

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：33919

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21108014

研究課題名(和文)階層分子プログラミングによる機能性有機・無機複合材料の開発

研究課題名(英文)Development of Functional Organic and Inorganic Materials through Hierarchical Molecular Programming

研究代表者

藤田 典史(FUJITA, Norifumi)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：10346819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,200,000円、(間接経費) 9,060,000円

研究成果の概要(和文)：分子が一次元状に並んだこれまでにないポテンシャルを有する分子集合体を作成したいという着想から多孔性金属錯体の一つ、プルシアンブルーを核に有する低分子ゲル繊維の作成に成功した。ピリジル基を1,1',3,3'位に導入した4置換フェロセンと銀(I)イオンとから、直径約9 nm程度の均一な直径を有する自己集合性ナノチューブ構造の構築に成功した。フェロセンは適切な酸化剤を加えることでフェロセニウムイオンを与える。生成したナノチューブを酸化すると、チューブ構造からリング構造が切り出され、還元剤を用い、フェロセニウムイオンを中性に還元すると、リング構造からチューブ構造への逆反応が起こることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：From an idea to create a molecular assembly with unprecedented properties, Prussian blue, one of the porous metal complexes, has been successfully incorporated in inner space of one-dimensional molecular assemblies generated in low molecular-weight gels. Tetrasubstituted ferrocene having pyridyl groups at 1,1',3,3' positions was designed to form self-assembled nanotube structure with silver (I) and ions, which has a uniform diameter of about 9 nm. Once Ferrocenes in the nanotube structure were oxidized to form ferrocenium ions by adding a suitable oxidizing agent, the ring structure was cut from the tubular structure and the reverse transformation was possible by the reduction of the ferrocenium ions in the ring structure.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ハイブリッド プログラム 自己集合 超分子化学 階層構造

## 1. 研究開始当初の背景

分子間にはたらく相互作用を駆動力とした分子自己集合現象は、生体内の本質的な機能とも関わりが深く、一方ではナノレベルの材料科学を展開する新しいアプローチとして極めて重要であることが認識されている。本研究では、分子が一次元状に自己集合した超分子ポリマーが三次元網目構造を形成し、溶液の粘度が低下させて与えるゲル状の物質(低分子ゲル)に着目する。低分子ゲル化分子に有機/無機複合体のモノマーとも言うべき金属錯体を導入し、“非共有結合性 $\pi$ スタックポリマー”の概念を元に、単分子幅で数十マイクロメートルにも及ぶ一次元 $\pi$ 電子集積系を通じた特異的な導電性・半導体性・光学特性を示す材料群を創製する。等方的な溶液や三次元的に分子が密にパックしたバルク固体とは異なる、しなやかでデザイナブルな配位結合性ソフトマテリアル群の創製をめざした。

## 2. 研究の目的

分子自己集合によって得られる構造体は、有限の構造を有するものと無限の大きさを持つものとは大別され、近年、後者に属する集合体が脚光を浴びている。分子レベルの設計を反映してバルクレベル(～cm)の構造体得られるからであるが、とりわけ、一次元性は無限構造の中で最も次元性が低い単位であり、ナノワイヤなどへの応用展開が可能であるばかりか、精密な分子プログラミングにより二次元・三次元へ集積すれば、高度な階層性を有する複合材料を設計することが可能となる。

分子が一次元状に並んだこれまでにないポテンシャルを有する分子集合体を作成したいという着想から、2002年に低分子ゲル(オルガノゲル)に着目した研究を始めた。低分子ゲルは、ゲル化剤と呼ばれる事前設計した分子が溶媒中で繊維状集合体を形成し、さらに発達して生成した三次元網目状構造

