

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710123

研究課題名(和文) 液晶界面上で自走可能な光制御型ナノ輸送材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of photo-controllable nano-transportation materials on surface of liquid crystals

研究代表者

桑原 穰 (Kawahara, Yutaka)

熊本大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：60347002

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：(1)数種のアゾベンゼン化合物LCAAzを合成した。LCAAz修飾マイクロ粒子の作製に成功した。(2)サーモトロピック液晶中でのLCAAz修飾粒子の光応答運動を確認した。光照射部の粒子周りの相変化挙動を観測した。粒子の運動挙動、運動の光応答性、液晶相変化の粒子濃度依存性などを評価した。(3)数種類の液晶系に対してアゾベンゼン誘導体を添加して、マイクロ粒子の光マニピュレーションを評価した結果、検討したネマトロピック液晶系は実用的な光マニピュレーション系へ採用できないと判断した。LCAAz修飾ナノシート粒子を作製した。一部のアゾベンゼン誘導体を採用した系において、ベシクル膜の光応答性を確認した。

研究成果の概要(英文)：(1) A few kinds of azobenzene complexes, LCAAzs, were synthesized. Preparations of micro-particles modified with the LCAAzs (LCAAz/MPs) were succeeded. (2) Photo-respective movements of the LCAAz/MPs were observed and evaluated by light irradiation in thermotropic liquid crystals (LCs). Photo-phase-transition of the liquid crystals was also evaluated at around the LCAAz/MPs under light irradiation in thermotropic LCs. (3) For several lyotropic LCs, slow photo-phase-transition was observed by light irradiation. Optimization of photo-manipulation system in lyotropic LCs is now in progress.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：光応答性材料 マイクロナノ材料 アゾベンゼン材料 液晶材料

1. 研究開始当初の背景

光による物質輸送システムは、遠隔からのエネルギー供給と運動操作が可能であるという利点から、生体への負荷が少ない新しい医療システムを提案できる可能性を有している。光を用いた物体の運動操作に関しては、基板上での液体移動 (Ichimura ら、*Science* 2000)、液晶薄膜表面上でのマイクロサイズ微小物体の回転運動 (Feringa ら、*Nature* 2006)、および並進運動 (Kurihara ら、*Angew.Chem.Int.Ed.* 2009)、水表面上での油滴の移動 (Baigl ら、*Angew.Chem.Int.Ed.* 2009) などが報告され、注目されているが、生体系へ適用が可能ない段階ではない。申請者らのグループは、可逆的に光に応答するアゾベンゼン化合物 (図1) を利用して微小物体のマニピュレーションに関する研究を行ってきた (例えば、*Angew.Chem.Int.Ed.* 2009 および業績欄文献5)。液晶中にアゾベンゼン化合物を共存させて紫外光照射を行なうと、アゾベンゼンのトランス体 シス体への光異性化が起こり、この異性化がホスト液晶分子の分子配向を乱して、光刺激による液晶相 (N相) アイソトロピック相 (I相) の相転移 (光相転移; 図2) を引き起こす。この結果、同じサンプル内に存在する2相間 (光照射部のI相と未照射部のN相の相間) に誘発された物性 (粘弾性など) 差異による流動が発生し、微小物体のマニピュレーションが可能となった。

さらに、最近の研究結果として、トランス体 シス体を繰り返す可視光を用いると、照射時にN相からI相へ相転移し、照射終了するとI相 N相の戻り相転移が起こることと、このN相 I相相転移過程においてUV光照射時と異なる機構で光マニピュレーションが可能であることが示唆された。

