

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14695

研究課題名（和文）ジクマロール超分子ファイバーの形成メカニズムの解明と新機能・新材料の開発

研究課題名（英文）Elucidation of the formation mechanism of dicoumarol supramolecular fibers and development of new functions and materials

研究代表者

王 傲寒（WANG, AOHAN）

島根大学・学術研究院環境システム科学系・助教

研究者番号：80804773

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ジクマロール超分子ファイバーの形成メカニズムを分子レベルから解明した。ファンデルワールス力、分子内/間水素結合、ベンゼン環同士によるスタッキングが超分子ファイバー形成に関わることが明らかとなった。ジクマロール誘導体から1メートル以上の超分子ファイバーを一本ずつ取り出すことに成功した。非共有結合のみからなる自己集合体が1メートルを超えるのはこれが世界初である。また、超分子ファイバーの高い親和性と成形加工性を活用することで、高い異方性を有する導電性/磁性複合体を作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者が偶然発見した、低分子のジクマロール誘導体から超分子ファイバーが形成されるメカニズムを解明することで、非共有結合のみからなるメートルオーダーの超分子ファイバーを作製することができた。従来では分子の自己組織化で形成される繊維状集合体は三次元的に絡まりあうためにゲルを形成することが多い。本研究では、超分子ファイバーを一本ずつ取り出すに成功し、大量作製する方法も確立した。特に、戦略的かつ系統的にジクマロール誘導体の分子設計を行ったため、分子レベルから超分子ファイバーの形成メカニズムを解明できたことに学術的意義がある。

研究成果の概要（英文）：A novel method to fabricate single supramolecular microfibers using dicoumarol derivatives was developed. The supramolecular microfibers have a diameter of several tens of micrometers and a length of more than one meter. The fibers obtained from the organogels of low molecular dicoumarol derivatives were transparent, fluorescent, and self-healable. The noncovalent intermolecular interaction is important to cause the anisotropic self-assembly for the formation of the supramolecular microfibers. The relationship between the molecular structures of dicoumarol derivatives and fiber formation was revealed by using a series of systematically and strategically designed dicoumarol derivatives. The effects of the solvents and temperature for the fiber formation were also investigated.

研究分野：有機機能材料

キーワード：ジクマロール 超分子ファイバー 高異方性 ファンデルワールス力 分子内/間水素結合 - スタッキング

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ・マイクロファイバーは超比表面積由来の高い吸着性、接着性、分子認識性をもち、環境浄化用フィルター、人工皮膚、燃料電池など多種多様な応用へ展開できることから、近年注目を集めている材料である。そのなかでも低分子からボトムアップ形式で作る自己集合体の超分子ファイバーは、分子設計により機能付与を精密かつ容易に行えること、低分子ゆえ分子構造を正確に解析できることから、物性と分子構造の相関を検討しやすいメリットがある。このため、アスペクト比の高い超分子ファイバーを一次元的に伸長させる方法や、ファイバーを一本ずつ単離する方法の開発を確立する必要がある。しかし、低分子の自己集合過程において、ファイバーは三次元的に絡まり合いオルガノゲルやヒドロゲルを形成するため、ファイバーを単離することは困難である。

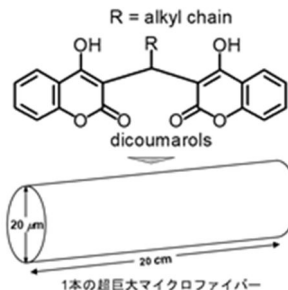


図1. 本研究の核心となる現象: 低分子ジクマロール誘導体による高アスペクト比超分子マイクロファイバーの形成

申請者は、新規ジクマロール誘導体を用いて、直径数十μm、長さ数十cmあるアスペクト比が1000以上の超分子ファイバーを直線的伸長した状態で、一本ずつ単離する技術を開発した(図1)。このマイクロファイバーは空气中、室温で取り出すことができ、蛍光性、自己修復性、生体材料、ガラス、金属、プラスチックへの高い親和性をもつ。申請者の知る限り、低分子からこのような長い超分子ファイバーを形成する技術は、これまで確立された報告例はない。

