

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620164

研究課題名(和文)プロトン性イオンを用いた化学振動反応の開拓

研究課題名(英文)Frontier of chemical oscillation reaction with the use of protic ionic liquids

研究代表者

上木 岳士 (UEKI, Takeshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：00557415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応はマロン酸等の有機還元剤が臭素酸ナトリウムのような酸化剤でプロモマロン酸に酸化される反応の中でRu(bpy)₃のような金属触媒の酸化還元状態が周期的に変化する化学振動反応である。硝酸や硫酸等の強酸存在下で進行することが知られていた反応だが、最近我々はある種の水和プロトン性イオン液体(PILs)を用いると、従来系より温和な条件にも係わらず、安定で長寿命、短周期な振動反応を与えることを見いだした。本研究ではPILsの化学構造を系統的に変化させ、その振動反応に及ぼすカチオン構造の影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction is the chemical oscillation reaction in which the redox state of the metal catalyst such as Ru(bpy)₃ can periodically change during the oxidation reaction from an organic reductant such as malonic acid to a bromomalonic acid with an oxidizing agent such as sodium bromate. Recently, we have found that the oscillation behavior of the BZ reaction in certain hydrated protic ionic liquids (PILs) became stable, long-lasting, and short period, although, the reaction condition of the BZ reaction in PILs was mild compared to conventional aqueous solution containing strong acid such as nitric acid or sulfuric acid. In this study, we elucidated the effect of the cation structure on the chemical oscillation reaction by systematic study on the chemical structure of the PILs.

研究分野：高分子科学

キーワード：イオン液体 BZ反応 自己組織化 散逸構造 活性化エネルギー 高分子ゲル

1. 研究開始当初の背景

生物にとって「リズム」とは普遍的な性質であり、単一細胞から多細胞に渡って生体組織のあらゆる階層に潜んでいる。身近な例では心臓の鼓動、呼吸機能や睡眠と覚醒の周期的性質(サーカディアンリズム)は生命を維持していくために不可欠なリズムである。Belousov-Zhabotinsky 反応(BZ 反応)は熱力学的な開放条件で観測される周期的酸化還元反応である。この反応は一般的にルテニウムピピリジン($\text{Ru}(\text{bpy})_3$)などの金属触媒、臭素酸ナトリウムなどの酸化剤、マロン酸やクエン酸などの還元剤(基質)、そして硝酸や硫酸などの強酸存在下で進行する。この化学振動反応はとじた代謝経路である TCA サイクルをはじめ数多くの生命現象とも共通項が認められ、各種非線形・非平衡科学を理解するためにも重要な現象である。(Fig. 1)

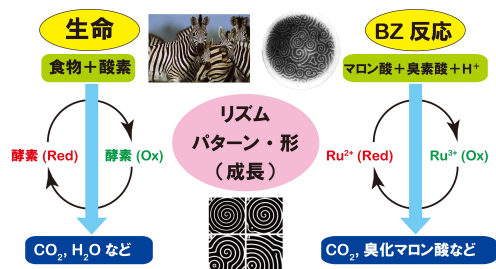


Fig. 1 BZ 反応と生命現象のアナロジー (三池ら編著「非平衡の科学」より抜粋、一部改編)

研究開始当初、イオン液体(ILs)と生命現象との親和性が指摘されはじめていた。(水和)IL 中におけるタンパク質あるいはDNAの可溶化と安定性向上、タンパク質のリフォールディング、水中のネイティブ酵素が IL 添加により高活性化するという報告、生体由来物質の IL 化等は現在も盛んである。一方、活性プロトンを含む IL(プロトン性 IL: PILs)の中でも構造最適化されたものが燃料電池用電解質において水に替わるプロトン伝導媒体として機能することが報告されている。またある種の PILs は水に極めてよく似た三次元ネットワークを形成するという事実も知られている。これら実験事実は PILs が水ないしは酸性水溶液に匹敵するプロトン活量を内包する可能性を強く示唆している。

