキサン溶液, 25 °C.

的に明らかにした世界で初めての例である。ここで開発したナノファイバーは音楽の音を感じ、そして認識し、それを配向という分子の動作としてアウトプットしている。これら音による配向現象は、音響ナノテクノロジーとしてナノマシン、医療、食品化学、材料化学などへの応用に期待できる。これらの研究活動は、新聞（読売、神戸、東京、朝日、毎日新聞、小学生新聞）やインターネットなど、様々なメディアで報じられ、現在、社会から大きく注目されている。

(2) 剛直なポルフィリンポリマー超分子二重鎖の創製

溶液を伝播する音の振動に高感度で配向する音響配向高分子の開発を目指し、剛直な直鎖状共有結合ポリマーの開発を行った。より硬く剛直性の高い高分子を得るため、*meso-meso* 結合ポルフィリン多量体 (ZP_n) とエチニレン架橋型ピピリジン (DPA) による錯体形成を期待し、ラダー状超分子二重鎖錯体の開発を行った。

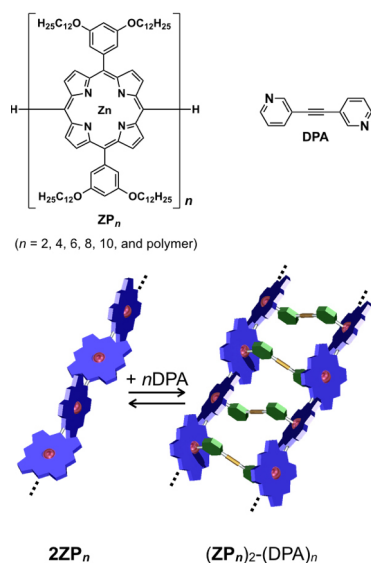


図 4. 亜鉛ポルフィリン多量体による超分子二重鎖錯体の形成

過去に報告されている方法にしたがって、亜鉛ポルフィリン多量体 ZP_n ($n=2, 4, 6, 8, 10$, polymer) および二座配位子 DPA の合成を行った。293 K において重クロロホルム中で ZP_2 に 1.0 当量の DPA を添加し、 1H NMR を測定すると ZP_2 と DPA のピークがともに高磁場シフトした。しかし、223 K に温度を下げるとピークの数が増えてシャープになった(図 5)。 1H - 1H COSY によって β 位のプロトンは 8 個、フェニル基のプロトンは 6 個に分裂していることが明らかになった。一方で *meso* 位および DPA のプロトンのピークは分裂していない。しかし DPA の 6 位のプロトンはシフトが特に大きく全体的に大きく高磁場シフトしている。これは DPA がポルフィリンに直接配位したことで環電流効果の影響を強く受けた結果であると考えられる。これらの 1H NMR および 1H - 1H COSY の結果は 2 分子の DPA が 2 分子の ZP_2 を結合させ二重鎖錯体を形成したことを示唆している。ここでは、DPA の非線形な配位によって 2 分子の ZP_2 が短軸方向にずれ込んだように配置されていることが β 位およびフェニル基プロトンに由来するピークの分裂から予想される。続いて、より長いポル

