

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12501
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2015～2017
課題番号：15H03855
研究課題名(和文)メカノセンシティブナノ集積システムの創製

研究課題名(英文)Construction of mechano-sensitive nanosystems

研究代表者
矢貝 史樹(Yagai, Shiki)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80344969
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、機械的な刺激によって構造や物性が変化するナノ構造システムの開発を目的とした。そのため、当該研究グループで以前その開発に成功した発光材料のナノ構造化や、多刺激応答特性の付与によるさらなる高性能化を試みた。また、リング状に集積する分子にフォトクロミック分子を導入することで、光によってナノ構造内部に機械的な刺激を与える仕組みの確立に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：In this study, we addressed the development of nanostructured material systems that can respond to mechanical stimuli in their structures and properties. For this purpose, we have attempted nano-structurization and introduction of multistimuli-responsivity for the luminescent organic material which we previously developed. We also attempted to establish a mechanical stimuli-responsive nanosystem by introducing a photochromic molecule to the previously reported molecule that can organize into nanorings.

研究分野：有機機能材料化学

キーワード：ナノ構造 機械的刺激 フォトクロミズム 発光材料 超分子ポリマー 光応答性材料 両親媒性 メカノクロミズム

(1) 研究開始当初の背景

光や電場や磁場などの外部刺激に応答する性質は、機能性有機化合物の本質的な性質であり、この性質を利用して我々は様々な有機デバイスを創出することができる。一方、「押す」「擦る」といった機械的刺激は、応用からはほど遠い最もローテクな外部刺激と捉えることができる。我々はこれまでに、水素結合を用いた π 電子系分子の自己集合に関する研究に取り組んできた。特徴ある分子設計により、様々な超分子材料やナノ構造体を作り分ける手法を確立してきた。さらに、いくつかの系において、比較的強い複数の分子間相互作用を拮抗させることで外部刺激に敏感な準安定集積構造が構築されることを見出した。これらの成果に着想を得て、科研費若手研究(A)(H24-26)の支援のもと、両親媒性によって双極子反発を内部に包含する分子集積体の構築という波及効果の高い材料設計指針を前面に打ち出した研究を提案・推進した。その結果、わずかな機械的刺激や結晶の接触(シーディング)によって準安定集積構造から安定集積構造への相転位が系全体に伝播し、発光色が著しく変化する有機材料の創製に成功した(*Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4013)。しかしこれらの材料を実用可能なものへと発展されるためには、さらなる高機能化と構造化が必須である。

(2) 研究の目的

そこで本研究では、上記分子設計指針に基づいて開発した発光性有機分子や、すでに報告済みの発光性ナノリングを形成する分子設計指針を基に、微小な物体の“動き”を探ることが可能なメカノセンシティブナノ発光体の創出を目的とした。そのため、当該研究グループで以前その開発に成功した発光材料のナノ構造化や、多刺激応答特性の付与によるさらなる高性能化を試みた。また、ナノリングを形成する分子にフォトクロミック分子を導入することで、光によってナノ構造内部に機械的な刺激を与える仕組みの確立に取り組んだ。

(3) 研究の方法

具体的には、以下の2つの研究項目を推進した。

① 両親媒性発光分子

既に報告済みの両親媒性双極子分子(*Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4013)をリング・コイル・ファイバーなどのナノ発光体へと自己組織化する。さらに、得られた発光体の刺激応答性を調査する。

② ナノリング形成分子

ナノリングを形成する分子(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6643)に光応答性分子を組み込み、ナノリング内部における構造相転移が起こる仕組みを確立する。