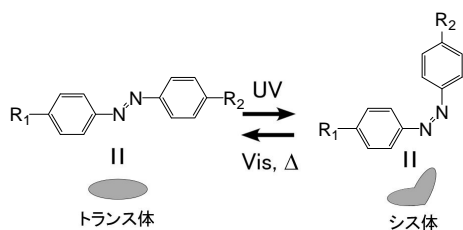


図1 アゾベンゼン化合物の光異性化

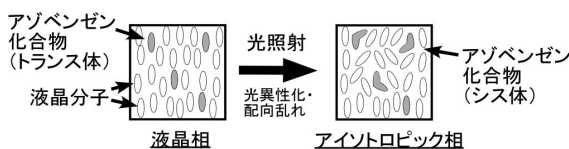
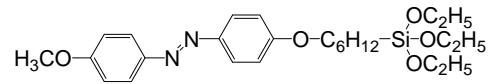


図2 光相転移: 光照射による相転移

2. 研究の目的

光応答性分子を利用して、光刺激に応答する数百ナノメートルサイズのナノ輸送体の材料構築、および二分子膜上でのナノ輸送体の運動制御を光によって行い、細胞膜 (脂質

膜) 上で自走可能な「光制御」型ナノ輸送体システムを提案する。板状粒子に液晶親和性アゾベンゼン(LCAAz)を修飾し、板状粒子表面上光照射部における分子配向変化の光制御とそれに伴う弾性低下などの表面物性変化を誘起して、LCAAz 修飾板状粒子の駆動力を生み出す材料設計を行なう。サーモトロピック液晶系、リヨトロピック液晶系、単層二分子膜系において、LCAAz 修飾板状粒子の光応答運動を評価する。

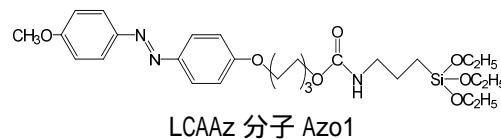


液晶親和性アゾベンゼン(LCAAz)

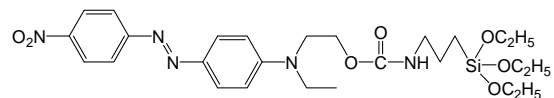
3. 研究の方法

(1) 液晶親和性のある修飾用アゾベンゼン化合物 (LCAAz) の合成とマイクロサイズ板状粒子への修飾

板状微粒子の修飾に適した官能基を有する液晶親和性アゾベンゼン化合物(LCAAz)の分子設計とその合成を行なった。これまでのサーモトロピック液晶中での研究結果を踏まえて、板状粒子との修飾官能基としてアルコキシシラン基を、光応答性部位としてアゾベンゼン骨格を、末端基としてメトキシ基を用いた、LCAAz 分子 Azo1 を合成した。



LCAAz 分子 Azo1



LCAAz 分子 Azo2

この分子構造により媒体となるネマチック液晶 5CB との親和性を確保できる。さらに、Azo1 分子構造に対して、Push-pull 置換型アゾベンゼン骨格を採用した、LCAAz 分子 Azo2 を合成した。

板状粒子であるマイカ薄片と、球状シリカ粒子およびロッド状シリカ粒子を LCAAz 溶液に浸漬して、加熱・反応させ、LCAAz をマイクロ粒子に修飾した、LCAAz 修飾マイクロ粒子を作製した。

(2) サーモトロピック液晶系における LCAAz 修飾板状粒子の光応答運動評価と光相変化挙動

サーモトロピック (主にネマチック) 液晶薄膜表面上に上記 LCAAz 修飾マイクロ粒子を散布した。光学顕微鏡観察または偏光顕微鏡観察下で粒子を散布した液晶薄膜の一部に可視光 (アルゴンイオン) レーザー光を照射し、粒子の運動挙動、運動の光応答性、液晶相の変化などを評価した。レーザー光の強度依存性、UV 光などの異なる波長の光照射での運動

挙動についても比較検討した。

(3) リオトロピック液晶系における LCAAz 修飾マイクロ粒子の光応答挙動と微小化

リオトロピック液晶系として、既報にある数種類の液晶系に対してマニピュレーション系において実績のあるアゾベンゼン誘導体を添加して、ガラスマイクロ粒子の光マニピュレーションを評価した。水-液晶界面上における LCAAz 修飾板状マイクロ粒子の運動挙動、運動の光応答性、液晶相の変化などを評価した。