の内部で溶媒分子の流動性が極端に低下するために巨視的には溶液が固化した状態を言う。

本研究課題では、これまでに得た知見を元に、さらに精密な分子プログラムを元にして遷移金属錯体を低分子ゲルに組み込む。具体的には、これまでに開発した配位結合性ゲル化剤を元にしたエンドキャップ剤を開発し、三次元的な広がりをもつ無限錯体をゲル繊維内に導入して一次元的な配位空間を構築する。ホスト空間の活用だけでなく、異方的な金属錯体の電子的・光学的特性に着目して材料物性への展開を検討する。包接させたTTFなどの導電性有機化合物と、含スピン金属イオンとの相互作用を検討する。さらに同様の格子状配位空間を有するプルシアンブルーの繊維化も試みる。プルシアンブルーおよびその類縁体は、分子機能性・設計性に優れ、光学的には多彩な色調を有し、電磁気学的には様々なスピン特性、光磁気特性を示すことが知られている。これらの多孔性金属錯体を核に有する低分子ゲル繊維を作成する。有機的な性質を有するゲルの良好な成膜性・加工性、高分子との相溶性を利用し、無機物に特有の物性に着目した新たな有機/無機複合ソフトマテリアルの創成を進める。低分子ゲルの階層性・有機物と無機物のエピタキシャル的な性質を包括的に分子デザインに組み込む独創的なアプローチにより、新しい材料群の創成が期待される。

## 3. 研究の方法

以下の方針を検討した。

(1) 適切なエンドキャップゲル化剤の設計  
遷移金属錯体をその構造を保ったまま低分子ゲル繊維内部に閉じこめるには、周囲の有機部位(ゲル化駆動部位)と無機物である金属イオンをエピタキシャル的に接合する必要がある。ゲル化を促進すること、すなわち、溶媒との相溶性を保ちつつ一次元集合体の構造を保つ分子設計が必要となる。たとえば

ピリジン系の多座配位子を検討し、その両端に長鎖アルキル基を有する没食子酸やコレステロール誘導体を有機合成的に導入する。

(2) 内部配位子と遷移金属イオンの検討  
内部配位子は内部の多孔性金属錯体を構成する最小ユニットである。このユニットの大きさが周囲のエンドキャップゲル化剤と溶媒の相溶性に大きく関わる。(1)とも並行しながら各構成パーツの最適化を進める。

(3) プルシアンプルー並びにその類縁体は、これらの無限構造にはある比率でイオンの欠陥があることが知られている。そのため、カチオン性・アニオン性・中性の単座配位子がエンドキャップ剤として適応可能であると考えられる。適切なゲル化駆動部位と組み合わせ、設計・検討する。

(4) 上記で設計した配位結合性エンドキャップゲル化剤、多孔性構造を維持するための直線上エキソ2座配位子と遷移金属イオン(たとえばCu, Co, Ni, Cd, など)を反応させる。錯形成能と分子自己集合のスピードが期待する一次元構造の形成に大きな影響を与えることが予想されるため、金属イオン・反応温度・原料の濃度・溶媒種・混合比率などのパラメーターを振り、最も適切な条件を見いだす。

(5) 得られた一次元繊維状集合体の観察の評価を行う。配位結合の有無は赤外分光法もしくは紫外可視分光法で同定する。所望の階層構造の生成はたとえば透過型電子顕微鏡により周期構造の有無で直接確認する。

(6) 内部空間への分子包接能を検討する。これによりホストの多孔性金属錯体だけの物性だけでなくゲスト分子との相互作用による物性への擾動が期待される。

(7) プルシアンプルー型錯体にはFe(II)/Fe(III)以外にも様々な金属イオン種の置換型が知られており、それぞれに異なった色調・物性を現す。これらの置換型についても検討する。

(8) 低分子ゲルは溶媒と分子集合体の相分離構造であると考えられる。適切な高分子を溶媒として用いると、高分子がマトリクスとなり、いわゆる solid solvent として見なす事ができる。高分子フィルム内に deposit された一次元状の金属錯体は、剪断応力や引っ張りなどによる物理的な加工によりマクロな異方性を獲得できる。このような異方性を有する材料の物性についても検討する。

(9) 低分子ゲル化剤にキラリティーを付与すると、その集合体からせん性を帯びることがしばしばある。内部に磁性を持つ金属錯体を構築した場合、たとえば、キラルマグネット性を有する薄膜の作成を期待できる。