(4) 研究成果

① 両親媒性双極子分子

我々は以前に、電子供与性及び電子求引性置換基を有する両親媒性オリゴ(*p*-フェニレンビニレン)化合物**1**(図1)が溶液塗布により会合体を形成し、押すことで橙色発光を示す準安定液晶に相転移し、さらに擦ることで緑色発光を示す結晶へ相転移することを見出した(メカノクロミック発光特性)。そこで今回、**1**を水中に分散させ、ナノ構造化を試みた。しかしながら、**1**は水への溶解性が低く容易に沈殿した。一方有機溶剤を混合した水系溶媒においても、明確な構造を持った集合体の形成は観察されなかった。そこで、研究の方向性を変更し、光と機械的刺激に応答する高機能材料の創製に取り組んだ。化合物**1**に更なる刺激応答性を付与することが出来れば、より多機能なスマートマテリアルの開発が可能となる。本研究では、非侵襲的で高い分解能を持ち、機械的な刺激と相補的な関係にある「光」に対する応答性の付与に取り組んだ。化合物**1**の集合構造を光で制御するために、**1**と同様の両親媒性を有したアゾベンゼン誘導体**2**(図1)を合成し、**1**と混合した。混合物に光を照射することで、化合物**2**の光異性化による相転移を介して**1**の集合状態と発光特性を制御できると考えた。

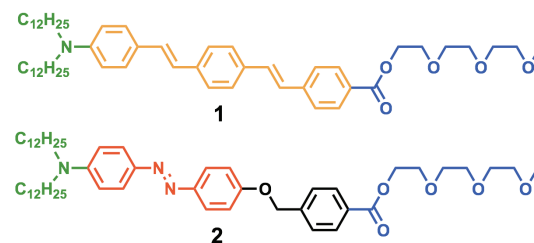


図1. 両親媒性発光分子**1**と光応答性分子**2**の構造

新規に合成した化合物**2**は、粉末X線回折測定により、室温においてラメラ構造(層間距離 = 57.0 Å)の液晶を形成することがわかった。**2**にUV光(365 nm)を照射すると、照射した部分が等方相へと転移を起こすことが偏光顕微鏡より観察された。この液晶-等方相転移は、**2**の *trans-cis* 異性化によるものと考えられる。

1と**2**をアセトニトリルで質量比1:1で混し、溶媒塗布すると、黄色発光を示す薄膜が得られた(薄膜**Y**, λ_{em} = 587 nm, 図2)。この薄膜**Y**にUV光(365 nm)を照射しても明確な発光色の変化は観察されなかった。一方、薄膜**Y**を強くこすると、発光色は橙色に変化した(薄膜**O**, λ_{em} = 605 nm, 図2)。さらに薄膜**O**にUV光を照射すると、発光色が徐々に緑色へと変化した(薄膜**G**, λ_{em} = 498, 540 nm, 図2)。得られた薄膜**G**は、擦ることにより、緑がかかった橙色発光を示す薄膜へと変化した(薄膜**O'** film)。

各薄膜の集合構造を調査するために粉末 X 線回折測定を行った。薄膜 Y は **1** の会合体と **2** の液晶の二つの回折パターンを両方を示した。これは、**1** の会合体と **2** の液晶が巨視的に相分離していることを意味している。薄膜 O からは、**1** の結晶と **2** の液晶の二つの回折パターンが得られた。薄膜 G では、**2** の液晶の回折パターンが消失し、**1** の結晶の回折パターンが強くなることを確認された。これらの結果より、UV 光照射によって **2** が液晶から等方相に相転移することで、薄膜 O 中における **1** の結晶成長が促され、発光色が橙色から緑色へ変化したと考えられる。

