

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05267

研究課題名(和文)新規光応答性ナノスクロールの作製と光伸縮機構の解明

研究課題名(英文) Fabrication and photo-induced morphology change of novel photo-responsive nanoscrolls

研究代表者

鍋谷 悠 (Nabetani, Yu)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：50457826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アゾベンゼンの光異性化によるナノスクロールに光伸縮運動の機能発現メカニズムを明らかにした。ナノシート上にアゾベンゼンを均一に配列化させたナノ構造形成や光励起によるナノスクロール内の物性変化が光エネルギーを効率良く運動エネルギーへ変換するために重要であり、ナノシートの表面構造と分子内へのアルキル鎖導入によって光運動の制御が可能であることを見出した。これより、光エネルギーを動力源として効率良く駆動するナノアクチュエーター材料開発が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によりナノスクロールの光伸縮運動の機能発現メカニズムを解明することができ、光伸縮運動の効率的な機能発現に関する重要な指針を得た。このことから、新しい光駆動するナノアクチュエーターや人工筋肉材料の開発における大きな進展が期待できるだけでなく、ナノシートを分子材料の機能発現の場とする新しい機能発現手法として、有機結晶分野や複合材料分野での機能性分子材料開発が期待されるため、新たな研究展開につながる。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel photo-responsive nanoscrolls have been fabricated by combining an inorganic nanosheet with polyfluoroalkyl azobenzene derivatives with different length of terminal alkyl chains to understand the mechanism of the winding and unwinding motion of nanoscroll upon photo-irradiations. The nanostructure and morphology changes of nanoscrolls and the corresponding layered nanosheet hybrids were analyzed by atomic force microscopy, X-ray diffraction and absorption spectroscopy. It was found that the nanostructure physical properties of nanoscroll may play an important role for inducing the nanosheet sliding causing to the winding and unwinding motion of nanoscroll upon photo-irradiations. These niobate nanoscrolls can be expected to be applied for a novel photo-activated nanoactuator.

研究分野：光化学、機能性材料、ナノシートの化学

キーワード：ナノスクロール ナノシート アゾベンゼン フォトクロミズム ニオブ酸 チタンニオブ酸 光伸縮運動

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

分子材料は我々の生活を支える極めて重要な材料であり、その機能向上・新機能開発は重要である。中でも、フォトクロミック化合物は、光反応で構造と特性を可逆的に制御できる分子であり、近年は有機単結晶や液晶性ポリマー系における光運動機能が注目されている。

一方、申請者らは、多フッ素化アルキルアゾベンゼン（以下、アゾベンゼン）とニオブ酸ナノシートを用いて、光応答性のナノシート積層体やナノスクロールの作製に取り組んできた。特に、このナノスクロールに光照射すると、光反応に伴ってナノスクロールの形態が非常に大きく変化し、光によって伸縮運動（伸縮率：260%以上）を誘起できることを明らかにしてきた。この光誘起運動は、ナノシートがつくる層状空間内でアゾベンゼンが協働的な反応と分子運動を引き起こし、マクロスケールのナノシートスライド現象がスクロール方向へ誘起されることに起因すると考えられる。このナノスクロールの光伸縮運動を誘起するには、マクロスケールでナノシートをスライドさせることが重要である。これまでの研究で、ナノシートのスライド現象誘起にはナノシートの表面構造に依存したアゾベンゼンの微細構造化が重要因子であることを明らかにしている。しかしながら、光反応によってどのような構造や物性変化が分子レベルで起きて、その結果どのように伸縮運動が誘起されるかに関する点は明らかになっていない。したがって、光運動機構の解明には、ナノスクロール内部のナノ構造やナノ物性とナノスクロールの運動挙動との相関を詳細に解析する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、ナノシートの表面構造とアゾベンゼンのアルキル鎖構造に着目して、新たな光応答性ナノスクロールやそれに対応するナノシート積層体を作製した。また光反応により誘起されるナノシートスライド現象におけるナノシート表面構造の影響を原子間力顕微鏡 (AFM) により解析すると共に、アゾベンゼンの末端アルキル鎖長の異なるアゾベンゼンを用いてナノスクロールの光運動機能を解明することを目的とした。具体的には以下の3項目とした。

### (1) 新規光応答性ナノスクロール複合体の作製技術の開発

ナノスクロールのナノ構造制御を目的として、異なる表面構造をもつナノシートとアゾベンゼンの複合化により新規光応答性ナノスクロールを作製する。また、複合体内のナノ物性の制御を目的として末端アルキル鎖長の異なるアゾベンゼンとニオブ酸ナノシートの複合化により、新規光応答性ナノスクロールニオブ酸ナノスクロールの作製技術を開発する。