#### 4. 研究成果

オルガノゲルは一次元的な分子集合体を与えることを利用し、水素結合や $\pi$ - $\pi$ スタッキングなどの分子間相互作用を用いた精密な分子プログラムを元にして遷移金属錯体をオルガノゲルに組み込む。三次元的な広がりをもつ無限錯体を一次元的なゲル繊維内に導入して一次元的な配位空間を構築することを目的として、末端にピリジル基並びにピリジニウム基を有する配位結合性ゲル化剤をエンドキャップ剤として用い、二つのアミド部位により一次元的な有機テンプレートが生成することを期待した(図1)。

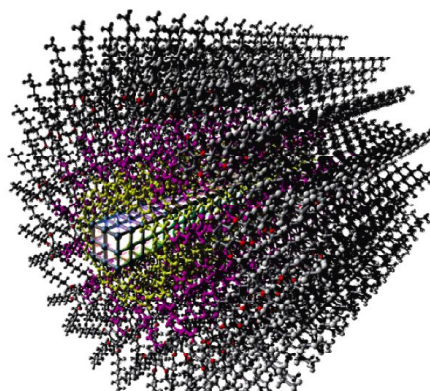


図1 低分子ゲル繊維の内部に生成する多孔性金属錯体

合成した配位結合性ゲル化剤はヘキササン中 (1.0 wt%) で繊維状の集合体を与えることが電子顕微鏡観察により明らかとなった。プルシアンブルーおよびその類縁体は、分子機能性・設計性に優れ、光学的には多彩な色調を有し、電磁気学的には様々なスピン特性、光磁気特性を示すことが知られている。これらの多孔性金属錯体を核に有する低分子ゲル繊維の作成を検討した。配位性ゲル化剤は有機溶媒に、Fe 源となる  $K_4[Fe(CN)_6]$  並びに  $FeCl_2$  は水に可溶なため、反応は二相系で行ったところ、有機相がプルシアンブルーの生成を示唆する紺青色を呈色した。プルシアンブルーは有機溶媒には不溶なため、プルシアンブルー構造が配位性ゲル化剤で覆われ、有機溶媒に可溶となったものと考えられる。透過型電子顕微鏡や EDX 測定の結果、有機相にはナノスケールの繊維状集合体が存在し、この繊維には Fe が含まれる事が明らかとなった (図 2)。

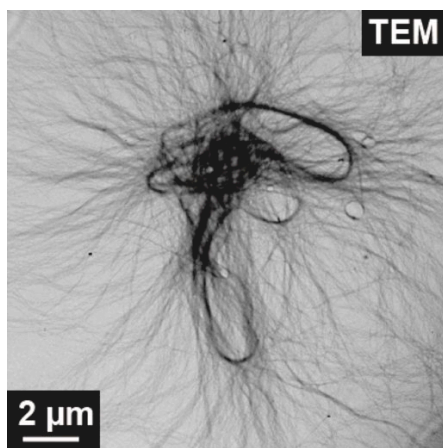


図 2 配位結合性ゲル化剤と  $K_4[Fe(CN)_6]$ 、 $FeCl_2$  を混合して得られた繊維状プルシアンブルーの TEM 像

今後はさらなる条件検討を進め、有機的な性質を有するゲルの良好な成膜性・加工性、

高分子との相溶性を利用し、無機物に特有の物性に着目した新たな有機/無機複合ソフトマテリアルの創成を進める。低分子ゲルの階層性・有機物と無機物のエピタキシャル的な性質を包括的に分子デザインに組み込む独創的なアプローチにより、新しい材料群の創成が期待される。

酸化還元活性な有機金属化合物であるフェロセンをユニットとする一次元分子集合体の構築を目指す。ピリジル基を 1, 1', 3, 3' 位に導入した 4 置換フェロセンは、 $144^\circ$  の内角を有する 4 座配位子となりうる。このフェロセン配位子は上下の置換基が完全重なり型で安定な構造を取るため、直線状の配位様式を持つ金属イオンとフェロセン 4 座配位子を結合すると、配位子 10 分子で大環状構造を与えることになる (図 4)。さらにこの平面性の高い大環状構造を  $\pi$ - $\pi$  スタッキングにより一次元状に集積化することにより、フェロセンに由来する酸化還元活性な性質を持つナノチューブ構造を与える事が期待される。