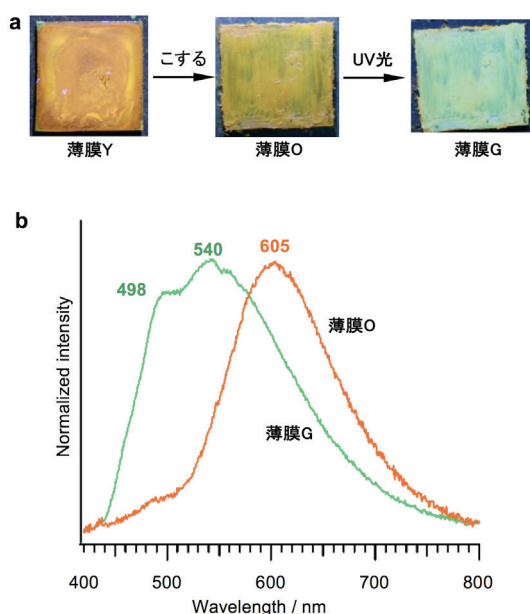


図2. 刺激によって変化する **1** と **2** の混合薄膜の蛍光特性. a: 微弱紫外光照射下での薄膜の写真. b: 薄膜 O と薄膜 G の蛍光スペクトル

混合薄膜の光による発光色変化の解像度を確認するために、フォトマスクを介した紫外光照射実験を行った。ガラス基板上に薄膜 O' (薄膜 O よりも解像度が高いことが明らかになったため) を作成し、これにフォトマスクを乗せ、UV 光を照射すると、図 3 に示すように望みの場所のみの発光色を変化させることができた。蛍光顕微鏡により観察すると、100 μm 程度の解像度を持つことが明らかになった。

以上のように、本研究項目においては、機械的刺激に応答する発光材料と光応答性材料を混合することで、機械的刺激と光に応答する発光薄膜の開発に成功した。すでにメカニズムも明らかになっており、機械的刺激に応答する発光材料の結晶成長が光応答性材料によって制御されていることが鍵である。このよう手法はこれまでに報告がなく、高い波及効果が期待できる。成果はすでに論文としてまとめ、現在投稿中である。

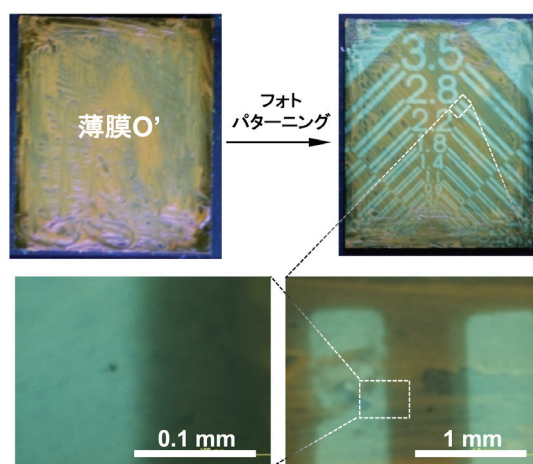


図 3. 薄膜 O' を用いたフォトパターニング実験

② ナノリング形成分子

我々は以前に、図 4a に示したバルビツール酸と呼ばれる水素結合部位を有するナフタレン分子 **3** が、極めて珍しい分子集合体を形成することを見出している。**3** は、低極性溶媒メチルシクロヘキサン中で直径 30nm 程のリング構造 (ナノリング) を形成する (図 4b)。ナノリングの直径は非常に均一であり、分子レベルで制御された曲率が駆動力となって短い線維が環化したと考えられる。小角中性子・X 線同時散乱測定により、**3** はまず水素結合によってロゼット (Rosette) と称される根生葉形 6 量体を形成し、このロゼットがユニットとなって、 π - π スタッキング相互作用や van der Waals 力によって環状に連なる (積層する) ことが明らかになった。