2. 研究の目的

本研究では新しい BZ 反応メディアとして PILs/水混合溶液(水和 PILs)を適用した。研究代表者らは PILs を BZ 反応のプロトンソースとして用いると従来系(強酸添加系)に比べて 1%程度という極めて低いプロトン濃度にも係わらず、振動が安定化・長寿命化し、短周期化するという事実をつかんでいた。そこで既に安定な BZ 振動を与えることが報告されている (Angew. Chem. Int. Ed., 51, 11991-11994 (2012))硫酸水素系アニオンを有

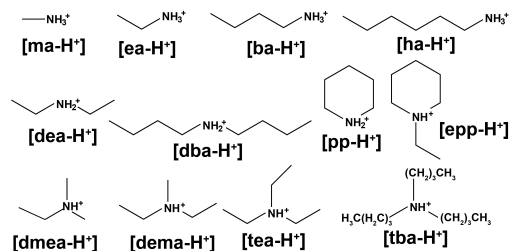


Fig. 2 検討に用いた各種アンモニウムカチオン構造(アニオンは硫酸水素: $[\text{HSO}_4^-]$ に固定)

する PILs を用い、カチオン構造を系統的に変化させることで、その化学構造が振動挙動に及ぼす影響の詳細を検討した。さらに温和な条件で BZ 振動反応を安定的に進行させる化学構造要件を高分子、ゲル系に展開し生体適合条件下における BZ メカニズムの解明を目的とする。最終的にはこれを利用した自律性機能材料や生体内で駆動する、モーターや歯車を用いないソフト材料に展開する。

3. 研究の方法

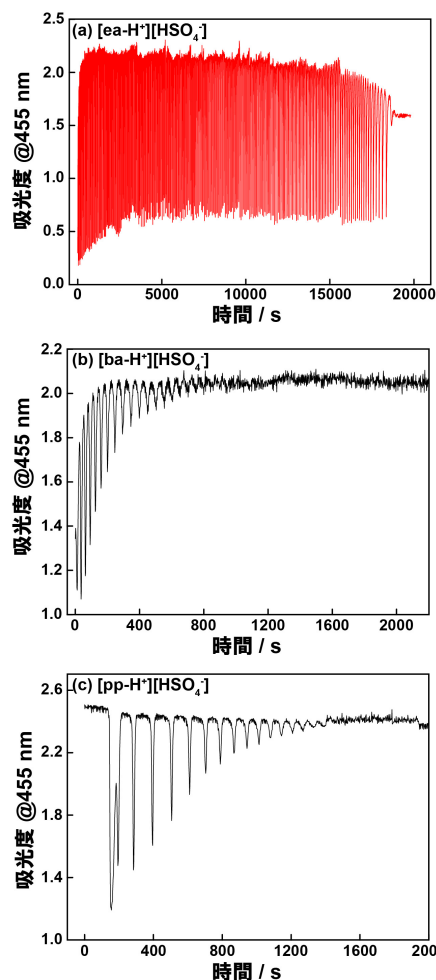


Fig. 3 (a)[ea-H^+][HSO_4^-] (b)[ba-H^+][HSO_4^-] (c)[pp-H^+][HSO_4^-]をプロトンソースに用いた BZ 振動波形

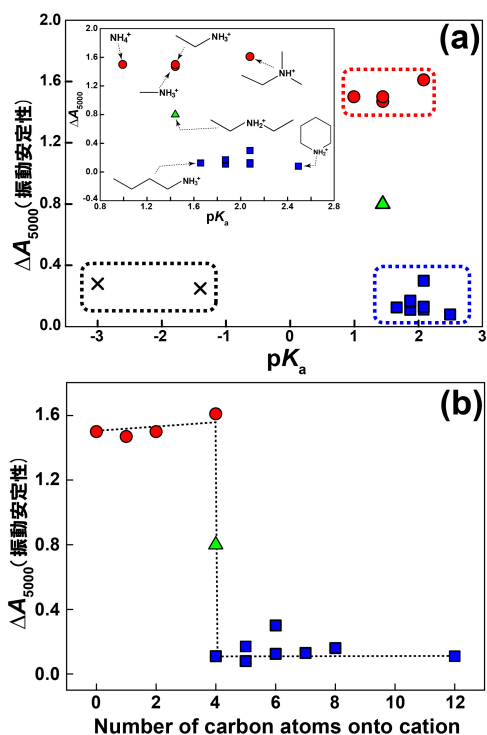


Fig. 4 PILs を用いた化学振動反応安定性 (ΔA_{5000}) の (a) pK_a および (b) カチオン上の炭素数依存性。(a)におけるクロスプロットは硝酸、および硫酸を示す。