### (2) ナノシート表面構造が光反応によるナノシートスライド現象に与える影響の解明

ナノスクロールの光伸縮運動を理解するためにはナノシートスライド現象と複合体のナノ構造の関係解明が必要である。ナノシートの表面構造の影響を解明することを目的として、異なる表面構造をもつナノシートとアゾベンゼンのナノシート積層型複合体を作製し、複合体のナノ構造と光反応によるナノシートスライド現象との関係を解明する。

### (3) 末端アルキル鎖により物性制御されたナノスクロールの光伸縮運動のメカニズム解明

末端アルキル鎖長の異なるアゾベンゼンとニオブ酸ナノシートの複合化により、新しい光応答性ニオブ酸ナノスクロールおよび作製し、光反応によるナノスクロールの伸縮運動を解析してナノスクロールのナノ構造・ナノ物性と光伸縮運動の関係を解明する。

## 3. 研究の方法

本研究では、表面構造の異なるナノシートとして、チタン酸、チタンニオブ酸、ニオブ酸のナノシートを用いた。また末端アルキル鎖長の異なるアゾベンゼンを新規に合成して新規光応答性ナノスクロール複合体やナノシート積層体を作製し、原子間力顕微鏡やX線回折により光運動機能を解析した。具体的には、以下の3項目の方法で研究を進めた。

(1) 従来から研究しているニオブ酸ナノシートに加えて表面構造の異なるチタン酸とチタンニオブ酸のナノシートを対応する層状化合物からの剥離により作製し、アゾベンゼンとの複合化した。また、炭素数が0~8の末端アルキル鎖長の異なるアゾベンゼンを新規に合成してニオブ酸ナノシートと複合化し、新規光応答性ナノスクロール作製を検討した。

(2) ナノスクロールの光伸縮運動機能を解明するために、ナノシートの表面構造の異なるナノシートとアゾベンゼンの複合体を作製し、原子間力顕微鏡やX線回折測定により光反応による層間距離変化とナノシートのスライド現象を解析した。またさらに、複合体作製時の溶液 pH を制御することにより複合体内部構造を積極的に制御して、ナノ構造とナノシートスライド現象の関係を解析した。

(3) 末端アルキル鎖長の異なるアゾベンゼンとニオブ酸ナノシートからなるナノスクロールに

ついて光反応させて伸縮運動を原子間力顕微鏡により測定し、アルキル鎖長が光伸縮運動に与える影響を解析した。また、ナノシート積層体も作製し、ナノシートスライド現象と伸縮の関係も解析した。

#### 4. 研究成果

本研究では、異なる表面構造をもつナノシートと末端アルキル鎖長の異なるアゾベンゼンの複合化によりナノ構造やナノ物性が異なる新規光応答性ナノスクロールを作製した。またそれに対応するナノシート積層体を作製して、ナノスクロールの光伸縮運動やナノシートスライド現象を解析し、光反応によって駆動するナノアクチュエーター材料開発に向けた基礎的研究として重要な結果を得た。

特に、ナノシートの表面構造およびアゾベンゼンの末端アルキル鎖がナノスクロールにおけるナノシートスライド現象に与える影響を解明し、光運動の機能発現メカニズムに関する重要な知見を得た。主な研究成果について以下に示す。

##### (1) 新規光応答性ナノスクロール複合体の作製技術の開発

ナノスクロールが光伸縮運動するためには、ナノスクロール内部のナノ構造やナノ物性が極めて重要である。その光伸縮運動の機能発現メカニズムを解明するためには、ナノ構造やナノ物性の異なるナノスクロールを作製する必要がある。ナノスクロールにおけるナノ構造形成にはナノシートの表面構造が大きな影響を与えており、この表面構造に注目してチタン酸、チタンニオブ酸のナノシートを従来のニオブ酸ナノシートに加えて作製し、新規光応答性ナノスクロール(NS)を作製した。

チタン酸ナノシートは、対応する層状チタン酸塩を酸処理した後に、プロピルアミンをインターカレーションすることによりナノシート状に剥離して得た。余分なプロピルアミンを除去したナノシート分散液に、5.0mM になるようにアゾベンゼンを混合して70°Cで1週間加熱攪拌したところ、図1に示すようなナノシートが細長い形状に変化することが明らかになり、光応答性のチタン酸ナノスクロールの作製に成功した。