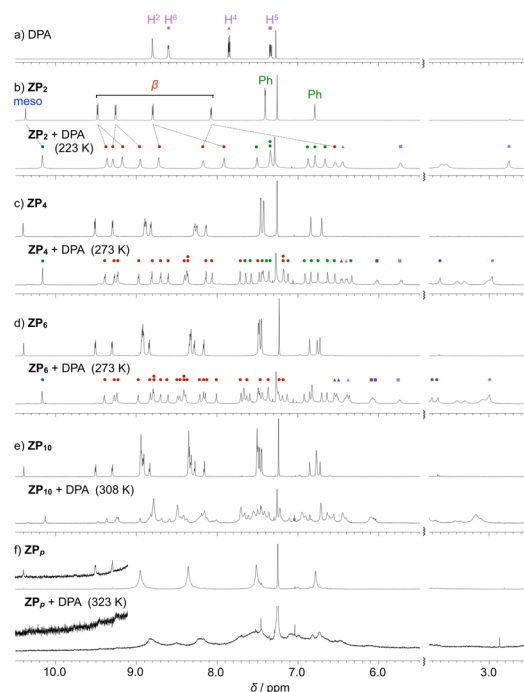


図 5. ZP_n ($n=2, 4, 6, 10$, poly) への DPA の添加による 1H NMR スペクトルの変化 (500 MHz, $CDCl_3$) . [monomer unit of ZP_n] = 7.2×10^{-3} M ([ZP_2] = 3.6×10^{-3} M, [ZP_4] = 1.8×10^{-3} M, [ZP_6] = 1.2×10^{-3} M, [ZP_8] = 9.0×10^{-4} M, [ZP_{10}] = 7.2×10^{-4} M), [DPA] = 3.6×10^{-3} M

リンオリゴマー ZP_n ($n=4, 6, 8, 10$) に関して同様の実験を行った結果、それぞれが ZP_2 と類似の高磁場シフトおよびピークの分裂が見られた。これはより長い ZP_n も二重鎖錯体の形成が可能であることを示唆する結果であると言える。また、 ZP_2 は二重鎖錯体の形成に

は 223 K の低温が必要であったのに対して、**ZP₄** および **ZP₆** では 273 K、**ZP₈** では 293 K、**ZP₁₀** に至っては 308 K という室温よりもかなり高い温度で二重鎖錯体の形成が確認された。これは、**ZP_n** の長さが長くなるにつれ配位箇所が増えるため二重鎖錯体が安定化することが原因であると考えられる。さらに長く分子量分布のあるポルフィリンポリマー **ZP_{poly}** に 293 K でモノマーユニット換算にして 0.5 等量の **DPA** を添加するとサンプル溶液の粘度が著しく向上した(図 3a)。このサンプルの ¹H NMR スペクトルは **ZP_n** (n = 2, 4, 6, 8, 10) のものとピークの位置がよく一致している。このことから、**ZP_{poly}** も **DPA** の添加により二重鎖錯体を形成していると予想される。*meso* 位および末端の β 位のピークもブロードニングしていることから、異なった長さの **ZP_{poly}** 同士でヘテロな集合体を形成しているのではないかと考えられる。また、**ZP_{poly}/DPA** クロロホルム溶液は興味深いことに 273 K に冷却するとオルガノゲルを形成する。このゲルを SEM により観察すると、マクロポーラス構造(~10μm) を持つキセロゲルであることが明らかになった(図 3c)。分子量分布を持つ **ZP_{poly}** がヘテロな集合化をすることで三次元網目構造を形成することで、このようなゲルの形成が可能になったといえる。また我々の知りうる限り、有機超分子により形成されたマクロポーラスゲルは過去に報告されておらず、新奇な機能性材料として今後の展開が期待される。

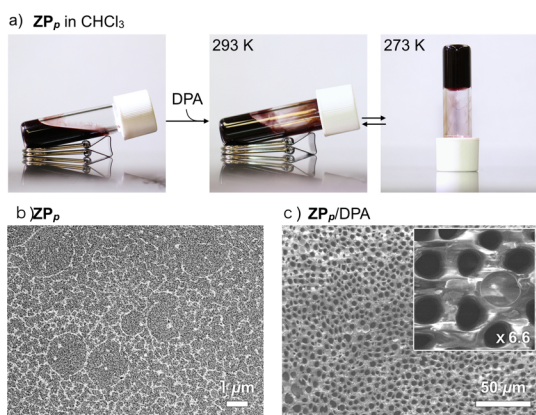


図 6. HPLC-GPC により求めた **ZP_{poly}** の数平均分子量 $M_n = 3.0 \times 10^4$ g/mol (24 量体相当) a) **ZP_{poly}** のクロロホルム溶液に **3-EDP** を加えた時の写真(左) 添加前(中) 添加後(右) 添加後 273 K への冷却によるオルガノゲルの形成。 [**ZP_{poly}** モノマーユニット] = 1.4×10^{-2} M, [**3-EDP**] = 7.2×10^{-3} M b) **ZP_{poly}** の SEM 画像 c) **ZP_{poly}/3-EDP** の SEM 画像