2. 研究の目的

本研究では、ジクマロールマイクロファイバーの形成メカニズムを分子レベルから解明し、その過程で系統化した知見に基づき、さらなる多彩かつ精密な分子設計から超分子ファイバーの新機能を引き出し、新材料の創製を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 4-ヒドロキシクマリンとアルデヒドとの縮合反応によりジクマロール誘導体を合成する。

合成段階でアルデヒドの種類を適切に選択すれば、C3-C3'メチレン架橋部位の置換基 R を自由に変換できる(図1)。R に対し、1) 異なる長さの直線型アルキル鎖、2) 嵩高い枝分かれ型アルキル鎖(例: 3,5,5-trimethylhexyl, 2-ethylhexyl)や剛直的な芳香族環を導入する。これにより、R の立体障害がファイバー形成に与える影響を調べる。クマリン環の OH 基による分子間/内水素結合がファイバー形成に与える影響を明らかにするため、OH 基のアルキル化で水素結合を切断する。クマリン環の平面性が及ぼす影響については、ベンゼン環の数を変えたα-ピロン環とベンゾクマリン環を用いた化合物を合成する。以上の実験で、ジクマロール分子内でファイバー形成に関わる根本的な分子骨格を明らかにする。

(2) 前述化合物に対して、溶媒、温度、pH、光など外部因子を制御して超分子ファイバーを作製し、直径や表面微細構造を偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡で評価する。融点測定と示差走査熱量測定で熱特性を評価する。以上により高アスペクト比の超分子ファイバーに適する作製条件を明らかにし、テンプレートや複合材料として応用する際の基礎的データを集める。

(3) ジクマロール超分子ファイバーの自己修復性を利用し、低分子から作製した超分子ファイバーの自己修復性を評価する。切断、接合を経た界面の変化を偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察し、ミクロスケールにおける自己修復機能を評価する。以上により、ミクロスケールに適した自己修復性超分子ファイバーを開発する。

(4) ジクマロール超分子ファイバーの高い親和性と成型加工性を利用し、高分子、生体材料、金属を配向させるテンプレートとして応用する。例えば、導電性高分子 PEDOT/PSS とジクマロール誘導体の混合溶液から超分子ファイバーを作製し、溶媒でジクマロールのみを除去することで、一本の直線的伸長した状態の導電性高分子マイクロファイバーを作製する。フェライト磁石粉末とジクマロール誘導体の混合物を高沸点溶媒に溶かして、一直線に引き伸ばすことで、磁性マイクロファイバーを作製する。

4. 研究成果

(1) C3-C3'メチレン架橋部位に 1) 異なる長さの直線型アルキル鎖、2) 嵩高い枝分かれ型アルキル鎖(例: 3,5,5-trimethylhexyl, 2-ethylhexyl)、3) 剛直的な芳香族環を導入し、高純度なジクマロール誘導体を合成、精製する方法を確立した。

(2) ジクマロール誘導体をトルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフランをはじめとする有機溶媒に溶かし、それぞれの溶媒における臨界ゲル化濃度を算出した。得られたゲルは無色透明であり、熱可逆的ゾル-ゲル転移を示すことが分かった。

(3) それぞれのジクマロール誘導体から作成したゲルを用いて、超分子ファイバーの作製を試みた。その結果、以下のことが明らかとなった。

アルキル鎖の炭素数がある一定以上になると、超分子ファイバーを作製することができる。

アルキル鎖が枝分かれ状でも、超分子ファイバーを作製できる。

剛直な芳香族環をもつジクマロール誘導体から超分子ファイバーを作製できない。

ジクマロール誘導体の水酸基は超分子ファイバー形成に関わる。

α -ピロン環の二量体よりも、ジクマロール誘導体から作製した超分子ファイバーは剛直である。

クマリン分子の1位ヘテロ元素の種類が超分子ファイバーの形成に影響を与える

以上のことから、ファンデルワールス力、分子内/間水素結合、ベンゼン環同士による π - π スタッキングが超分子ファイバー形成に関わると明らかとなった。

(4) 超分子ファイバーの作製条件はジクマロール誘導体の化学分子構造に合わせて調整する必要があった。最適な有機溶媒はクロロホルムとエタノールである。沸点が低い溶媒や高い溶媒はファイバー形成に不向きである。得られた超分子ファイバーを偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡で観察した。

