

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550143

研究課題名（和文）光応答性自己組織体のフォトメカニカル効果・機構解明と展開

研究課題名（英文） Photofunctional Properties of Fibrous Assemblies

研究代表者

松澤 洋子（MATSUZAWA YOKO）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：10358020

研究成果の概要（和文）：光応答性短冊状組織体の光照射に伴う動的挙動を詳細に調べ、高感度光応答性3次元アクチュエータとして応用するための基盤知見を蓄えるため、当該現象を分光学的に測定可能な実験系を確立した。光照射による可逆的な相関関数の変化を捉えることができた。さらに、不可逆な（組織体の崩壊）相関関数の変化も捉えられることもわかった。次に、フォトメカニカル効果に影響する種々の因子（照射光の条件、溶媒・濃度・分子構造など）を検討した。

研究成果の概要（英文）：In order to fabricate artificial photofunctional actuator, fibrous assemblies having chromophores have been investigated. Modified dynamic light scattering apparatus shows reversible changes of correlate functions of the fibrous assembly by photoirradiation. It is appeared that the photoinduced dynamic behavior is affected by several factors, for instance temperature, chemical structure and solvent.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

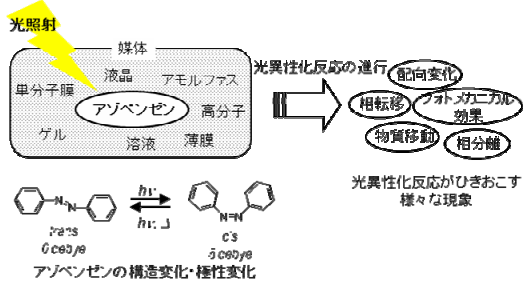
キーワード：自己組織化、フォトクロミック化合物、オリゴペプチド、分子ゲル、水素結合、光散乱、アゾベンゼン、シアノビフェニル

## 1. 研究開始当初の背景

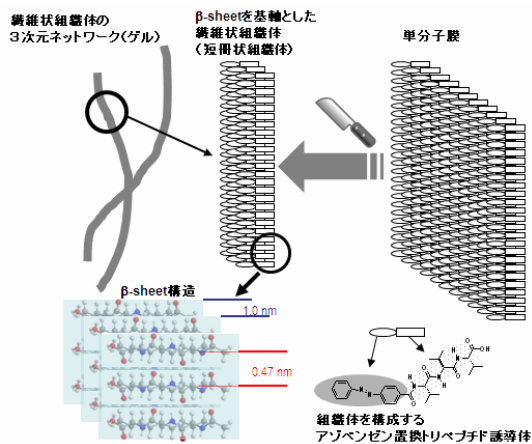
光が励起する現象は、生態系の維持のみならず、私達の生活を支える様々な技術に利用されています。光のもつ高い特異性・指向性（強度・波長・偏光・非接触性など）を巧みに利用して機能発現する材料の創出は、次世代機能性材料の基盤技術として重要です。

光に応答するトリガー分子としてフォトクロミック化合物が挙げられます。なかでも、安定で合成のしやすいアゾベンゼンは古くからその光化学について詳細に調べられており、光応答性媒体のトリガー分子としてよく用いられています。溶液、バルク固体、液晶、高分子、薄膜、単分子膜、ゲルなどに取

り込まれたアゾベンゼン分子は、光異性化することによって、その環境、媒体の特性に応じた現象（相転移・相分離・配向変化・物質移動・構造体の変形（フォトメカニカル効果））を示すことが知られています（図1）。



特に、光による構造体の変形、いわゆる「フォトメカニカル効果」は、液晶・高分子・分子集合体といったソフトマテリアルが担う画期的な特性として、近年着目されている機能です (T. Seki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 80, 2084-2109 (2007))。光に応答して変形する構造体については、フォトクロミック分子を取り込んだ高分子架橋ゲルを用いた研究が先駆けですが、媒質の拡散に支配された浸透圧変化を駆動力とするため、その応答性は高感度とは程遠いものでした (A. Mamada et al, J. Am. Chem. Soc. 23, 1517-1519 (1990))。近年、液晶性エラストマー薄膜 (数 10  $\mu\text{m}$ ) において、光を吸収した表面での光相転移を駆動力とした、ミリ秒～秒単位で応答する高感度なフォトメカニカル効果を示す材料が開発されています (T. Ikeda et al, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 506-528 (2007))。