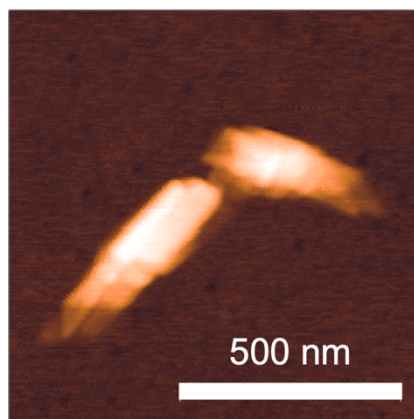


図1. チタン酸NSのAFM像。

一方、チタンニオブ酸ナノシートについても同様に、層状チタンニオブ酸塩を酸処理後、プロピルアミンのインターカレーションによってチタンニオブ酸ナノシートを得た。得られたチタンニオブ酸ナノシートとアゾベンゼンの複合化を試みたところ、同条件ではナノスクロール化が誘起されないことが明らかになった。複合体のナノ構造解析によりナノシートへのアゾベンゼンの吸着量を解析すると、高い表面電荷密度(1 電荷あたりの電荷占有面積:  $25\text{\AA}^2$ )を有するニオブ酸ナノシート上でアゾベンゼンは最密構造を形成していたが、同程度の表面電荷密度を有するチタンニオブ酸ナノシート上ではその半分程度の吸着量であることが明らかになった。これはナノシートの表面凹凸構造が異なるためと考えられ、ニオブ酸では表面凹凸の大きなナノシート構造を有するため、ナノシート積層方向へ分子間距離を取ることで高密度吸着が可能であったと考えられる。それに対して、ニオブ酸よりも表面電荷密度が小さいチタン酸(1 電荷あたりの電荷占有面積:  $32\text{\AA}^2$ )の場合は、表面電荷密度に応じて密な吸着構造を形成することが分かった。このことから、ナノシートのナノスクロール化にはアゾベンゼンの吸着密度を高くする必要があるという知見を得た。

一方、インターカレーションするアゾベンゼンの視点から見ると光反応時に運動する末端アルキル鎖部位の構造が重要である。末端アルキル鎖によってナノスクロールのナノ構造およびナノ物性を制御するために、アルキル鎖長の異なるアゾベンゼン(C3F-Azo-C<sub>n</sub>H: n=0~8)を新規に合成してニオブ酸ナノシートとの複合体を検討した。5.0mM のC3F-Azo-C<sub>n</sub>H 水溶液中にニオブ酸ナノシートを分散させることにより複合化すると、図2のAFM像に示すようにC3F-Azo-C0H についてはナノスクロール生成が観測されなかったが、C3F-Azo-C<sub>n</sub>H(n=1~8)について、ナノスクロールが生成することを見出した。このことからアゾベンゼンの末端へのアルキル鎖導入による物性変化が、ナノシートのナノスクロール化を誘起することが明らかになった。

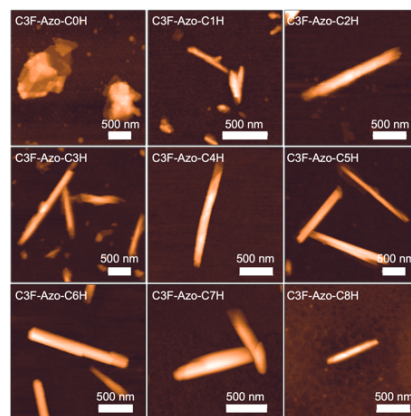


図2. C3F-Azo-C<sub>n</sub>H/ニオブ酸複合体のAFM像。

以上より、末端アルキル鎖を有するアゾベンゼンをナノシート上に高密度に吸着させて配列化することによりナノ

シートのナノスクロール化が可能であることを見出し、ナノシートの作製技術の開発に成功した。

## (2) ナノシート表面構造が光反応によるナノシートスライド現象に与える影響の解明

ナノスクロールの光伸縮運動は、光反応により誘起されるナノシートのスライド現象が重要である。このナノシートスライド現象は、アゾベンゼンがナノシートの表面構造の影響を受けてユニークなナノ構造を形成することにより発現する。このため、異なる表面構造のナノシート上でのナノ構造とナノシートスライド現象の関係を解明することが光伸縮運動の機能発現メカニズム解明に必要不可欠である。本研究では、ニオブ酸と同程度の電荷占有面積を有するが表面凹凸構造が異なるチタンニオブ酸ナノシートに着目した。ナノシートのスライド現象を明確に捉えるために、ナノシート積層体を作製して、そのナノ構造とナノシートスライド現象の関係を解析した。