本研究において、ラダー状超分子二重鎖錯体が通常の共有結合ポリマーと比較してより剛直で強い構造を有することが示唆された。今後は、このような超分子二重鎖を用いて音響配向性を調査することが可能になった。

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 12 件)

① Taiki Yamamoto, Daichi Nakamura, Guanfan Liu, Kumiko Nishinaka, and Akihiko Tsuda, Synthesis and Photoisomerization of an Azobenzene-Containing Tetrapyrrolic Macrocycle *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2015**, in press

② Chiroptical Sensing of Oligonucleotides with a Cyclic Octapyrrole, Machiko Ie, Jun-ichiro Setsune, Kazuo Eda, and Akihiko Tsuda, *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 29–33. 査読有 (Highlighted in Inside Front Cover)

DOI: 10.1039/c4qo00268g

③ Yasuhisa Hotta, Satomi Fukushima, Jin Motoyanagi, and Akihiko Tsuda, Photochromism in Sound-induced Alignment of a Diarylethene Supramolecular Nanofibre, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2790–2793. 査読有 (Highlighted in Inside Back Cover)

DOI: 10.1039/c4cc09702e

④ Kohei Kose, Jin Motoyanagi, Takahiro Kusakawa, Atsuhiko Osuka, and Akihiko Tsuda, Formation of Discrete Ladders and a Macroporous Xerogel Film by the Zipperlike Dimerization of Meso–Meso-Linked Zinc(II) Porphyrin Arrays with Di(pyrid-3-yl)acetylene, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8673–8678. 査読有

DOI: 10.1002/anie.201502663

⑤ 津田 明彦, 渦を巻き, 音でならぶ, 超分子ナノファイバー, 現代化学 (東京化学同人), 査読無, **2015**, No. 536, 41–46. (表紙でハイライト)

⑥ Akihiko Tsuda, Hydrodynamic Helical Orientations of Nanofibers in a Vortex, *Symmetry* **2014**, 6, 383–395. 査読有

DOI: 10.3390/sym6020383

⑦ 堀田 泰久, 津田 明彦, 音楽の音に応答して整列する超分子ナノファイバー, 超音波 TECHNO, **2014**, 26, 6–10. 査読無

⑧ Ryosuke Miura, Yasunari Ando, Yasuhisa Hotta, Yoshiki Nagatani, and Akihiko Tsuda, Acoustic Alignment of a Supramolecular Nanofiber in Harmony with the Sound of Music, *ChemPlusChem* **2014**, 79, 516–523. 査読有 (Highlighted in Cover Picture and ChemistryViews [Musical Molecules, Jan 08, 2014], Phys.org [Nanofibers align to the sound of Beethoven and Mozart, Jan 08, 2014], NanotechJapan [Jan 20, 2014], ワイリー・サイエンスカフェで紹介 [Jan 10, 2014])

DOI: 10.1002/cplu.201300400

⑨ Yasuhisa Hotta, Shunsuke Suiko, Jin Motoyanagi, Hiroshi Onishi, Taisuke Ihozaki, Ryuichi Arakawa, and Akihiko Tsuda, A Physical Operation of Hydrodynamic Orientation of an Azobenzene Supramolecular Assembly with Light and Sound, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5615–5618. 査読有 (Highlighted in *Nature Chem.* **2014**, 6, 459)

DOI: 10.1039/C4CC02078B

⑩ Hiroaki Yamamoto, Kei Ohkubo, Seiji Akimoto, Shunichi Fukuzumi, and Akihiko Tsuda, Control of Reaction Pathways in the Photochemical Reaction of a Quinone with Tetramethylethylene by Metal Binding, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 7004–7017. 査読有 (Highlighted in Inside Front Cover)