我々はこれまでに、アゾベンゼン置換オリゴペプチド誘導体を用いて、光応答性分子ゲルを創製することに成功しています (Y. Matsuzawa et al, Adv. Funct. Mater. 17, 1507-1514 (2007))。分子ゲルとは、有機低分子が非共有結合で組織化して形成された繊維状組織体が物理架橋して溶媒を取り込みゲル化する材料です。近年、その超分子的なふるまいや、形成される超構造の鋳型としての利用といった視点から着目されている

素材です。しかし、光応答性分子ゲル化剤の研究は適当な分子設計の困難さから報告例が少ないのが現状です。なぜなら、分子ゲル化剤中の構成分子は多くの場合最密パッキングしており、大きな分子構造変化を伴う光異性化反応の進行を構造上妨げてしまうからです。これに対し我々は、フォトクロミック官能基の周囲に自由体積を維持しつつ分子を集積させることが光応答性分子ゲル創製における解決法の一つであると考え、オリゴペプチドを用いて、 $\beta$ ケラチンやアミロイド線維中にみられる $\beta$ シート構造を人工的に形成できることを見出し、このオリゴペプチドにアゾベンゼンを導入することで、光異性化反応を妨げない組織体を創製しました。この繊維状組織体はペプチド間の水素結合を駆動力として形成された薄いシートが、ペプチド側鎖間のファンデルワールス相互作用によって積み重なった層状構造 (幅 $>50$  nm) をしています。この構造体を見方を変えると、単分子膜を数 10 nmの幅で切り出したナノサイズの短冊状構造をしています。この短冊状構造体では、「分子配向した超薄膜における光異性化反応は協調効果によってメカニカルな現象を増幅する」という理由から、フォトメカニカル効果が高感度に発現することが期待されます。さらに、これまでの超薄膜のように基質 (基板や気/水界面など) に支持されていない為、よりダイナミックでユニークな「動き」を発現することが期待されます。将来、この短冊状構造体をゲル中で配向させる技術を開発すれば (T. Kitamura et al. J. Am. Chem. Soc. 127, 14769-14775 (2005))、短冊状組織体を集積した高感度3次元光駆動アクチュエータを創出することが期待できます。これまでに報告されている2次元薄膜系 (膜厚数 10  $\mu\text{m}$ ) をそのままバルク系に応用することは、駆動メカニズムの観点から困難であることが予想されます。つまり、フォトメカニカル効果の駆動力は Lambert-Beerの法則に従い、光が浸透可能な表面から 1  $\mu\text{m}$ の範囲で発現しており、これは膜を厚くしても変わらない。したがって、膜厚が増えても光応答性の部分は増大せず、むしろ動きを妨げることが予想される。しかし、本課題で検討する光応答性分子ゲルは、これまで得られてきた知見から数mMの濃度でゲルを形成することが充分可能と考えられ、モル吸光係数の大きなアゾベンゼン ( $\sim 10^4$  l/mol  $\cdot$  cm) を用いて厚さ数mmのゲルを作成しても、組織体全域に充分光を浸透させることが出来、飛躍的に高感度な光応答性材料となる可能性を有しています。

## 2. 研究の目的

光応答性短冊状組織体のフォトメカニカル効果を詳細に調べ、高感度光応答性3次元

アクチュエータとして応用するための基盤知見を蓄えるために、まず、フォトメカニカル効果を分光学的に測定可能な実験系と解析手法の確立を行うことを目指しました。次に、フォトメカニカル効果に影響する種々の因子（照射光の条件、溶媒・濃度・分子構造などの分子ゲルの組成）を系統的に検討しました。

