

平成 30 年 9 月 6 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07435

研究課題名(和文)動的二次元界面上での力学的分子制御

研究課題名(英文)Mechanical control of molecules at the dynamic 2D interface

研究代表者

中西 和嘉 (NAKANISHI, Waka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：20401010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：3次元の溶液中は分子はランダムな向きをとり、外部から加えた力は相殺されてしまう。一方、2次元場である水の上、すなわち気水界面では、分子はその極性により分子レベルで整列(配向)する。この性質を利用して、配向した分子に対して横方向から分子集合体に力を加えると分子配座が変化する。本研究では分子の運動に着目した。分子内運動の抑制に伴い、蛍光を発する両親媒性蛍光分子を利用し、気水界面での分子の動きと外力に対する影響を調べた。

研究成果の概要(英文)：Molecules have random orientations in 3D solutions. On the other hand, molecules can align at the 2D air-water interface depending on their polarity. Using this character of the molecule, conformation of molecule can be tuned by external lateral force. In this work, the motion of these molecules at the air water interface was analyzed. Here amphiphilic fluorescent molecules were used, which show strong fluorescence by inhibition of internal molecular rotation.

研究分野：有機構造化学

キーワード：気水界面 蛍光

1. 研究開始当初の背景

分子レベルすなわちナノサイズの空間は、その空間を有する材料の特性すなわち、分子認識能、化合物の貯蔵・輸送能等を決める重要なファクターである。しかし、これまでのナノ空間の活用法は静的であり、決まったナノ空間に限定された機能のみが発現可能である。これに対し、動的にナノサイズの空間を制御できれば、各種ゲスト分子の構造に調節してフィットできる生体組織のような、高度で複雑な機能（高い選択性を有する分子認識、反応、高感度なセンシング）を有する材料を構築可能である。有機分子からなる空間を制御するためにはまず有機分子の構造や運動を制御する必要があり、そのための基盤技術の確立が必要である。

2. 研究の目的

動的に分子構造を制御する方法として、力学的に空間（材料）を圧縮するという方法がある。これまで、結晶に対して、大きな力を加えることで、結晶構造が変化できることが見いだされている。しかし、3次元結晶に対して許容可能な空間的変化率は一般的に小さい。これに対し、近年、ポリマー材料等のソフトマテリアルを利用した力学制御が試みられており、これらが大きい変化率を許容することから分子変形について一定の成果を上げている。しかし、力学的エネルギーを効率よく伝える配向性をソフトマテリアルは持ち合わせておらず、これら3次元の2種の材料は、力学的エネルギーを利用する空間制御には改善点を残す。本研究では、分子の配向性が高く、大きな変化率を許容する2次元-気水界面を場として利用し、空間をチューニングすることで、力学刺激で分子構造を自在に制御・調節する理論・手法を見いだす。

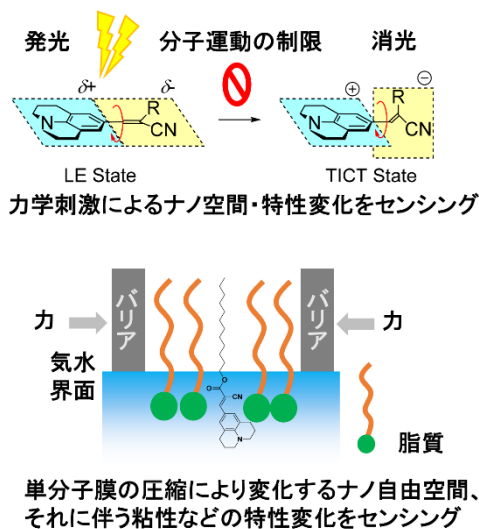


図1 力学刺激による動的分子構造・微小環境変化センサーの構想

3. 研究の方法

研究計画では、LE-TICT（直線-ねじれ）

型構造をとり、分子の運動性により発光特性の変化を発現する基本骨格を用い、両親媒化した分子を合成することで、力学刺激によるナノ空間の特性変化をモニタリングすることを目的としていた。

側鎖骨格を長鎖アルキル基、コレステリル基と構造と物性を変えた二種類の LE-TICT（直線-ねじれ）型分子を設計、合成し、気水海面での傾向挙動を調べた。

4. 研究成果

二種類の LE-TICT 分子は高い配向性をもつ単分子膜形成下では、力学刺激によらず分子内回転が抑制されず、蛍光は観測できなかった。このことは、分子内運動ができるナノ空間が単分子膜中で保存されていることを示す。一方さらに大きな力学刺激を加え、単分子膜が崩壊すると、分子内運動は抑制され、蛍光が観測された。以上の結果を論文に報告した。下記に詳細を述べる。

9-(2-carboxy-2-cyanovinyl) julolidine (CCVJ) は環境応答型の蛍光プローブである。今回、この CCVJ 型蛍光プローブを気水界面にて取り扱うために、単分子膜を形成しうる疎水基 (C12アルキル基、コレステリル基) を導入した。これら2種類の分子の溶液中の蛍光特性を調べたところ、母骨格の特性を反映し、環境（粘度）依存的蛍光を確認した。すなわち、様々な粘度を有する溶媒やエチレングリコール・グリセロール混合系において粘度と蛍光強度の関係を対数プロットしたところ、直線関係が認められ、粘度依存的な蛍光特性を保持していることを認めた。これら2種類の疎水化蛍光分子は気水海面で単分子膜を形成した。単分子膜の物理特性を分析したところ、いずれも condensed liquid state であり、単分子膜を崩壊前まで圧縮すると分子専有面積は CPK モデルから得られる断面積と同程度の値となり、よくパッキングされていることがわかった。単分子膜の圧縮時に *in situ* で蛍光観察を行ったところ、いずれも単分子膜形成時は蛍光強度の増強はみられなかった。しかし、単分子膜の崩壊と同時に蛍光強度が増強していることがわかった。このことは、単分子膜中では横方向からの圧縮にかかわらず、分子内回転は抑制されないことを意味しており、高い配向性を有する気水界面上の単分子膜の特異な特性を表している。一方、単分子膜が崩壊することで、高い配向性は失われ、ランダムに分子が配置されることで、分子内運動が可能な空間が失われたと考えられる。なお、コントロール実験では、分子内回転運動が抑制されれば、確かに蛍光発光がみられることを同等の濃度におけるグリセロール溶液中の測定で確認している。また、単分子膜崩壊後に観測された蛍光は溶液中で観測されたものより長波長シフトしており、エキシマー発光であるが、このエキシマー発光も分子内運動が可能な場合は抑制されることが報告されている。

