

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14069

研究課題名(和文) 固体表面を光で自在に物質運搬する材料の創製

研究課題名(英文) Development of materials that transport compounds on solid surface by photoirradiation

研究代表者

則包 恭央 (Norikane, Yasuo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：50425740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、平坦な固体基板表面を光で物質を輸送する、画期的な分子運搬材料を創製することを目的とする。研究代表者らが新たに発見した、光照射によって固体基板上を結晶が移動する現象を利用し、移動を起こす化合物に他の目的化学種と化学的、あるいは物理的に結合させた複合体を形成し、光照射によって複合体を目的の位置に移動させる。以上により固体基板上において物質を光で自在に運搬する材料を創製し、流路等に頼らない全く新しい物質運搬法を開発するため下記を実施した。アゾベンゼン誘導体に限定した光で移動する分子のライブラリーの作成、最適な複合体形成手法の開発、複合体としての物質輸送能力を評価した。

研究成果の概要(英文)：Development of materials that transport compounds on solid surface by photoirradiation The goal of this project is to create novel material systems which can transport molecules and particles on flat solid surfaces by irradiation of light. This project is based on our discovery of the phenomena of the light-induced crawling motion of crystals on solid surfaces. We combine this motion with other chemical species by chemical and physical interactions. The motion of the complex would take place by irradiation, resulting the transportation of the complex partners. We have synthesized various azobenzene derivatives, evaluated their photoresponse and ability of complex formation. Then the motion of the complex was evaluated.

研究分野：有機光化学

キーワード：光異性化

1. 研究開始当初の背景

平面基板の上に置かれた物質（液滴や固体片）をどのように異方的に移動させるかという課題について、近年活発に議論がされている（例えば、G. Zhao et al. Chem. Asian J. 7, 1994 (2012)）。移動させるための手段として光が有力と考えられている一方、従来法ではレーザー光（H. Nakano et al. J. Mater. Chem. 22, 3702 (2012)）や、精密な光照射制御（K. Ichimura et al. Science, 288, 1624 (2000)）が必要であり、極めて特殊な環境下でのみ観測される現象である。

ところが最近申請者らは、ガラス板上のアゾベンゼン誘導体の結晶にランプの光を照射するという、簡便な方法によって結晶が移動する現象を発見した（図1）（E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, Nat. Commun. 6, 7310 (2015)、産総研プレスリリース 2015年6月19日「結晶が光照射によって移動する現象を発見」）。この現象の応用として、光で自在に固体基板上的物質の移動や輸送制御が可能な、革新的な光誘起物質移動システムの実現可能性が示唆される。しかし現状では、アゾベンゼン誘導体の結晶を動かしたに過ぎない。そこで本研究では、本現象と組み合わせ、アゾベンゼンとは異なる別の物質を移動させるという画期的な手法の開拓に挑戦することを目的として研究に着手した。

2. 研究の目的

本研究では、平坦な固体基板表面を光で物質を輸送する、画期的な分子運搬材料を創製することを目的とした。具体的には、光照射によって固体基板上に結晶が移動する現象を利用し、移動を起こす化合物に他の目的化学種と化学的、あるいは物理的に結合させた複合体を形成する。そして、光照射によって

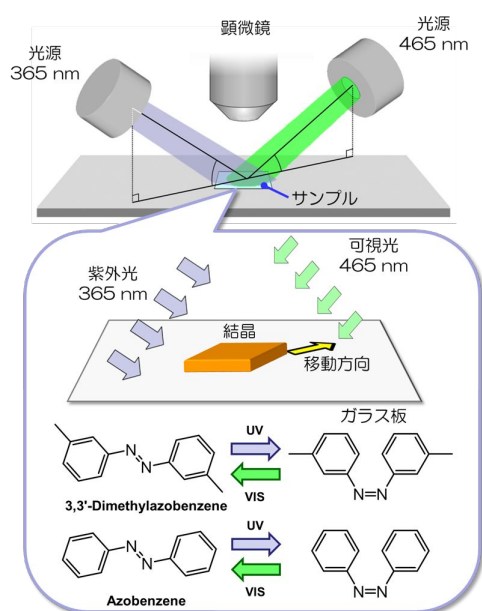


図1 結晶が移動する現象の模式図

複合体を目的の位置に移動させる。以上により固体基板上において物質を光で自在に運搬する材料を創製し、流路等に頼らない全く新しい物質運搬法の実現を目指し研究を実施した。