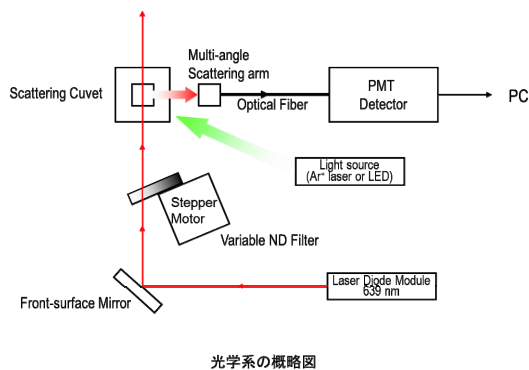
### 3. 研究の方法

動的光散乱の測定原理を応用して、光によって励起される組織体の「動き」を捉えることができるのではないかと考えたことから、まず、分子ゲル中の光応答性短冊状組織体のフォトメカニカル効果について、分光学的測定・解析を行うための実験系を確立することを目指しました。具体的には光源を種々の条件（光量、指向性、など）で制御可能なレーザー光源を用いた実験系を確立します。使用している装置 NICOMP ZPW388 は、構造上 in-situ で測定するための装置ではないため（試料室が閉鎖系）、光学系を改良しました。本検討組織体中の分子配列（分子間距離、立体配座など）は、構成分子の構造、なかでもオリゴペプチドの種類に強く依存します。さらに、異性化速度はアゾベンゼンに置換された官能基の種類に強く依存します。よって、フォトメカニカル効果に影響する「分子配列の効果」「光異性化挙動」について分子構造の視点から系統的に調べました。

### 4. 研究成果

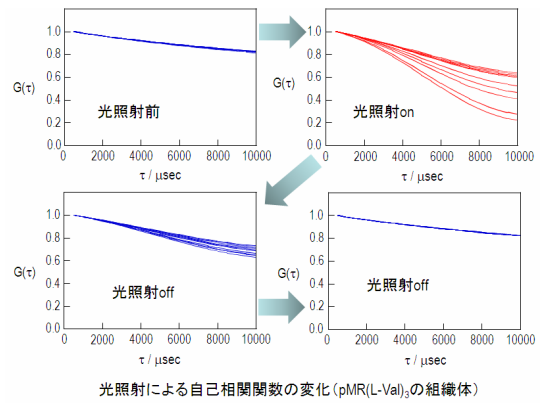
#### (1) 測定系の確立

繊維状組織体のダイナミックな変化を捉えるために、動的光散乱能装置をもとに測定系を確立しました。

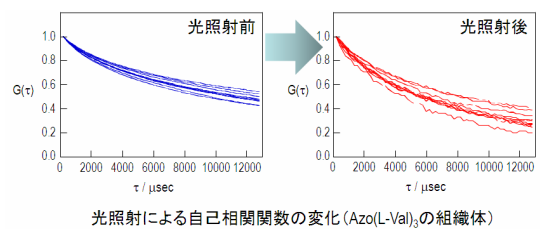


確立した装置を用いて、照射による自己相関関数の経時変化を測定しました。

予備実験で得ていたような、照射によって相関関数の減衰が速くなる変化の様子が観察されました。さらに、照射によって組織体が崩れる試料についても、相関関数の経時変化を追跡しました。



照射によって組織体が崩れ、集合体の大きさが小さくなることを反映して、相関関数の減衰が速くなるなり、SN比が悪くなりました。組織体を維持しつつ相関関数の減衰のみが変化する前者の結果とは相対的な変化であることがわかりました。しかしながら、前者の照射による相関関数の可逆的な変化は、その変化に再現性が乏しく、ゲルの作成条件や作成方法等様々な因子に左右されていることがわかった。故に、再現性のある組織体を創製することを目指し、①組織体のネットワーク構造をつかさどるオリゴペプチド部位の改良、②光応答するクロモフォア部位の周辺環境の観察、を行うことにしました。