既報にて安定な BZ 振動を与えることが知られている硫酸水素 (HSO_4^-) アニオンに固定、カチオン構造を典型的な線形および環状アルキルアンモニウムからその親疎水性、 pK_a 、およびアルキル置換数が異なるものを選択した。(既報よりアリル系カチオンは BZ 反応を阻害する効果が認められていたため除外した。) 反応開始から 5000 秒経過時の $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の 455nm における吸収振幅を振動反応の安定性の指標 (ΔA_{5000}) と定義した。基質の濃度は以下の条件にて検討した。[NaBrO_3] = 84 mM, [MA (マロン酸)] = 62 mM, [$\text{Ru}(\text{bpy})_3$] = 1.7 mM、各種 PILs は 1.3 M)

4. 研究成果

各種 PILs の酸としての能力を判断するためにそれぞれの pK_a を調べたところ $pK_{a\text{PILs}} = 1.0\text{-}2.5$ であり、BZ 反応で典型的に使用される無機強酸 $pK_{a\text{H}_2\text{SO}_4} = -3.0$, $pK_{a\text{HNO}_3} = -1.4$ より弱い酸であることがわかった。一方、PILs を用いた BZ 反応波形の比較から $[\text{ea-H}^+][\text{HSO}_4^-]$ を始めとする短いアルキル鎖を有するものは安定な振動を与えたが、アンモニウム上の炭素数が 4 を超えるものは振動安定化せず、すぐに減衰した。(Fig. 3) 興味深いことに ΔA_{5000} は pK_a とは相関せず、むしろアンモニウム上の炭素数と良い相関が得られた。(Fig. 4) PILs のカチオンが疎水性相互作用により中心金属触媒の $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 周辺に凝集構造を形成して、円滑な電子移動反応を阻害していると

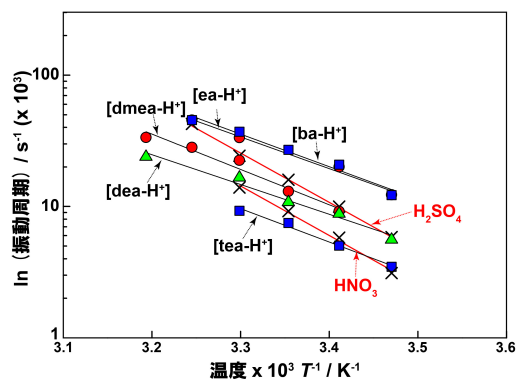


Fig. 5 各種 PILs および硝酸、硫酸を用いた BZ 反応周期からの温度依存性 (Arrhenius plot)