光マニピュレーションに適切なリオトロピック液晶系を探索した。アゾベンゼン修飾板状微粒子の作製を行なう上で必要な最適分子構造を探索するために、リオトロピック液晶系に適したアゾベンゼン誘導体を分子設計して、合成した。

板状粒子サイズを数百 nm~数 μm とした、鱗鉄鉱 (lepidocrocite) 型ナノシートおよび酸化グラフェンナノシートを LCAAz 溶液に浸漬して、LCAAz 修飾板状微粒子を合成し、光応答挙動を評価した。このとき、既設の原子間力顕微鏡 (AFM) を既設の倒立型光学顕微鏡に組み込んで、光学顕微鏡では追跡困難である微小粒子の運動挙動を評価できるように計測系の再構築を試みた。

(4) 単層二分子膜系における LCAAz 修飾微粒子の光応答性運動挙動

上記で合成したリオトロピック液晶系に適したアゾベンゼン誘導体を添加したリオトロピック液晶相 (ラメラ相、ベシクル) 系を調製した。脂質分子を用いて調製した単層二分子膜系においては、水溶液中でベシクルを形成する条件で検討を行なった。包接した蛍光分子からの蛍光を検出して、ベシクルの単層二分子膜の安定性を議論した。蛍光検出によりアゾベンゼン誘導体を添加したベシクル膜の光応答性を評価した。

4. 研究成果

(1) 液晶親和性のある修飾用アゾベンゼン化合物 (LCAAz) の合成とマイクロサイズ板状粒子への修飾

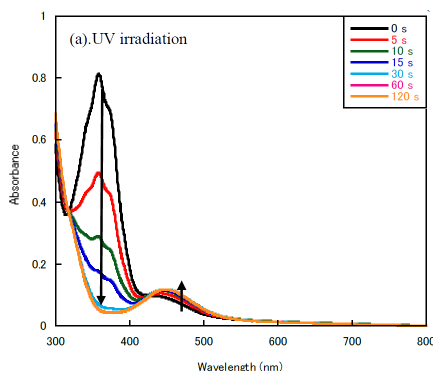


図 紫外光照射時の Azo1 の光異性化挙動

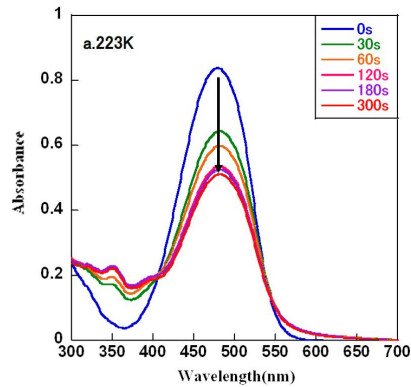


図-50 における可視光 ($\lambda=490\text{nm}$) 照射時の Azo2 の光異性化挙動

修飾用アゾベンゼン化合物 Azo1 と Azo2 の合成と LCAAz 修飾マイクロ粒子の調製に成功した。化合物 Azo1 と化合物 Azo2 はそれぞれ構造に由来した光応答性を示した (上図)。

(2) サーモトロピック液晶系における LCAAz 修飾板状粒子の光応答運動評価と光相変化挙動

サーモトロピック液晶系における LCAAz 修飾板状粒子の光応答運動評価と光相変化挙動を検討した結果、サーモトロピック液晶中での LCAAz 修飾マイクロ粒子の光応答運動を確認した。粒子の運動挙動、運動の光応答性、液晶相変化の粒子濃度依存性などを評価した。運動挙動の光強度依存性について評価した。