#### (2) 分子構造最適化の検討

温度や溶媒組成、ゲル化時の種々環境に左右されない組織化をさせるために、トリペプチド部位の相補的な水素結合を強固にするための検討を行った。具体的には、これまでバリル基を用いていたところを「イソロイシル」「フェニルアラニン」を用いることで、組織化の改良を試みた。

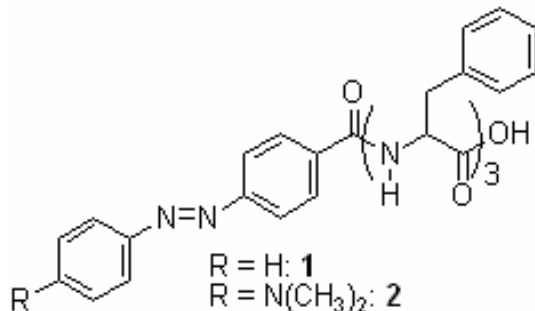


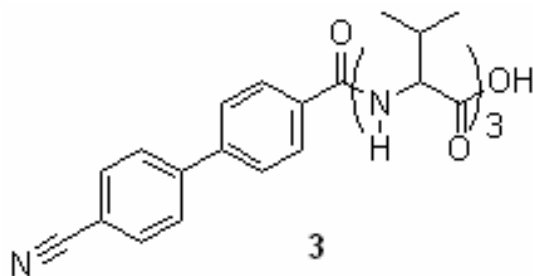
表 1 及び2のゲル化テスト

溶媒	1	2
ジメチルホルムアミド	可溶	可溶
ジメチルアセトアミド	可溶	可溶
ジメチルスルホキシド	可溶	可溶
酢酸エチル	不溶	不溶
メタノール	可溶	可溶
エタノール	不溶	不溶
n-プロパノール	不溶	不溶
i-プロパノール	不溶	不溶
ジクロロメタン	不溶	不溶
クロロホルム	不溶	不溶
トルエン	不溶	不溶
テトラヒドロフラン	不溶	不溶
1,4-ジオキサン	不溶	不溶
アセトニトリル	不溶	不溶
ジメチルホルムアミド/水	ゲル	ゲル
ジメチルアセトアミド/水	ゲル	ゲル
ジメチルスルホキシド/水	ゲル	ゲル
メタノール/水	可溶	可溶

まず、アゾベンゼン、ジメチルアミノアゾベンゼンを置換したフェニルアラニンベースのトリペプチド誘導体を合成した。化合物 1 及び 2 の各種溶媒に対するゲル化試験を行った。結果をに示す。

最も良好なゲルを形成したジメチルスルホキシド/水系において、光照射による相関関数の経時変化測定を行いました。しかしながら、ペプチド間の相補的な水素結合に併せて、傘高い芳香環同士の疎水相互作用による強固な分子間相互作用により形成された繊維状組織体は「柔軟性」に欠けるためか、光照射による変化を観察することができませんでした。さらに、化合物 1 も、光照射による組織体の崩壊⇄再構築によるゾルゲル相転移も観察されず、ダイナミックな変化にはフェニルアラニンは適当でないことがわかりました。そこで、フェニルアラニン程傘高くない側鎖を持つペプチドとしてイソロイシルに着目し、同様の検討を行いました。この場合も光照射による変化を捉えることが出来ませんでした。

次に、クロモフォア部位が受ける周囲の環境（溶媒組成・温度等）について詳細な知見を得るために、分子間相互作用を反映して蛍光挙動が変化する官能基；シアノビフェニルを置換したオリゴペプチド誘導体（図に示す化合物 3）を合成し、蛍光挙動の検討を行いました。



