

令和 5 年 4 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05400

研究課題名(和文) 枯渇力によるジアリールエテン超分子構造体の階層的組織化と光駆動運動

研究課題名(英文) hierarchical aggregation of supramolecular architecture of diarylethene by depletion force and its photoinduced movement

研究代表者

東口 顕士 (Higashiguchi, Kenji)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：90376583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ジアリールエテン超分子構造体は光に応答して変形を示すが、通常数マイクロメートルサイズで水中に分散しており、アクチュエーターとして機能させるのは難しい。枯渇力はこのようなコロイドサイズの物体を凝集させることが可能であることが知られている。本研究ではジアリールエテン超分子構造体の変形性と異方性を保ったまま、枯渇力でサブミリメートルサイズにまで相似拡大させることに成功した。通常はナノ構造が異方的であっても表面張力によって丸まringるが、枯渇力による異方的凝集を利用することでこの問題を解決できた。このとき変形性を保っていたことから、枯渇剤である水溶性高分子の添加は会合には影響を与えないことも確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶も会合体も、物体を動かせるほどのサイズに成長させるには一般に時間が掛かる。枯渇力による異方的凝集は、ピペット先端による攪拌により10秒掛からずに達成され、それでいて元の刺激応答変形性は残している。刺激応答性会合体の大きさを成長させることは、応用を考えた場合、変形量や力の最大値、繰り返し耐久性のいずれにおいても有利であると考えられる。枯渇力による表週は本系に限らず普遍的に適用可能であることから、応用の観点から特に優れていると考えられる。学術的にも、枯渇力によるコロイドの凝集が両親媒性化合物のパッキングに影響を与えないことを、外形からだけでなくスペクトルの不変性から確認した点で意義がある。

研究成果の概要(英文)：Diarylethene supramolecular assembly shows shape change upon irradiation with UV and visible lights. The assembly is usually several micrometers in size, making it difficult to use as an actuator. Therefore, we applied a depletion force capable of coagulation for colloidal particles. In this study, we achieved enlargement of the diarylethene supramolecular structure to submillimeter size by depletion force while keeping its shape change property. Generally, nanometer-sized assemblies in planar shape curled up due to surface energy in water, but this problem was solved by anisotropic coagulation-like stacking under depletion force. We additionally found that depletion force did not affect the intermolecular stacking of the amphiphilic molecules, which was judged from the same absorption maximum.

研究分野：光有機化学

キーワード：超分子構造体 光反応 ジアリーールエテン 枯渇力

### 1. 研究開始当初の背景

微小空間での光から運動へのエネルギー変換法として、光化学アクチュエータは物体変形を起こすことで並進以外の運動を実現できるため、盛んに研究されている。光異性化を示す液晶ポリマー膜や単結晶(参考文献後述)は、分子配向が 100  $\mu\text{m}$  以上の領域で揃っているため個々の分子構造変化が揃い大きな変形を示す。これに対し超分子構造体(会合体)は分子構造だけでなく分子の配向と位置も変化するため、変形と共に物性変化、例えば水和性変化による吸脱着選択も可能となる点で液晶・結晶系より優れる。しかしサイズは多くの場合 1  $\mu\text{m}$  以下のため、巨視的配向が等方的となり運動を得るには不向きである。申請研究では、 $\mu\text{m}$  サイズで利用困難な超分子構造体でも枯渇力で mm サイズに組織化すれば運動を取り出せることを明らかにするために、mm サイズの超分子構造体を光発生・消失・変形させる「その場サイズ・形態制御」システムを構築する。

申請者が報告した両親媒性ジアリールエテンの超分子構造体は、光異性化反応に伴い顕微鏡下で光可逆形態変化を示した。ナノ構造については、紫外光照射時にはナノファイバーが生成し、可視光照射でナノスフィアに変化した。両親媒性の LCST (下限臨界溶液温度) 転移点異なることから、光反応による組成変化によってオリゴエチレングリコール鎖の水和・脱水和に由来する相転移が誘起されることを確認している(光誘起 LCST 転移)。