(5) 走査型電子顕微鏡の超分子ファイバーの表面微細構造を観察した。溶媒、ジクマロール誘導体の分子構造、超分子ファイバーの作製条件により、表面構造が異なることが明らかとなった。また、超分子ファイバーの表面構造を破壊することなく、金属イオンの蒸着を前処理として行うことで、表面構造を鮮明に観察する方法を確立した。

(6) 適切な条件で作製した超分子ファイバーは長さ1メートル以上となった。大量作製する技術を確認した。これは世界初である。

(7) ジクマロール超分子ファイバーは自己修復性をもち、走査型電子顕微鏡の観察において、ミクロスケールの自己修復性をもちことがわかった。

(8) 超分子ファイバーは高い親和性を示した。この性質を利用して、導電性高分子 PEDOT/PSS、磁性粉末との複合体を作製した。

導電性高分子 PEDOT/PSS とジクマロール誘導体の混合溶液から超分子ファイバーを作製し、溶媒でジクマロールのみを除去することで、一本の直線的伸長した状態の導電性高分子マイクロファイバーを作製することができた。

フェライト磁石粉末とジクマロール誘導体の混合物を高沸点溶媒に溶かして、一直線に引き伸ばすことで、磁性マイクロファイバーを作製することができた。

以上のことから、超分子ファイバーの形成メカニズムをジクマロール誘導体の分子構造から解明することができた。1メートル以上の超分子ファイバーを大量作製する技術を確認した。

超分子ファイバーの高い親和性と成形加工性を活用することで、高い異方性を有する導電性/磁性複合体を作製することができた。

参考文献

1. 王傲寒、ジクマロール超分子ファイバーの開発、2022 年日本化学会中国四国支部大会 広島大会要旨集、若手招待講演、1G-09

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kaneko Yuya, Wang Aohan	4. 巻 294
2. 論文標題 Synthesis, acid-base responsive fluorescence, and ion-selectivity of novel -conjugated polymers containing coumarin unit in the main chain	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 126729 ~ 126729
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2024.126729	査読の有無 有
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 Kaneko Yuya, Wang Aohan	4. 巻 211
2. 論文標題 Cross-coupling and dehalogenation reactions of novel -conjugated polymers bearing high-soluble coumarin unit in the main chain and their acid-base responsive fluorescence	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 European Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 113030 ~ 113030
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.eurpolymj.2024.113030	査読の有無 有
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 Kaneko Yuya, Wang Aohan	4. 巻 1
2. 論文標題 Synthesis, optical properties, and dual color halochromic fluorescence of novel conjugated polymers bearing coumarin unit in the main chain	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pol.20240172	査読の有無 有
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7件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 王傲寒	
2. 発表標題 ジクマロール超分子ファイバーの開発	
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会広島大会（招待講演）	
4. 発表年 2022年	

1．発表者名 金子悠也、王傲寒、山口勲
2．発表標題 クマリン骨格を主鎖に有する 共役型pH応答性発光材料の開発
3．学会等名 日本化学会中国四国支部大会広島大会
4．発表年 2022年

1．発表者名 坂垣内輝、王傲寒、山口勲
2．発表標題 ビスクマリンモノマーを用いた新規重合法の開発
3．学会等名 日本化学会中国四国支部大会広島大会
4．発表年 2022年

1．発表者名 Aohan Wang, Isao Yamguchi
2．発表標題 Development of dicoumarol supramolecular microfibers
3．学会等名 第72回高分子討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 金子悠也、王傲寒、山口勲
2．発表標題 高溶解性クマリンモノマーを用いた 共役型有機発光材 料の合成およびpH応答性の評価
3．学会等名 第72回高分子討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 恒吉茜音、王傲寒、山口勲
2．発表標題 有機色素分子骨格を主鎖にもつ新規 共役高分子の合成と物性評価
3．学会等名 第72回高分子討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 王傲寒
2．発表標題 メートルオーダーの長さを有するジクマロール超分子ファイバーの開発
3．学会等名 2023年繊維学会秋季研究発表会
4．発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------