予想された。この考察は振動反応の温度依存性の実験結果からも支持された。アルキル鎖長が比較的長い PILs は安定な振動を与えず、一方で短鎖アルキルを有する PILs では温度上昇に伴い、振動反応が安定性を失った。すなわち $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 近傍において、高温で強調される疎水性相互作用が振動の安定化効果を著しく失わせていると示唆された。さらに BZ 振動周期の温度依存性からアレニウスプロットを作成し、傾きから振動反応の活性化エネルギー (E_a) を算出したところ、PILs 系は 40 kJ mol^{-1} 程度であり、従来の無機強酸 (H_2SO_4 , HNO_3) 系と比べて 30 kJ mol^{-1} 低い値を示した。(Fig. 5) PILs 系では平衡反応によって生じるフリーアミンが系中でプロトンアクセプターとして作用するため、反応素過程の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ への再還元プロセス (FKN メカニズムにおけるプロセス C) を加速していることが報告されている。本解析により、この PILs 系に特有な触媒作用の効果をより確実なものにした。また振動周期の BZ 反応基質濃度依存性から従来の無機強酸系に比べて強い NaBrO_3 および H^+ 濃度依存性を示すことがわかった。波形分離解析から BZ 反応素過程のうちいずれもプロセス A (Br^- イオンの消費) が迅速化していることに由来するのが明らかになった。特に $[[\text{ea-H}^+][\text{HSO}_4^-]]$ は高濃度側の依存性が大きく、0.72 M から 3.9 M に濃厚化することで一周期に占めるプロセス A の時間寄与率が 61.6% から 24.0% まで激減した。つまり濃度上昇に伴ってプロセス A の素反応速度定数あるいは反応に関与する化学種濃度が上がる、特有な反応メカニズムの存在が示された。PILs 系ではプロトンソースを高濃度に添加している。一般的な強酸添加系は $[\text{H}^+] \sim 0.3\text{M}$ 程度だが本系は潜在的に最大 4 M 近い活性プロトンが水溶液に含まれる。硝酸 ($pK_a = -1.8$) は水中で完全に解離しており、系中のプロトン濃度はほぼ仕込み通りとなる。一方、PILs 水溶液においても溶液調製時有限のプロトンを放出していると予想できるものの、一部のプロトンはアンモニウム構造のまま溶液中でスタンバイしているはずである。例えば $[\text{ea-H}^+][\text{HSO}_4^-]$ は $pK_a = 1.4$

であることを考慮すると 3.9 M 水溶液では 155 mM もの[ea-H⁺]が潜在的なプロトン源として反応系に蓄えられることになる。従って BZ 反応中、特にプロセス A においてプロトンが消費されればされるほど平衡は傾き、新たなプロトンが遊離する。特に高濃度 [NaBrO₃]、[ea-H⁺][HSO₄⁻]条件では見かけの [H⁺]よりも多くのプロトンが反応に介在することになり素反応速度が上がり、結果として強い濃度依存性を示すと考えられた。このような「プロトンリザーバー効果」は無機強酸系では原理的に起こりえないことから PILs 系に特有な長寿命効果が生起すると予想された。この効果の存在は研究開始時には想像もされておらず、本研究を進めることで明らかになった新効果の発見である。

このような PILs の BZ 反応に及ぼす特異的な性質を活かし、化学反応のエネルギーを高分子(ゲル)の力学応答という機械的エネルギーに直接変換する展開を考えた。具体的には線形高分子およびゲル微粒子の自励振動に従来の強酸水溶液ではなく、水和 PILs を適用した。結果として 0.8 M 程度の [ea-H⁺][HSO₄⁻]添加量で周期的な高分子の coil-globule 振動が観測された。これら成果は研究代表者を筆頭著者かつ責任著者としてアメリカ化学会物理化学専門誌 *J. Phys. Chem. B* **121**, 4592-4599 (2017)等に発表した。現在も引き続き、高分子ゲルの自律的振動を PILs によって誘起する設計を試みている。本研究内容に関しては現在、論文投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 20 件)