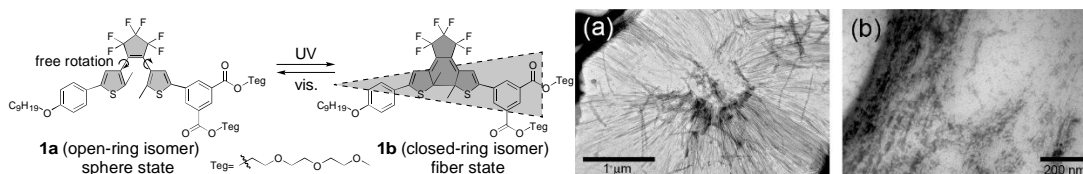


図1 両親媒性ジアリールエテンの光異性化反応 図2 (a)紫外(b)可視光照射後の微細構造

申請者は、ナノファイバーが他のコロイド粒子の運動に干渉することを利用して、物体の光運動を実現している。例えば紫外光照射スポットへのポリマービーズの集合を実現したり、直線偏光と同じ方向にナノファイバーが配列することを利用して、ポリマービーズの拡散方向を光制御したりすることに成功している。また枯渇力(後述)を利用することでファイバーを束ねて太く長くし、100  $\mu\text{m}$  以上のサイズの運動性を実現している。申請研究では枯渇力を利用して、さらにスケールの大きな mm サイズの形態変化や運動を実現し、新しい機能を発現することを目指している。

枯渇力とは高分子水溶液中のコロイド粒子間に作用する引力であり、疎水性相互作用と同様に露出表面積が小さくなるように凝集する。コロイド粒子サイズ(数百 nm ~ 数百  $\mu\text{m}$ )では作用するが、分子間相互作用(数 Å ~ 数 nm)のサイズ領域へは影響しないとされている。ただし水溶性高分子の添加が、本系のような非イオン性両親媒性化合物、すなわち親水鎖であるオリゴ(エチレングリコール)鎖に対して影響せず、元の物性を保ち続けるかに関しては未知である。

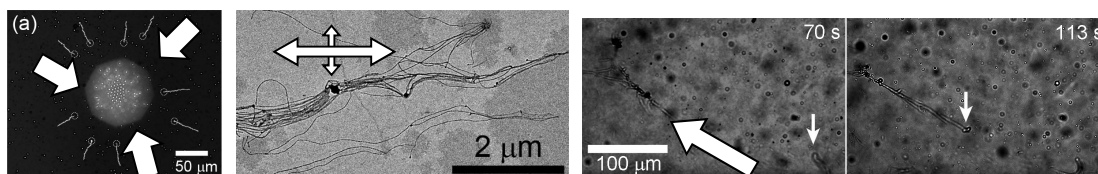


図3 ビーズ集合 図4 ナノファイバーの偏光配列 図5 枯渇力とバンドル収縮

### 2. 研究の目的

光可逆形態変化を示す分子構造体を枯渇力で mm サイズに組織化し、光発生・消失・変形させる「その場サイズ・形態制御」システムを構築することを目的とした。刺激応答性を保持したまま大きなサイズの超分子構造体を得るための一般的な手法を確立することは、例えばサーモトロピック液晶が電場応答配向性によって利用範囲を広げたように、水中における超分子構造体の利用に繋がる。例えば交流誘電配向は代表的なサイズ依存応答であり、本系の「その場サイズ・形態制御」を組み合わせることでマイクロカプセルひいては細胞内部のように操作困難な閉じた空間においても、極めて高度に配向した超分子構造体の形成を可能とする。将来的には二液混合・溶質分離などの局所濃度制御および繰り返し構造変化、すなわち細胞内の液体を操作するポンプやモーターへの応用が見込まれ、これは光ピンセットとは異なる方向性である。

### 3. 研究の方法

枯渇力による超分子構造体の凝集において、光応答性を常に保持するための凝集条件や光変形挙動の一般性を確立するために、以下の検討を行う。 誘導体の設計・合成 枯渇力での凝集と光変形特性の評価