これまでに、アゾベンゼンの光異性化を活用し液滴や微粒子を移動させる現象がいくつか報告されている。しかしこれらの方法では、移動現象に化学的な非平衡状態（物質の拡散等）を利用するため、平衡状態に達すると移動現象は観測されなくなる。一方で、申請者が発見した方法では、光照射されている限り移動現象が継続的に観測される。しかも、対象が液滴ではなく結晶であり、このような例は他に無く、全く新しい原理である。本研究はそれを大きく発展させ、かつ新しい学術領域の開拓が期待される。また、本現象においては、基板表面に特殊な処理や加工が必要でないことから、本現象に関する研究が進展することにより、一般的な物質輸送法の指針を与えるものと期待される。

3. 研究の方法

本研究では、有機合成的手法を用いて、目的を達成するための分子及び複合体の設計と合成を行った。具体的な方法は次のとおりである。

アゾベンゼン誘導体に限定した光で移動する分子のライブラリーを作成する。設計した分子を合成し、それらの中で良好な移動特性を持つ化合物を見出す。ここで得られた知見を基に、最適な複合体形成手法を開発し、最後に複合体としての物質輸送能力を評価する。上記それぞれにおいて、評価結果を分子設計にフィードバックし、最適な材料の開発につなげる。

合成した化合物は、NMR等の一般的な手法を用いて確認した。また、融点等の熱物性については、示差走査熱量測定（DSC）および顕微鏡観察を行った。結晶の作製方法として、純物質については、溶媒から再結晶した結晶、または融解状態からの冷却による結晶を用いた。複合体の結晶については、溶媒からの再結晶、および任意で混合した溶液をスライドガラスにキャストし乾固させることにより得た。複合体の形成の有無については、赤外分光法および融点測定によって純物質と比較することにより推定した。結晶の観察手法として、共焦点レーザー顕微鏡および光学顕微鏡を用いた。また、光照射には超高压水銀灯およびLEDランプを用いた。

4. 研究成果

においては、アゾベンゼンにアルキル鎖、アミノ基およびハロゲンを置換した化合物群に加え、ベンゼン環の代わりにピリジン環を置換した化合物について、それぞれの化合物を合成し、構造を確認した。まず、得られた化合物それぞれについて、化合物の構造と融点、吸収スペクトル、および光応答性について

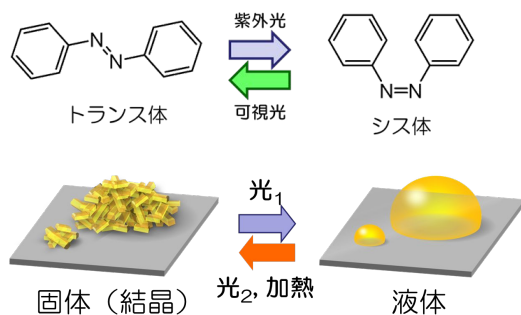


図2 アゾベンゼンの光異性化と、それによる結晶と液体の間の相変化の模式図

て検討を実施した。結晶が光で移動するためには、図2に示すように、結晶中でのアゾベンゼンのトランス体からシス体への光異性化と、それに伴う結晶の融解現象、およびシス体からトランス体への光異性化と、それに伴う結晶化現象が起こることが必要条件であると考えている。そこで、得られた化合物について、純物質および複合体それぞれについて結晶が光で融解するかどうかの検討を実施した。その結果、熱的な融点が比較的低い場合に光融解が観測されるものの、比較的高い場合(約100以上)には光融解が観測されにくいことが分かった。

光で移動するための分子構造および照射条件の最適化を行った。その結果、光で移動するためには、アミノ基およびハロゲンの置換位置が重要であるとの知見を得た。さらに、有害な紫外光を使用せず、可視光のみで移動することが可能な化合物を見出した。

においては、アミノ基が置換した化合物および化学修飾された蛍光性無機微粒子との複合体について検討した。その結果、無機微粒子の動きは観測されなかったが、アゾベンゼンと無機微粒子との相溶性が重要であるとの知見を得た。また、光異性化を確認した。