BAM 測定では各疎水基構造をもつ分子で報告されている類似の挙動が観測されたが、単分子膜崩壊前後での大きな変化は得られなかった。LB 膜の蛍光挙動を調べたところ、コレステリル基を有する分子は気水界面の挙動を保持し、単分子膜崩壊前は蛍光発光がみられず、崩壊後はエキシマー発光がみられた。一方、C12 を有する分子は単分子膜崩壊前後で蛍光発光がみられたため、転写膜が一部崩壊していることが考えられる。なお、LB 膜の AFM 像からは、両者とも崩壊前後での大きな変化は見られなかった。

以上より、LE-TICT (直線-ねじれ) 型構造をとり、分子の運動性により発光特性の変化を発現する基本骨格を用い、両親媒化した分子を利用することで、単分子膜中での分子内運動の挙動と、横方向からの力と崩壊膜の関係の一部を知ることができた。(図 2)

この実験的結果のメカニズムの詳細を知るために、分子動力学計算の利用を検討した。モデル分子において分子の気水界面での構造を計算する検討を始めた。

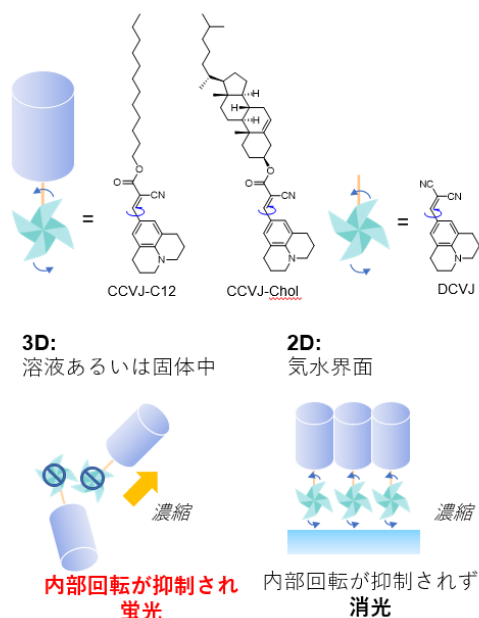


図 2 TICT 型分子による 3D/2D 環境内での分子運動のモニタリング

## 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 4 件)

- (1) T. Mori, H. Komatsu, N. Sakamoto, K. Suzuki, J. P. Hill, M. Matsumoto, H. Sakai, K. Ariga\*, W. Nakanishi\* “Molecular rotors confined at an ordered 2D interface” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 3073-3078. 査読有

- (2) W.H. Soe,\* Y. Shirai, C. Durand, Y. Yonamine, K. Minami, X. Bouju, M. Kolmer, K. Ariga, C. Joachim, and W. Nakanishi,\* Conformation Manipulation and Motion of a Double Paddle Molecule on an Au(111) Surface, *ACS Nano*, **2017**, *11* (10), 10357-10365. 査読有
- (3) T. Mori, D. Ishikawa, Y. Yonamine, Y. Fujii, J. P. Hill, I. Ichinose, K. Ariga,\* W. Nakanishi\* “Mechanically Induced Opening-Closing Action of Binaphthyl Molecular Pliers: Digital Phase Transition vs. Continuous Conformational Change” *ChemPhysChem* **2017**, *18*(11), 1470-1474. 査読有
- (4) Y. Yonamine,\* K. Cervantes-Salguero, K. Minami, I. Kawamata,\* W. Nakanishi, J. Hill, S. Murata, K. Ariga\* : “Supramolecular 1-D polymerization of DNA origami through a dynamic process at the 2-Dimensionally confined air-water interface” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*(18), 12576-12581. 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- (1) We-Hyo Soe, Marek Kolmer, Xavier Bouju, Yasuhiro Shirai, Kosuke Minami, Katsuhiko Ariga, Waka Nakanishi, Conformation manipulation of binaphthyl-dimer with a low temperature STM, The Annual Spring meeting of the German Physical Society, German Physical Society 2017/03/19 - 2017/03/24 Dresden, (German)
- (2) 中西和嘉 Control of molecular machines at the interface 日本化学会第 97 春季年会 2017/03/16-2017/03/19 慶応義塾大

学 (神奈川県 横浜市)

(3) 中西和嘉 Control of molecular machines at interfaces 90th JSCM Anniversary Conference Japan Society of Colour Material 2017/10/17 - 2017/10/18 学士会館 (東京都 千代田区)

(4) 中西和嘉 界面における分子・分子集合体の動的構造制御と機能 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 日本化学会コロイドおよび界面化学部会 2017/09/06 - 2017/09/08 神戸大学 (兵庫県 神戸市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中西 和嘉 (NAKANISHI, Waka)  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・  
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員  
研究者番号 : 20401010