(1) 広い二次元シートやベシクル超分子構造体を形成する誘導体を設計する。

これまで申請者が用いてきた化合物の場合、三角板状構造の積層により棒状ミセル(ファイバー)を形成し、さらに枯渇力で束状に凝集した。また疎水鎖のリンカーとしてアミド基を用いた場合、水素結合ネットワークにより二分子膜(襞状構造)が得られたが、全体形状は小さく丸まっており枯渇力の影響を受け難いように感じられた。そこで超分子構造体の設計概念に基づき、疎水鎖の本数を増やし四角板状にすることで、広く安定な平面構造が得られることを示す。

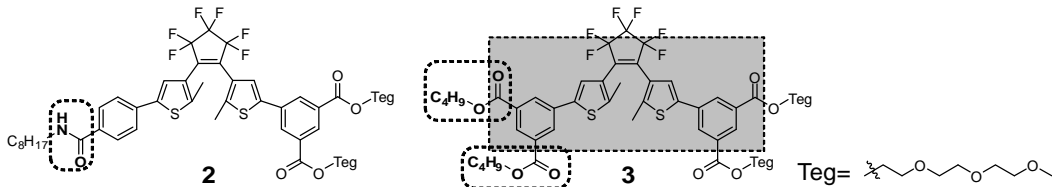


図6 二分子膜(襞状)を形成する2および、二分子膜(シート)形成を目指す3

(2) 超分子構造体の形状異方性に基づく枯渇力凝集と光応答性を評価する。

水相中の超分子構造体を大別すると、ミセル(ゼロ次元)・棒状ミセル(一次元)・二分子膜(二次元)となる。そして枯渇力の強さは、接触面積の関係で平面>線>点の順に作用し、同時にサイズが大きい方が有利でもある。そのためミセル~二分子膜のように異なる次元間で変化する場合に、一見何も存在しない場所から大きなシートを光発生させ、また光消失させることも可能となる。特に注目したいのは照射中の動的挙動である。光反応は表面から内部へ進行するため、実質的には様々な形状のコロイド粒子の混合物になる。このため照射の波長、強度、順序に依存した応答、すなわち異性体分率-歪み曲線が照射条件によって異なることが期待され、マルチモードアクチュエータとして作動できる。このような超分子ナノデバイスの実証例は皆無である。

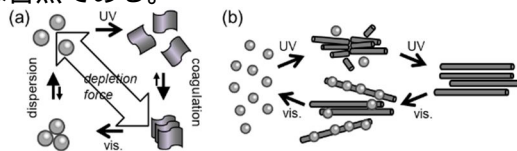


図7 次元性の異なる超分子構造体を枯渇力で組織化した場合の光応答

### 4. 研究成果

我々は本研究を通して、光誘起形態変化の特性を保持したまま、サブミリメートルサイズにまで異方的成長させた超分子構造体を数秒程度の時間スケールで得ることを実現した。二分子膜がわずかな曲率を持つ場合、ナノ構造としてはシートであっても、水中に分散していると表面自由エネルギーによって丸まってしまうベシクル状の集合体になる。しかしそのような系であっても、枯渇力のような比較的強い相互作用を用いると、押しつぶすようにして面同士が積層し、広く厚いシート構造が形成された。ピペット等で溶液を撈拌することによって速やかに積層が進み、辺長数百マイクロメートル、厚み数マイクロメートルサイズのシートを容易に得ることが出来るようになった。このようにして得られたシートは、枯渇力を作用させていないときにまれに得られるシートと同様の光応答変形性能を保持していた。

結晶のようにサイズを大きくするための時間をほぼ必要としないこと、さらに前述通りそれでも刺激応答性を保持していることから、アクチュエータとして機能する超分子構造体を得るための一つの大きな指針を得たと考えている。我々が有する全てのジアリールエテン超分子構造体に枯渇力凝集を適用可能であるため、網羅的に評価を行うことが可能である。