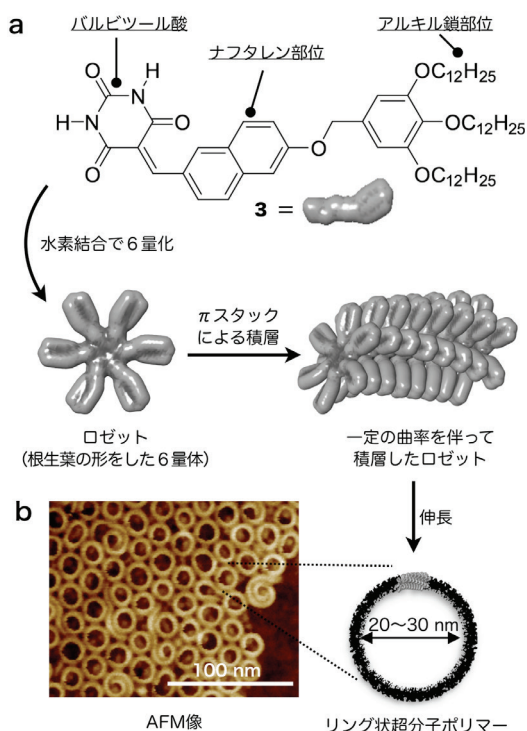


図 4. 化合物 **3** によるナノリング形成

上記の結果を踏まえ、本研究では、ナノリングを機械的な刺激により構造変化させることを目的とした。ナノリング線維内部に機械的に摂動を与える仕組みを施すため、アゾベンゼン分子の導入を試みた。そこでアゾベンゼンを導入した分子 **4** を新規に設計・合成し、その ナノ構造形成および光応答性を精査した (図 5a)。

分子 **4** をメチルシクロヘキサンに 90 °C で加熱溶解させ分子分散状態とし、室温で自然冷却すると、予想に反してナノリングはほとんど形成されず、ランダムに湾曲した長い超分子ポリマー線維が得られた。この線維の曲率はナノリングとほぼ変わらず、アゾベンゼンの導入によって曲率が損なわれていないことを示している。冷却速度を速めてみたがナノリングの収率を増やすことはできなかった。そこで、一旦ナノリングの収率を増やすことを諦め、温度制御装置でアクセス可能な最も遅い冷却速度である毎分 0.1 °C で冷却した。すると、湾曲の巡回方向が揃うようになり、スパイラル構造が連結した線維構造が得られた。さらに熱力学的な条件で重合すべく、良溶媒であるクロロホルムを系に混合すると、メチルシクロヘキサン：クロロホルムの混合比が 85:15 の溶媒を用いた際に、毎分 0.1 °C での冷却によって螺旋状にフォールディングした超分子ポリマー線維が得られた。

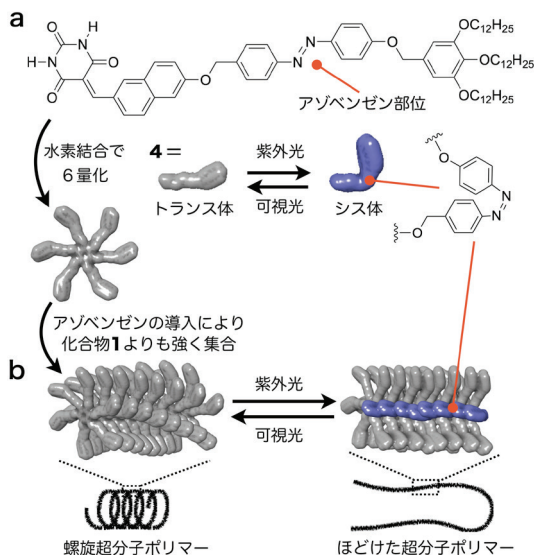


図 5. 化合物 **4** による、光によって解けるらせん超分子ポリマーの形成

螺旋状にフォールディングした超分子ポリマー線維の溶液にアゾベンゼンのトランス→シス異性化を引き起こす UV 光 (365 nm) を照射した。吸収スペクトルにより、照射に伴ってトランス体のアゾベンゼンの吸収帯の減少が観察され、トランス→シス異性化が示唆された。UV 光の照射時間によりシス-アゾベンゼンの量を調節し、それ

ぞれの溶液をグラファイト基板にスピコートして AFM で観察すると、シス体の割合の増加に応じて螺旋構造が徐々に解けていく様子が観察された (図 6)。この構造変化のメカニズムを図 5b に示した。線維内部で光異性化によって折れ曲がったアゾベンゼンが、機械的にロゼットのスタッキング様式を変化させ、その結果湾曲性が損なわれると考えられる。