1. Michika Onoda, **Takeshi Ueki**, Ryota Tamate, Mitsuhiro Shibayama, Ryo Yoshida “Artificial amoeba: Self-oscillating polymeric fluids with autonomous sol-gel transition” *Nature Commun.* in press. DOI: 10.1038/ncomms15862. (査読あり)
2. **Takeshi Ueki**, Ko Matsukawa, Tsukuru Masuda, Ryo Yoshida “Protic ionic liquids for the Belousov-Zhabotinsky reaction: Aspects of the BZ reaction in protic ionic liquids and its use for the autonomous coil-globule oscillation of a linear polymer” *J. Phys. Chem. B*, **121**, 4592-4599 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01309 (査読あり)
3. Ryota Tamate, **Takeshi Ueki**, Mitsuhiro Shibayama, Ryo Yoshida “Autonomous unimer-vesicle oscillation by totally synthetic diblock copolymers: Effect of block length and polymer concentration on spatio-temporal structures” *Soft matter* (2017), in press. DOI: 10.1039/C7SM00563F (査読あり)
4. Ryota Tamate, Kotomi Takahashi, **Takeshi Ueki**, Aya Mizutani Akimoto, Ryo Yoshida “Self-assembly of thermo-reversible hydrogels via molecular recognition toward a spatially organized co-culture system” *Biomacromolecules*, **18**, 281-287 (2017). DOI: 10.1021/acs.biomac.6b01672 (査読あり)
5. Kazu Hirose, Kenta Fujii, **Takeshi Ueki**, Yuzo Kitazawa, Masayoshi Watanabe, Mitsuhiro Shibayama “Pressure response of a thermo-responsive polymer in an ionic liquid” *Macromolecules*, **49**, 8249-8253 (2016). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01987 (査読あり)
6. Timothy P. Lodge, **Takeshi Ueki** “Mechanically tunable, readily processable ion gels by self-assembly of block copolymers in ionic liquids” *Acc. Chem. Res.*, **49**, 2107-2114 (2016). DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00308 (査読あり)
7. Ryota Tamate, **Takeshi Ueki**, Yuzo Kitazawa, Morinobu Kuzunuki, Masayoshi Watanabe, Aya Mizutani Akimoto, Ryo Yoshida “Photo-dimerization induced dynamic viscoelastic changes in ABA triblock copolymer-based hydrogels for 3D cell culture” *Chem. Mater.*, **28**, 6401-6408 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02839 (査読あり)
8. Kazu Hirose, Kenta Fujii, **Takeshi Ueki**, Yuzo Kitazawa, Kenneth C. Littrell, Masayoshi Watanabe, Mitsuhiro Shibayama “SANS study on solvated structure and molecular interactions of thermo-responsive polymer in a room temperature ionic liquid” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 17881-17889 (2016). DOI: 10.1039/c6cp02254e (査読あり)
9. Ryota Tamate, **Takeshi Ueki**, Ryo Yoshida “Evolved colloidosomes undergoing cell-like autonomous shape oscillations with buckling” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 5179-5183 (2016). DOI: 10.1002/anie.201511871 (査読あり)
10. Yuzo Kitazawa, **Takeshi Ueki**, Lucas McIntosh, Saki Tamura, Kazuyuki Niitsuma, Satoru Imaizumi, Timothy P. Lodge, Masayoshi Watanabe “Hierarchical sol-gel transition induced by thermo-sensitive self-assembly of an ABC triblock copolymer in an ionic liquid” *Macromolecules*, **49**, 1414-1423 (2016). DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02616 (査読あり)
11. Michika Onoda, **Takeshi Ueki**, Mitsuhiro Shibayama, Ryo Yoshida “Multiblock copolymers exhibiting spatio-temporal structure with autonomous viscosity oscillation” *Sci. Rep.*, **5**, 15792 (2015). DOI: 10.1038/srep15792 (査読あり)
12. Koji Horigome, **Takeshi Ueki**, Daisuke Suzuki “Direct visualization of swollen microgels via scanning electron microscopy using ionic liquids” *Polym. J.*, **48**, 273-279 (2016). DOI: 10.1038/pj.2015.103 (査読あり)
13. **Takeshi Ueki**, Ryoji Usui, Yuzo Kitazawa, Timothy P. Lodge, Masayoshi Watanabe “Thermally reversible ion gels with photohealing properties based on triblock copolymer self-assembly” *Macromolecules*, **48**, 5928-5933

(2015). DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01366 (査読あり)

14. **Takeshi Ueki**, Michika Onoda, Ryota Tamate, Mitsuhiro Shibayama, Ryo Yoshida “Self-oscillating AB diblock copolymer developed by post modification strategy” *Chaos*, **25**, 064605 (2015). DOI: 10.1063/1.4921687 (査読あり)

15. **Takeshi Ueki**, Yutaro Nakamura, Ryoji Usui, Yuzo Kitazawa, Soonyong So, Timothy P. Lodge, Masayoshi Watanabe “Photo-reversible gelation and micellization of triblock copolymers in an ionic liquid” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3018-3022 (2015). DOI: 10.1002/anie.201411526R1 (査読あり)

16. Ryota Tamate, **Takeshi Ueki**, Ryo Yoshida “Self-beating artificial cells: Design of cross-linked polymersomes showing self-oscillating motion” *Adv. Mater.*, **27**, 837-842 (2015). DOI: 10.1002/adma.201404757 (査読あり)

17. Ryota Tamate, **Takeshi Ueki**, Mitsuhiro Shibayama, Ryo Yoshida “Self-oscillating vesicles: Spontaneous cyclic structural changes of synthetic diblock copolymers” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11248-11252 (2014). DOI: 10.1002/anie.201406953R2 (査読あり)

18. **Takeshi Ueki** “Stimuli-responsive polymers in ionic liquids” *Polym. J.*, **46**, 646-656 (2014). DOI: 10.1038/pj.2014.37 (査読あり)

19. **Takeshi Ueki**, Ryo Yoshida “Recent aspects of self-oscillating polymeric materials: Designing self-oscillating polymers coupled with supramolecular chemistry and ionic liquids science” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10388-10397 (2014) DOI: 10.1039/C4CP00980K (査読あり)

20. Ryo Yoshida, **Takeshi Ueki** “Evolution of the self-oscillating polymer gels as autonomous polymer systems” *NGP Asia Materials*, **6**, e107 (2014) DOI: 10.1038/am.2014.32 (査読あり)

[学会発表] (計 2 件)
(招待講演、依頼発表のみ)

1. **Takeshi Ueki** “Self-oscillating block copolymers” 14th Pacific Polymer Conference (PPC-14), invited talk, Grand Hyatt Resort and Spa, Kauai, Hawaii, USA, Dec. 12, 2015.

2. **上木岳士**「イオン液体とブロック共重合体を用いた自己組織化に関する研究」第 30 回高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、話題提供講演、つくばセミナーハウス、茨城県、つくば市 平成 27 年 10 月 30 日

[図書] (計 6 件)

1. “光二量化により粘弾性を変化できる ABA トリブロックコポリマーを基盤とした動的ハイドロゲルの創製と三次元細胞培養への応用” 玉手亮多、**上木岳士**、北沢侑造、葛貫森信、渡邊正義、秋元文、吉田亮 「ネット

ワークポリマー」、合成樹脂工業協会、ネットワークポリマー編集委員会、2 月号, 38, p.p. 103-109, (2017).

2. “第II編 物質・材料設計 第7章 イオン液体中への高分子の溶解性と材料化” **上木岳士**、渡邊正義 「イオン液体研究最前線と社会実装」、渡邊正義監修、シーエムシー出版, 161-169, (2016)

3. “ブロック共重合体の自己集合を利用したイオンゲル” 北沢侑造、**上木岳士**、小林優美、渡邊正義 「ネットワークポリマー」、合成樹脂工業協会、ネットワークポリマー編集委員会、1 月号, **37**, p.p. 41-52, (2016).

4. “第1編 機能・デザイン 第7章 自己修復・自己集合機能 3 節 ブロック共重合体の自己集合を利用したハイドロゲルとイオンゲルの創製” **上木岳士**、渡邊正義 「ゲルテクノロジーハンドブック」、中野義夫監修、エヌ・ティー・エス 217-223, (2014).

5. “第1編 機能・デザイン 第4章 情報変換・伝達機能 8 節 イオンゲル” 渡邊正義、**上木岳士** 「ゲルテクノロジーハンドブック」、中野義夫監修、エヌ・ティー・エス, 152-158, (2014).

6. “ブロック共重合体の自己集合と時間構造化” **上木岳士**、吉田亮 「月刊 化学 最新の研究トピックス」 化学同人、1 月号, **69**, p.p.76-77, (2014).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上木 岳士 (UEKI, Takeshi)

国立研究開発法人・物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号 : 00557415