チタンニオブ酸ナノシートは、対応する層状チタンニオブ酸塩( $\text{KTiNbO}_5$ )を酸処理した後、プロピルアミンをインターカレーションして単層剥離させて作製した。その後、ガラス基板上にキャストして積層させたナノシート積層体をアゾベンゼン溶液に浸漬し、ゲスト-ゲストイオン交換法によりアゾベンゼンがインターカレーションした複合体を作製できることを見出した。この作製した複体のナノ構造を解析すると、層間でアゾベンゼンが二分子膜構造を形成するが、その吸着量はニオブ酸と比較して半分程度であることが明らかになった。また、インターカレーション時のアゾベンゼン溶液の pH が得られる複体のナノ構造に大きく影響を与えることを見出し、溶液の pH 制御によってもナノ構造を制御できることが明らかになった。

このようにナノ構造を制御した複体におけるナノシートスライド現象を AFM により解析した。複合体をガラス基板上で一部切断し、その断面の形状変化を AFM で観察した。複合体を光反応させてその形状を測定すると、図 3 の AFM 像の断面プロファイルに示すように光反応によりその断面形状が大きく変化することを見出した。すなわち、チタンニオブ酸ナノシートにおいてもニオブ酸複合体と同様に、アゾベンゼンの光異性化によりナノシートスライド現象が誘起されていると考えられる。この断面形状の変化の大きさから積層ナノシートの変位量を解析すると、1枚あたりの平均移動距離が 11 nm 程度であることを明らかにした。アゾベンゼンのナノシートへの吸着量が半分程度であってもスライド現象が誘起できることを見出した。詳細なナノ構造の解析からナノシート上に均一に配列した構造かつ空隙構造をもつ柔軟なナノ構造形成がナノシートスライド現象誘起に必要であると考えられる。

一方、チタンニオブ酸ナノシートは、ナノスクロールを形成しなかったため、ナノシートが積層したフィルムがマクロな光運動を誘起できるか検討した。複合体を基板から剥離させたフィルム状試料を作製してみると、紫外光で、一端光源と反対側へ屈曲した後、光源側への屈曲運動に変化した(図 4)。このことから、光反応によってフィルムにマクロで可逆的な屈曲運動を誘起することができることを見出した。ナノシートのスライド現象誘起だけでなく、フィルム試料の巨視的な屈曲運動が誘起できることが明らかになり、ナノスクロール系の光駆動するナノアクチュエーターだけでなく、マクロな屈曲運動を示す光アクチュエーターや人工筋肉材料への応用が期待できることを見出した。

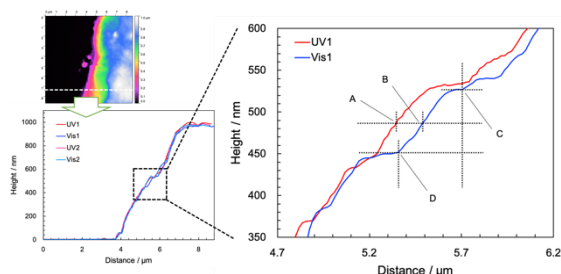


図 3. AFM によるチタンニオブ酸複体の光誘起ナノシートスライド現象の解析。

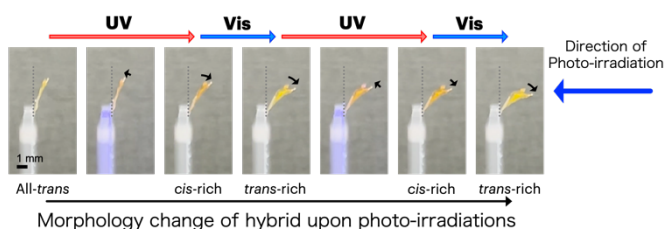


図 4. チタンニオブ酸複体に誘起される光照射による巨視的屈曲運動。

## (3) 末端アルキル鎖により物性制御されたナノスクロールの光伸縮運動のメカニズム解明

ナノスクロールの光伸縮運動を誘発するナノシートスライド現象は、アゾベンゼンの末端アルキル鎖部位が駆動部となって誘起されると考えられる。本研究では、末端アルキル鎖長の異なるアゾベンゼンを用いて作製したニオブ酸ナノスクロールの光運動を解析した。(1)で示したようにニオブ酸ナノシートとアルキル鎖長の異なるアゾベンゼン誘導体( $\text{C}_3\text{F-Azo-C}_n\text{H}$ ,  $n = 2, 4, 6, 7, 8$ )を混合・加熱攪拌( $70^\circ\text{C}$ )してナノスクロールを作製した。得られたナノスクロールをガ