結晶も会合体も、物体を動かせるほどのサイズに成長させるには一般に時間が掛かる。枯渇力による異方的凝集は、ピペット先端による撈拌により10秒掛からずに達成され、それでいて元の刺激応答変形性は残している。刺激応答性会合体の大きさを成長させることは、応用を考えた場合、変形量や力の最大値、繰り返し耐久性のいずれにおいても有利であると考えられる。枯渇力による表週は本系に限らず普遍的に適用可能であることから、応用の観点から特に優れていると考えられる。学術的にも、枯渇力によるコロイドの凝集が両親媒性化合物のパッキングに影響を与えないことを、外形からだけでなくスペクトルの不変性から確認した点で意義があると見える。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Yasuda, K. Higashiguchi, K. Matsuda	4. 巻 50
2. 論文標題 Sheet-Like Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethene Showing Photoinduced Transformation Formed by Depletion Force	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1875-1878.
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210452	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Kotani, H. Yasuda, K. Higashiguchi, K. Matsuda	4. 巻 27
2. 論文標題 Re-entrant Photoinduced Morphological Transformation and Temperature Dependent Kinetic Products of a Rectangular Shaped Amphiphilic Diarylethene Assembly	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 11158-11166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202101127	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ota, K. Takahashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Sato	4. 巻 8
2. 論文標題 Origin of aggregation-induced enhanced emission: role of pseudo-degenerate electronic states of excimers formed in aggregation phases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 8036-8046
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC07067B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Sumiya, K. Higashiguchi, K. Matsuda	4. 巻 56
2. 論文標題 A Diarylethene Annulated Isomer as a Highly-Conductive Molecular Wire Evaluated by the Exchange Interaction between Two Nitroxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 2447-2450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC10017B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Wakayama, R. Hayakawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda	4. 巻 8
2. 論文標題 Photochromism for optically functionalized organic field-effect transistors: a comprehensive review	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 10956-10974
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC02683B	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Sakakibara, H. Yotsuji, K. Higashiguchi*, K. Matsuda*	4. 巻 15
2. 論文標題 Photoinduced Repetitive Separation of the Supramolecular Assembly composed of Amphiphilic Diarylethene Mixture	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 7918 - 7925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SM01301F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Kajiya, S. Sakakibara, H. Ikawa, K. Higashiguchi*, K. Matsuda, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima*	4. 巻 31
2. 論文標題 Inorganic-Organic Hybrid Photomechanical Crystals Consisting of Diarylethenes and Cage Siloxanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Mater.	6. 最初と最後の頁 9372 - 9378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b02941	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Sumiya, K. Higashiguchi, K. Matsuda*	4. 巻 56
2. 論文標題 A Diarylethene Annulated Isomer as a Highly-Conductive Molecular Wire Evaluated by the Exchange Interaction between Two Nitroxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 2447-2450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC10017B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 東口顕士・小谷泰暢・安田春香・松田建児
2. 発表標題 平板四角形型の両親媒性ジアリールエテンが 形成する温度依存型の速度論的会合体
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東口顕士・松田建児
2. 発表標題 光異性化分子の集合形態変化を用いた発動分子システム
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東口顕士
2. 発表標題 ジアリールエテン超分子構造体の光誘起形態変化と光駆動運動
3. 学会等名 第40回光化学若手の会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Higashiguchi
2. 発表標題 Phototransformative Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethenes
3. 学会等名 PPSM seminar, ENS Paris-Saclay（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 松田建児・東口顕士	4. 発行年 2021年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 4
3. 書名 現代化学「フォトクロミック分子を用いた発動分子システム」	

1. 著者名 K. Higashiguchi, K. Matsuda	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer, Singapore	5. 総ページ数 22
3. 書名 "Photoinduced Morphological Transformation and Photodriven Movement of Objects Using Self-assembly of Amphiphilic Diarylethene in Water" in "Photosynergetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates"	

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 有機トランジスタとその動作制御方法および動作制御装置	発明者 若山裕、鶴岡徹、早川竜馬、松田建児、東口顕士	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、6804082	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔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
---------	---------