また、については、ピリジン環が置換したアゾベンゼンに対して、フェノール誘導体または安息香酸誘導体との複合体形成について赤外分光および顕微鏡観察により検討した。その結果、複合体と見られる結晶の形成が確認され、それぞれの純物質と異なる融点と赤外スペクトルを与えた。一方で、得られた複合体結晶の光応答性が低く、光応答性向上には分子構造の最適化が必要であるとの知見を得た。

結晶が移動するためには、結晶性の化合物が光によって可逆的に結晶と液体の間を相変化することが必須であると考えられる。現状で考えられる結晶移動の機構について図3に示す。結晶表面において、融解と固化が連続的に起こっていると考えられるが、融解した液体状態と複合体可能な化合物もしく

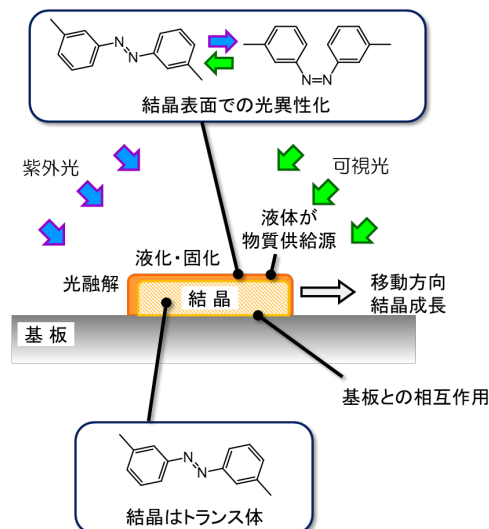


図3 結晶が移動する機構の仮設の模式図

は微粒子を設計することができれば結晶移動に伴う運搬が可能になると考えられる。

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 2 件)

吉川佳広、田中智子、則包恭央、Photo-triggered Enzymatic Degradation of Biodegradable Polymers、*RSC Advances*, **7**, 55720-55724 (2017). DOI: 10.1039/c7ra10598c.

石川稔、大園拓哉、則包恭央、Photo-enhanced Aqueous Solubilization of an Azo-compound、*Scientific Reports* **7**, 6909 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-06947-w.

[学会発表](計 9 件)

則包恭央、Photoinduced Solid-liquid Phase Transition and Dynamic Motion of Azobenzene Crystals、2018 Joint Symposium on Energy Materials and Technology (Workshop of Pre-Strategic Initiatives)、平成30年3月8日

米谷慎、則包恭央、Azo-dye as a molecular active matter: molecular dynamics simulation study、アクティブマター研究会2018、平成30年1月19日

則包恭央、Photoinduced Solid-Liquid Phase Transition and Crawling Motion of Azobenzene Crystals on a Glass Surface、The 39th PIERS in Singapore

(Progress In Electromagnetics Research Symposium)、平成29年11月19日

則包恭央、Light-induced Crawling Motion of Azobenzene Crystals on a Glass Surface、2nd International Conference on Applied Crystallography、平成29年10月16日

則包恭央、アゾベンゼン結晶の光誘起固液相転移と移動現象、第66回高分子討論会、平成29年9月21日

則包恭央、アゾベンゼン結晶の光による移動現象、2017年光化学討論会、平成29年9月6日

則包恭央、アゾベンゼン結晶のガラス基板および水面上における移動現象、「ソフトロボット・メカニカル材料」シンポジウム、平成29年5月27日

則包恭央、Photoinduced Solid-Liquid Phase Transition and Motion of Azobenzene Crystals on a Solid Surface、2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning in Soft Materials (PhoSM)、平成28年11月27日

則包恭央、Light-induced motion of azobenzene crystals on glass and water surfaces、Symposium on Nonlinear Sciences、平成28年9月27日

〔産業財産権〕

出願状況(計 2件)

名称：光応答性のアゾ化合物および高分子化合物

発明者：樂優鳳、則包恭央

権利者：国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特許願 2018-051306

出願年月日：平成30年3月19日

国内外の別：国内

名称：光応答性高分子化合物

発明者：樂優鳳、則包恭央

権利者：国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特許願 2018-051341

出願年月日：平成30年3月19日

国内外の別：国内

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

研究者公式ページ：

<https://staff.aist.go.jp/y-norikane/>

ResearcherID：

<http://www.researcherid.com/rid/L-2446-2016>

ORCID：

<https://orcid.org/0000-0003-1088-077X>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

則包 恭央 (NORIKANE, Yasuo)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

電子光技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：50425740