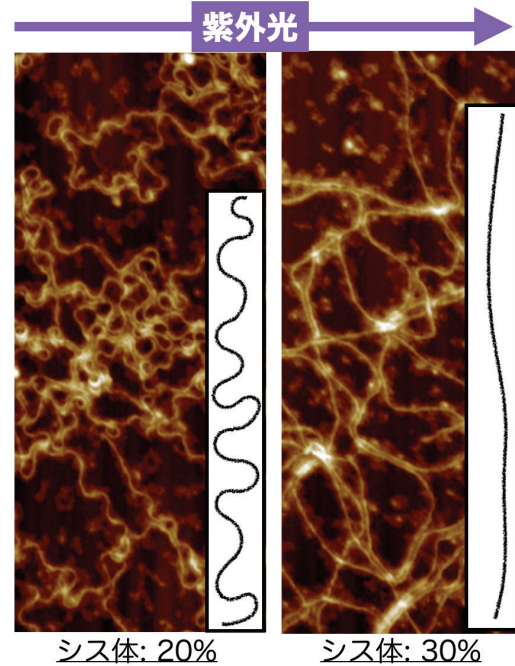
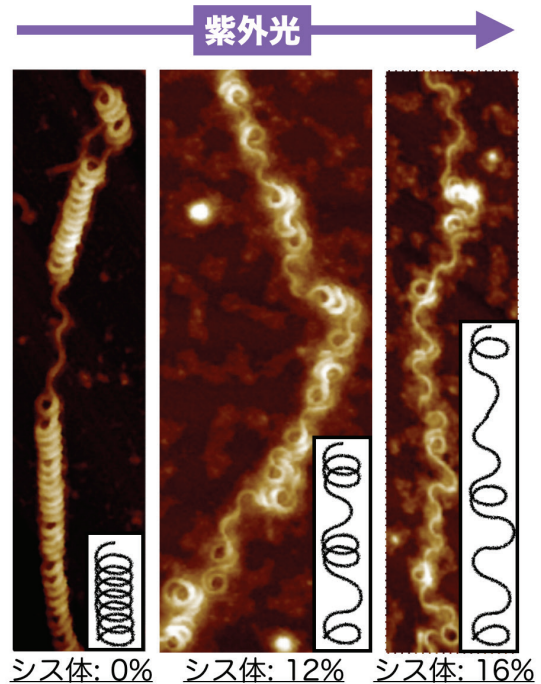


図 6. 化合物 **4** の螺旋状超分子ポリマー線維が光によって解ける様子をとらえた AFM 像

さらに、UV 光によって伸びきった線維

に、アゾベンゼンのシス→トランス異性化を引き起こす可視光 (470 nm) を照射すると、シス体が 11%程度に減少したところで光定常状態となった。その後の熱異性化によってシス体はほぼ消滅したにもかかわらず、線維はランダムコイル構造にまでしか戻らないことがわかった。これは、光によって線維のあらゆる部分でシス→トランス異性化が起こり、ランダムに曲率が発生するためである。もし線維の端から曲率を生み出すことができれば、螺旋構造を光で再生することができるかもしれない。この点は今後の課題である。

上記の AFM による形態観察は、超分子ポリマーの溶液をグラファイト基板にスピコートして行なっている。そこで、溶液中でも AFM で可視化されたものと同様の構造変化が起こっていることを証明するため、高エネルギー加速器研究機構およびキール大学の研究者との共同研究により、メチルシクロヘキササン溶液中での X線小角散乱 (SAXS) 実験を行った。その結果、螺旋状超分子ポリマー溶液の SAXS パターンにおいて観察される曲率に対応する散乱ピークは紫外光照射によって消滅した。この実験により、光によるアンフォールディングは溶液中で起こっていることが証明された。