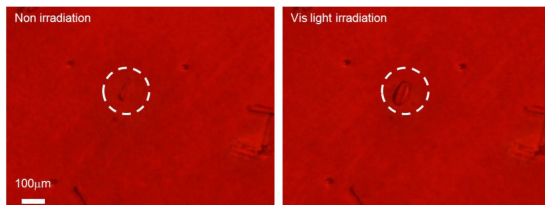


図 可視光照射下における液晶薄膜上の Azo1-GR 周辺の相変化 (偏光顕微鏡像)

(3) リオトロピック液晶系における LCAAz 修飾マイクロ粒子の光応答挙動と微小化

リオトロピック液晶系において、LCAAz 修飾マイクロ粒子の光応答運動性を評価するための条件検討を行った。リオトロピック液晶系において、光照射部の液晶秩序の変化が

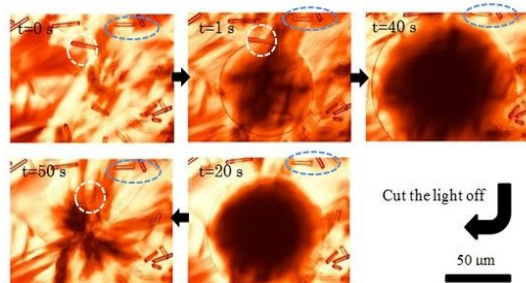


図 可視光照射下におけるマイクロ粒子/アゾベンゼン化合物/リオトロピック液晶薄膜上の相変化挙動とマイクロ粒子の光応答性 (偏光顕微鏡像)

観察された。既報にある数種類の液晶系に対してアゾベンゼン誘導体を添加して、マイクロ粒子の光マニピュレーションを評価した結果、液晶相へ戻る変化が著しく遅いために、検討した系は実用的な光マニピュレーション系へ採用できないと判断した。

(4) 単層二分子膜系における LCAAz 修飾微粒子の光応答性運動挙動

アゾベンゼン修飾板状微粒子の作製を行なう上で必要な最適分子構造を探索するために、リオトロピック液晶系に適したアゾベンゼン誘導体を分子設計して、合成した。このアゾベンゼン誘導体を添加したリオトロピック液晶相(ラメラ相、ベシクル)系を調製した。一部のアゾベンゼン誘導体を採用した系において、蛍光シグナルの増大が観測されて、ベシクル膜の光応答性を確認した。

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 0件)

[学会発表](計 5件)

Yutaka Kuwahara, Takahiro Oda, Su Ma, Ryo Izumi, Sunnam Kim, Tomonari, Ogata, Seiji Kurihara, Optical manipulation of small objects with azobenzene groups on a nematic liquid crystal, The 15th IUMRS-International Conference in Asia, 2014年8月24-30日、Fukuoka, Japan

Su Ma, Yutaka Kuwahara, Tomonari Ogata, Sunnam Kim, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Seiji Kurihara, Photo-responsive properties of lipid vesicles including azobenzene molecules, The 15th IUMRS-International Conference in Asia, 2014年8月24-30日、Fukuoka, Japan

Yutaka Kuwahara, Takahiro Oda, Ryo Izumi, Tomonari Ogata, Sun-Nam Kim, Seiji Kurihara, Manipulation of small objects in liquid crystals by dynamical disorganizing effect of push-pull azobenzene-dye, SPIE Photonics West 2014, 2014年2月5日、San Francisco, California, United States

桑原 穰, 織田 崇弘, 太田 和宏, 緒方 智成, 金 善南, 栗原 清二, アゾベンゼン分子を含むネマチック液晶薄膜を用いた光マニピュレーション, 2012年光化学討論会, 2012年9月14日、東京都目黒区、東京工業大学大岡山キャンパス

桑原 穰, 織田 崇弘, 出水 亮, 金 善南, 栗原 清二, 緒方 智成, アゾベンゼン分子の光応答性を利用した液晶中微小物体の

光マニピュレーション, 第62回高分子学会年次大会, 2012年5月31日、京都市、京都国際会館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 穰 (KUWAHARA, Yutaka)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 60347002