ラス基板上に分散させて光反応による伸縮運動をAFMにより解析した。ナノスクロールの短軸方向の形状変形から見積もられるナノシートのスライド現象の相対的な変位量を図5に示す。測定結果、炭素数2から6に末端アルキル鎖が長くなると、ナノシートのスライド現象の相対的な変位量が大きくなることが明らかになった。これは光異性化時の駆動部分が大きくなり、効率良く分子のコンフォメーション変化を積層ナノシート間で伝達できるため、ナノシートのスライド現象の相対的な変位量が大きくなったと考えられる。一方、末端アルキル鎖が炭素数7より長くなると、ナノシートのスライド現象の相対的な変位量が急に小さくなるのがわかり、最も効率良く光伸縮運動するのは炭素数が6の末端アルキル鎖をもつアゾベンゼンを用いたナノスクロールであることが明らかになった。

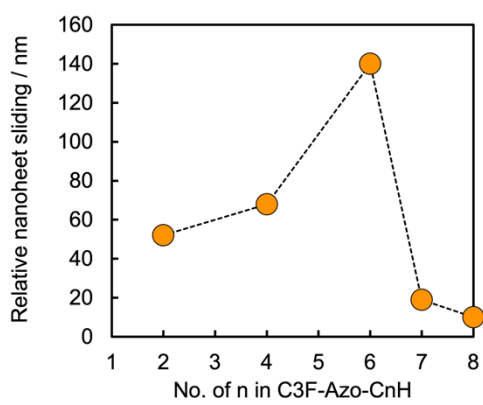


図5. 光伸縮運動におけるナノシートのスライド現象の相対的な変位量。

積層ナノシート層間にインターカレーションしたアゾベンゼンが光反応するとき、光吸収する分子周辺の局所的な温度が上昇することがこれまでの研究で明らかになっている。したがって、ナノスクロールにおいても光反応時に局所的な温度上昇が誘起されていると考えられる。ナノスクロール内で温度上昇が誘起されると、それによる部分的な融解などの物性変化により構造の柔軟化が予想され、それによってナノスクロールの伸縮運動の加速が考えられる。本研究では明確な物性変化を捉えることはできなかったが、炭素数7以上の末端アルキル鎖をもつアゾベンゼンのナノスクロールで急激な運動抑制が見られたことは、ナノスクロールにおける光励起時の物性変化を示唆している。すなわち、ナノスクロールの光伸縮運動を誘起するナノシートスライド現象には、アゾベンゼンの光励起に伴うナノスクロール内の物性変化が重要であると考える。このことから、ナノスクロールの効率的な光伸縮運動誘起にはアゾベンゼンのアルキル鎖部位における物性制御が非常に重要であることを明らかにした。

以上より、本研究で得られたナノスクロールの光伸縮運動は、単に分子のコンフォメーション変化による形状変形だけでなく、ナノシート上に配列したアゾベンゼンの光異性化反応によるナノシートスライド現象という非常にユニークな現象に基づく光運動であり、これまで報告されている液晶性ポリマー系や有機単結晶系が示す光運動とは異なる新しい駆動原理に基づく光運動に位置づけられる。また、光励起により生じる局所的な温度上昇による物性変化がナノシートスライド現象を誘発することから、光エネルギーを効率良く運動エネルギーへ変換できると考えられ、光刺激により効率良く駆動するナノアクチュエーター材料への応用が大いに期待できるだけでなく、ナノシート反応場によって分子の機能を引き出す新たな機能材料開発が可能であり、分子材料の新たな機能発現手法としての展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 森田 晃代, 白上 努, 鍋谷 悠
2. 発表標題 光刺激により誘起されるニオブ酸複合体薄膜の光屈曲運動
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村 風太, 白上 努, 鍋谷 悠
2. 発表標題 チタンニオブ酸複合体の作製と光誘起層間伸縮運動
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yu Nabetani, Tsutomu Shiragami
2. 発表標題 Photomechanical motion of molecular assembly coupled with a layered microenvironment
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yu Nabetani
2. 発表標題 Photomechanical functions of molecular assembly coupled with a layered microenvironment
3. 学会等名 International Conference on Current Trends In Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩田 裕生, 中島 正貴, 酒井 一樹, 白上 努, 鍋谷 悠
2. 発表標題 ニオブ酸ナノスクロール複合体の作製と光伸縮運動
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 濱砂 幸人, 中村 風太, 白上 努, 鍋谷 悠
2. 発表標題 アゾベンゼン/ナノシート複合体の層状ナノ構造と光運動機能
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鍋谷 悠, 中村 風太, 白上 努
2. 発表標題 アゾベンゼン/チタンニオブ酸複合体のナノ構造と光運動
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022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
---------	---------