本研究項目においては、ナノメートル幅・マイクロメートル長の超分子ポリマー線維の形状を光を介して機械的に変化させることに成功した。また、当初の予定であったナノリングの機械的内部摂動による構造変化に関しても、化合物 **4** をもとに高収率でナノリングを得ることにすでに成功しており、アゾベンゼンの異性化によって興味深い現象が確認されている。例えば、ナノリングと螺旋線維の混合物に光を照射すると、螺旋線維のみが選択的に図 5b のメカニズムに従って湾曲性を失うという結果成が得られており、今後のさらなる研究によって、ナノ構造の物理的な安定性における形 (トポロジー) の効果という、極めて重要な概念を提唱できると考えている。

(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)

- ① Bimalendu Adhikari, Yuki Yamada, Mitsuaki Yamauchi, Kengo Wakita, Xu Lin, Keisuke Aratsu, Tomonori Ohba, Takashi Karatsu, Martin Hollamby, Nobutaka Shimizu, Hideaki Takagi, Rie Haruki, Shin-ichi Adachi, Shiki Yagai, Light-induced unfolding and refolding of supramolecular polymer nanofibers, *Nature Commun.*, **2017**, 8, 15254. (査読有)

- ② Shiki Yagai, Tomohiro Seki, Hiroaki Aonuma, Kohsuke Kawaguchi, Takashi Karatsu, Takuma Okura, Aya Sakon, Hidehiro Uekusa, Hajime Ito, Mechanochromic Luminescence Based on Crystal-to-Crystal Transformation Mediated by a Transient Amorphous State, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 234-241. (査読有)

〔学会発表〕 (計 12 件)

- ① 小林拓司、矢貝史樹、光と機械的刺激に応答する発光材料、日本化学会第 98 春季年会、2018 年 3 月、日本大学。
- ② 小林拓司、関朋宏、伊藤肇、矢貝史樹、相分離を用いたメカノクロミック発光材料への光応答性の付与、 π 造形科学第 4 回公開シンポジウム、2017 年 10 月、東京工業大学。
- ③ 小林拓司、関朋宏、伊藤肇、矢貝史樹、光誘起相分離を用いたメカノクロミック発光材料への光応答性の付与、第 7 回 CSJ 化学フェスタ、2017 年 10 月、東京。
- ④ Takuji Kobayashi, Shiki Yagai, Photoresponsive Luminescence Materials Requiring Mechano-Hystory, IUMRS-ICAM2017, 2017 年 9 月、Kyoto University.
- ⑤ Bimalendu Adhikari, 矢貝史樹、光による超分子ポリマーのコンフォメーション制御 /Folding-Unfolding of Supramolecular Polymer by Light、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月、横浜。
- ⑥ 小林拓司、唐津孝、矢貝史樹、光応答性メカノクロミック発光材料、第 6 回 CSJ 化学フェスタ、2016 年 11 月、東京。
- ⑦ Shiki Yagai, Designing Supramolecular Polymers with Well-Defined Conformations(招待講演)、第 2 回超分子による革新的マテリアル開発の拠点形成国際シンポジウム(2nd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules)、2016 年 10 月、石川県文教会館。
- ⑧ 小林拓司、矢貝史樹、光と機械的刺激に応答する発光性液晶材料、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月、神奈川大学。
- ⑨ 矢貝史樹、小林拓司、唐津孝、発光性メカノクロミズムを示す液晶性材料への光応答性の付与、日本化学会第 96 回春季年会、2016 年 3 月、同志社大学。
- ⑩ Bimalendu Adhikari、矢貝史樹、Light-Driven Folding-Unfolding in Supramolecular Polymer、日本化学会第 96 回春季年会、2016 年 3 月、同志社大学。
- ⑪ Shiki Yagai, Supramolecular Engineering

of Metastable Molecular Aggregates for Stimuli-Responsive Materials, Pacifichem2015, 2015年12月, Honolulu.

- ⑫ Yu Hirai, Shiki Yagai, Amphiphilic dipolar π -conjugated systems with smart luminescence properties, Pacifichem2015, 2015年12月, Honolulu.

〔図書〕（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb18/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢貝 史樹 (YAGAI SHIKI)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80344969