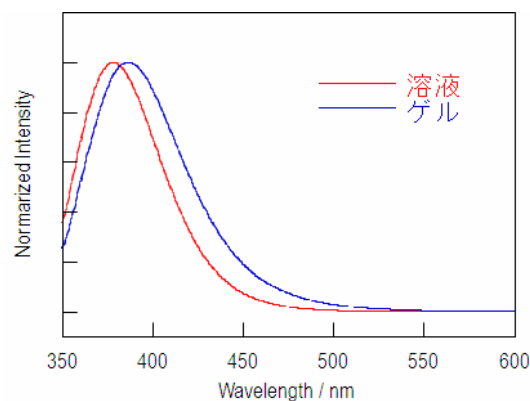
得られた化合物 3 の各種溶媒に対するゲル化挙動を表に示します。このうち最も良好なゲルを形成したジメチルスルホキシド/水

系においてその蛍光挙動をジメチルスルホキシド溶液と比較しました。

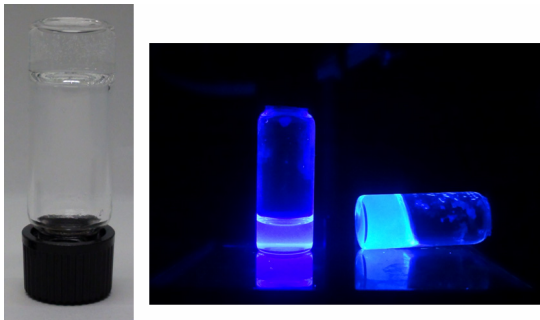
表 3のゲル化テスト

溶媒	3
クロロホルム	不溶
ジクロロメタン	不溶
1,4-ジオキサン	僅かに可溶
テトラヒドロフラン	僅かに可溶
トルエン	不溶
酢酸エチル	不溶
アセトニトリル	不溶
メタノール	僅かに可溶
エタノール	僅かに可溶
i-プロパノール	不溶
n-プロパノール	不溶
ジメチルスルホキシド	可溶
ジメチルホルムアミド	可溶
ジメチルアセトアミド	可溶
ジメチルスルホキシド/水	ゲル
ジメチルホルムアミド/水	ゲル
ジメチルアセトアミド/水	ゲル
1,4-ジオキサン/水	弱いゲル
テトラヒドロフラン/水	弱いゲル
メタノール/水	弱いゲル
エタノール/水	弱いゲル

ゲルになることで、可視領域に蛍光がシフトしていることがわかりました。これはクロモフォアであるシアノビフェニル基がゲル中に取り込んでいる溶媒の極性により分子間相互作用（会合）するためです。この会合挙動は溶媒の組成に左右されることがわかり、蛍光の波長を溶媒の組成で制御可能なこともわかりました。



シアノビフェニル単独の蛍光は主に紫外領域に観察されるため、肉眼では認識しにくいですが、組織化による分子間相互作用が働くと、蛍光は可視光側にシフトするために肉眼で認識しやすくなります。ゲルの様子と、励起により蛍光を発するゲルの様子を下図に示します。



左：形成した透明なゲル  
右：(3のジメチルスルホキシド溶液 (左)。  
3のゲル (右))

#### 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1件)

YokoMATSUZAWA and Nobuyuki TAMAOKI,  
Photoisomerization of azobenzene units  
controls the reversible dispersion and  
reorientation of fibrous self-assembled  
systems, J. Phys. Chem. C, 査読有, 114,  
2010, 1586-1590.

DOI: 10.1021/jp909460a

[学会発表] (計2件)

##### ①松澤洋子

相補的な水素結合を利用した繊維状自己  
組織体、社団法人表面技術協会第122回  
講演大会、2010年9月6日、東北大学

##### ②松澤洋子、高橋かより

光応答性線維状組織体、第58回高分子討  
論会、2009年9月17日、熊本大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

松澤 洋子 (MATSUZAWA YOKO)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシ  
ステム研究部門・研究員  
研究者番号：10358020

##### (2) 連携研究者

高橋 かより (TAKAHASHI KAYORI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・計測標  
準研究部門・主任研究員  
研究者番号：00357203

##### (3) 研究協力者

秋山 陽久 (AKIYAMA HARUHISA)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシ  
ステム研究部門・主任研究員  
研究者番号：80356352