溶解性向上のためにオリゴエチレングリコール鎖を導入した 3 を設計した。3 と  $AgBF_4$  をアセトニトリル中 1:2 のモル比で反応させると、一次元性分子集合体の生成を示唆するゲルが得られた。このゲルから作成した試料を用いて透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、均一な直径を有し、直線性の高い繊維状集合体の存在が明らかとなった。繊維の直径は均一で、約 9 nm 程度であった。さらに、拡大像を詳細に検討すると、繊維の内部に中空構造が明確に観察された (図 3)。

フェロセンは適切な酸化剤を加えることでフェロセニウムイオンを与える。生成したナノチューブに酸化剤を作用させたところ、チューブ構造からリング構造が切り出されることが明らかとなった。さらに、還元剤を用い、フェロセニウムイオンを元の中性に還

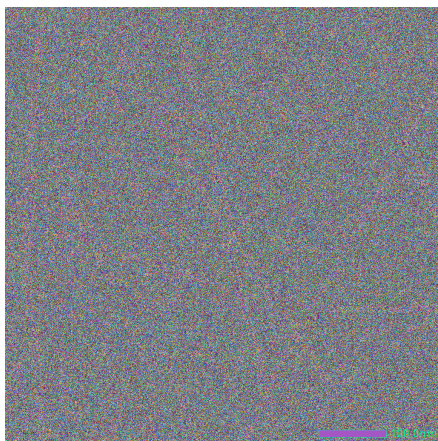
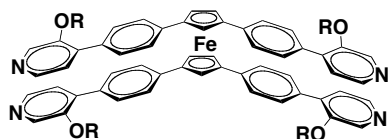


図3 4置換フェロセン配位子と  $AgBF_4$  が形成するナノチューブ構造のTEM像

元すると、リング構造からチューブ構造への逆反応が起こることが明らかとなった。

#### 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5件)

- 1) T. Fukino, H. Joo, Y. Hisada, M. Obana, H. Yamagishi, T. Hikima, M. Takata, N. Fujita, T. Aida, *Science*, **2014**, *344*, 499-504.
- 2) T. Fukino, N. Fujita, T. Aida, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3074-3077.
- 3) P. Mukhopadhyay, N. Fujita, A. Takada, T. Kishida, M. Shirakawa, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6338-6342.
- 4) A. Dawn, N. Fujita, S. Haraguchi, K. Sada, S.-i. Tamaru, S. Shinkai, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 4378-4385.

- 5) A. Dawn, N. Fujita, S. Haraguchi, K. Sada, S. Shinkai *Chem. Commun.*, **2009**, 2100-2102.

〔学会発表〕(計7件)

- 1) 藤田典史 一次元  $\pi$  電子集積系の構築と機能 -オルガノゲルをモチーフとして- 日本化学会 第3回関東支部大会2009年9月5日 東京
- 2) 藤田典史 階層分子プログラミングによる機能性有機/無機複合材料の開発 新学術領域第3回全体会議 2010年6月4日~5日 東京
- 3) 藤田典史 剛直なジアセチレンと自由回転可能なキラルフェロセンからなる多関節オリゴマーの特異なコンフォメーション変化 第59回高分子学会年次大会 2010年5月26日~28日 横浜
- 4) 藤田典史 四置換フェロセンを基体とする自己集合性配位ナノチューブ 錯体化学会第62回討論会 2012年9月21日-23日 富山
- 5) 藤田典史 メタロセンナノチューブ  
(1): 筒状集合体からの巨大環状錯体の切り出し 日本化学会第93春季年会 2012年3月22日-25日 草津
- 6) 藤田典史 メタロセンナノチューブ  
(2): 配位ナノチューブの不斉誘起 日本化学会第93春季年会 2012年3月22日-25日 草津
- 7) 藤田典史 メタロセンナノチューブ  
(3): 多種金属混合ナノチューブの開発 日本化学会第93春季年会 2012年3月22日-25日 草津

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤田 典史 (FUJITA, Norifumi)  
名城大学・理工学部・准教授  
研究者番号：10346819

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：