DOI: 10.1039/c4ob00659c

⑪ Taiki Yamamoto and Akihiko Tsuda, Vortex-Induced Alignment of a Water Soluble Supramolecular Nanofiber Composed of an Amphiphilic Dendrimer, *Molecules* **2013**, *18*, 7071–7080. 査読有

DOI:10.3390/molecules18067071

⑫ Ailing Zhang, Yuki Kuwahara, Yasuhisa Hotta, and Akihiko Tsuda, Organic Syntheses with Photochemically Generated Chemicals from Tetrachloroethylene, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 572–578. 査読有 (Highlighted in Frontispiece Picture and ChemistryViews)

DOI:10.1002/ajoc.201300089

[学会発表] (計 37 件)

① Akihiko Tsuda, Audible Sound-Induced Alignments of Supramolecular Nanofibers, POLYMAT-2015 (招待講演), 2015 年 10 月 18-22 日, Huatulco, Mexico

② Yasuhisa Hotta, Jin Motoyanagi, Akihiko Tsuda, Photocontrols of Acoustic Alignments of Supramolecular Nanofibers (Poster), Supramolecular Photochemistry Faraday Discussion, 2015 年 9 月 15-17 日, Cambridge, UK (優秀ポスター賞受賞)

③ Akihiko Tsuda, Audible Sound-Induced Alignments of Supramolecular Nanofibers, 2015 International Conference for Top and Emerging Materials Scientists (IC-TEMS 2015) (招待講演), 2015 年 7 月 19-22 日, Lijiang, China

④ 津田 明彦, 音や光に応答して状態や性質を変化させる超分子集合体, 大阪市立大学理学研究科 談話会 (招待講演), 2015 年 5 月 26 日, 阪市大理 (大阪府)

⑤ 津田 明彦, 音と光に応答するインテリジェントナノファイバーの創成 (招待講演), N A I S T 特別講義, 2013 年 10 月 25 日, 奈良先端科学技術大学 (奈良県)

⑥ 津田 明彦, 音と光による超分子集合体の構造・状態・反応制御 (招待講演), 第 68 回白鷺セミナー, 2013 年 10 月 11 日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (大阪府)

⑦ Akihiko Tsuda, Dynamic Alignment of a Supramolecular Nanofiber in Harmony with the Sound of Music, 15th, Asian Chemical Congress (招待講演), 2013 年 8 月 19-23 日, Singapore

⑧ Akihiko Tsuda, Spectroscopic visualizations of helical alignment of nanofibers in solutions, Symmetry Festival (招待講演), 2013 年 8 月 2-7 日, Delft, Netherland

⑨ Akihiko Tsuda, Acoustic Alignments of Nanofibers by Audible Sound, Collaborative

Conference on Materials Research (CCMR), (招待講演) 2013 年 6 月 24-28 日, Jeju, Korea

⑩ 津田 明彦, 音を認識する超分子ナノファイバー, 第 20 回クロマトグラフィースンポジウム (招待講演), 2013 年 5 月 7 日, 神戸大学 (兵庫県)

⑪ その他 27 件

[図書] (計 1 件)

① 津田 明彦, 分子の世界に響くモーツァルト音楽, KAWADE 夢ムック/文藝別冊「モーツァルト」, 河出書房新社, **2013**, 138–147. 査読無

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ハロゲン化カルボン酸エステル of the 製造方法

発明者: 津田 明彦

権利者: 神戸大学

種類:

番号: PCT/JP2015/60724

出願年月日: 平成 27 年 4 月 6 日

国内外の別: 国際

○取得状況 (計 1 件)

名称: ハロゲン化炭化水素に光照射して得られる混合物の使用

発明者: 津田 明彦

権利者: 神戸大学

種類:

番号: 特許第 5900920 号

取得年月日: 平成 28 年 3 月 18 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/Welcome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津田 明彦 (TSUDA, Akihiko)

神戸大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 20359657

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: