

# 音響配向エレクトロクロミックナノファイバーの創製

研究代表者

津田明彦 神戸大学大学院理学研究科 准教授  
滋賀医科大学医学部 客員准教授  
(中国) 内蒙古医科大学薬学院 客員教授



## 1. 研究の背景と達成目標

[背景] 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、音と電気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、これまでに前例のないスマートナノファイバーの開発を企てた。合成化学および分光学的なアプローチによって、電気刺激による可逆な色変化（エレクトロクロミズム）と、音によって直線二色性（LD）や複屈折を誘起することができる有機-金属ハイブリッドナノファイバーを開発し、産業利用につながる基盤材料と技術の開発を行った。

[達成目標]

- (1) 可逆な酸化還元活性を持つ1次元金属-有機配位ポリマーを設計、合成し、その性能を実証する。
- (2) 1次元金属-有機配位ポリマーによるエレクトロクロミズムを実証する。
- (3) 音響配向エレクトロクロミックナノファイバーを創成し、音誘起LDとエレクトロクロミズムの発現を実証する。

## 2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- (a) 分子量10万に達する金属-有機一次元配位ポリマーの合成に成功した。配位結合で形成するポリマーの結合は一般に弱いものが多く、新たなポリマー合成法として新たな学術的価値を見出した。
- (b) サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により、ポリマーに多段階の可逆な酸化-還元波が確認され、ユニークなレドックス活性を示すことがわかった。
- (c) 上記(a)と(b)の研究成果を基礎として、内蒙古医科大学薬学院の研究グループリーダー（兼務）として、日中国際共同研究を開始した。
- (d) 上記研究過程において、ハロメタンの光分解生成物を有機合成に利用する光オン・デマンド合成法を見出した。当該反応は、有機化学工業において極めて有用であり、複数の国内化学系企業との産学共同研究が始まった。一部の関連研究が、JST A-STEP シーズ育成タイプFSに採択された。
- (e) 上記(d)において、ポリカーボネート、ポリウレタン、イソシアネート、ビルスマイヤー試薬、アミノ酸-N-カルボン酸無水物、N-置換トリハロアセトアミドなど、工業的に重要な有機化合物の、安全・安価・簡単な合成法を確立した。

## 3. 研究成果

### (1) 金属-有機一次元配位ポリマー

ジクロロメタンを溶媒とし、イミノ基を有する芳香環架橋ピピロールと酢酸パラジウムを混合して、攪拌すると、新規な金属-有機一次元配位ポリマーが得られた。ポリマーの溶解性を上げるために、ドデシル基を有する配位子を用いてポリマーを合成したところ、重量平均分子量が10万に達するポリマーが形成していることがわかった。サイクリックボルタンメトリー測定により、その電気化学的性質を調査したところ、多段階の可逆な酸化-還元波がそれぞれに確認され、ユニークなレドックス活性を示すことがわかった。ここでは、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、およ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。[1] 特願 2017-013305/特開 2018-118944, [2] 特願 2017-255106

## (2) ハロメタンを用いる有用有機化合物の光オン・デマンド合成

本研究において見出した新たな「光オン・デマンド有機合成」は、アルコールやアミン、塩基触媒、水などが共存していても反応が進行し、反応基質を含んだハロメタン溶液に光を照射するだけで、in situ で多段階反応が進行し、ポリカーボネート、ウレア、イソシアネート、アルデヒド、カルボン酸塩化物、アミノ酸-N-カルボン酸無水物など、従来のホスゲン法と同様の生成物が高収率で得られることを見出した。従来法よりも格段に安全性が高まり、簡単であり、高価な設備が不要、原料は溶媒のハロメタンであることから低コストであり、実験室レベルでも工業レベルでも大きなメリットがある。本反応は、ホスゲンガスを用いて合成されてきた多くの反応を代替することが可能であり、上記(1)における芳香環架橋ビピロール配位子の合成にも利用でき、また、工業的に製造されている汎用ポリマーや医薬品中間体などの合成に利用できることを見出した。[1] 特願 2017-97681・PCT/JP2018/017348・特開 WO2018/211952, [2] 特願 2017-97682・PCT/JP2018/017349・特開 WO2018/211953, [3] 特願 2018-167032, [4] 特願 2018-214988, [5] 特願 2018-214989, [6] 特願 2018-214990, [7] 特願 2018-214976, [8] 特願 2018-215003, [9] 特願 2018-214999, [10] 特願 2019-60647

## 4. 今後の展開

光、電気、音などの物理的な刺激を用いる化学反応の分子レベル制御は、新たな機能性材料の創製や、物質合成のプロセス開発を可能にし、製造における環境負荷を小さくできるため、SDGs の観点に合致し、次世代の化学産業の発展に大きく貢献することが期待される。本研究課題がきっかけとなり誕生した新たな化学と技術は、これまでのホスゲンを用いる有機合成に革新的イノベーションを引き起こし、産学官の連携によってさらに大きな発展を遂げ、日本の化学産業を支える基盤となることが期待される。

## 5. 発表実績

[論文]

- ・ K. Imamura, Y. Ueno, S. Akimoto, K. Eda, Y. Du, C. Eerdun, M. Wang, K. Nishinaka, and A. Tsuda, An Acid-Responsive Single Trichromatic Luminescent Dye That Provides Pure White Light Emission, *ChemPhotoChem*, 2017, 1, 427-431.
- ・ 津田明彦, 音で流れるナノファイバー, 繊維学会誌, 2018, 74, 292-297.
- ・ 津田明彦, 可聴音で配向する超分子ナノファイバー, 科学と工業, 2018, 92, 31-37.
- ・ 津田明彦, 音楽の音引き起こすナノファイバーの動的整列現象, 化学と教育, 2019, 印刷中.

[招待講演]

- ・ \* A. Tsuda, 内モンゴ師範大学 講演会 (呼和浩特, 中国), 2017 年 5 月
- ・ \* A. Tsuda, POLYMAT-2017 (Huatulco, Mexico), 2017 年 10 月
- ・ \* A. Tsuda, Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN) 2017 (台北, 台湾), 2017 年 12 月
- ・ \* A. Tsuda, K. Imamura, C. Eerdun, Tenth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10) (Munich, Germany), 2018 年 7 月
- ・ \* A. Tsuda, R. Muranaka, Y. Suzuki, Y. Hashimoto, 1st Functional Supramolecular Workshop (呼和浩特, 中国), 2019 年 3 月

[展示会]

- ・ \* 津田明彦, イノベーション・ジャパン 2018 - 大学見本市 (東京ビッグサイト), 2018 年 8 月

\* 責任著者