

令和 4 年 5 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22324

研究課題名(和文) ナノ摩擦力顕微鏡によるポリジアセチレンメカノクロミズムの解明

研究課題名(英文) Studying polydiacetylene mechanochromism by nanofriction force microscopy

研究代表者

杉原 加織 (Sugihara, Kaori)

東京大学・生産技術研究所・講師

研究者番号：60740800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：メカノクロミック素材は、外部から力を加えることで色を変えたり発光したりするその見た目のインパクト、原理の面白さ、そして既存の装置では測定することのできないナノスケールの力を検知するセンサとして注目を集めている。中でもポリジアセチレンは、「ひねり」で力を感じそのユニークな原理により高感度であり、生体分子などを検出するバイオセンサとして応用開発が進められている。本研究では、メカノクロミックポリマー、ポリジアセチレンがどの向きに、どの程度の力を加えることでどれだけ発光するのかという「力と発光の定量的ナノスケールでの相関」を、近年自身で開発した「ナノ摩擦力顕微鏡」を導入することで解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メカノクロミック素材を理解する上で核となる問いを明らかにすることで、分子レベルでの力を検知するセンサへの応用開発を前進させる意義がある。例えばエネルギー損失となっている機械の摩擦、患者に不快感を与えている義足と肢体間の摩擦、ナノスケールでかかる生体分子間の力など、既存の装置では測定することが難しい力を空間マッピングすることが可能となる。このような力を可視化し問題解決に繋げることでエネルギー効率の高いマシン、つけ心地のよい義足、高感度のバイオセンサ開発などに貢献する。

研究成果の概要(英文)：Mechanochromic materials are attracting attention for their visual impact and interesting principle of changing color and emitting light when force is applied externally, and as sensors that can detect nanoscale forces that cannot be measured with existing devices. Among them, polydiacetylene is highly sensitive due to its unique principle of sensing force by twisting," and is being developed for use as a biosensor to detect biomolecules and other substances. In this study, we have studied the "quantitative nanoscale correlation between force and luminescence" by introducing the "nano friction force microscope" that we have recently developed.

研究分野：生物物理学、物理化学

キーワード：メカノクロミックポリマー 摩擦力顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

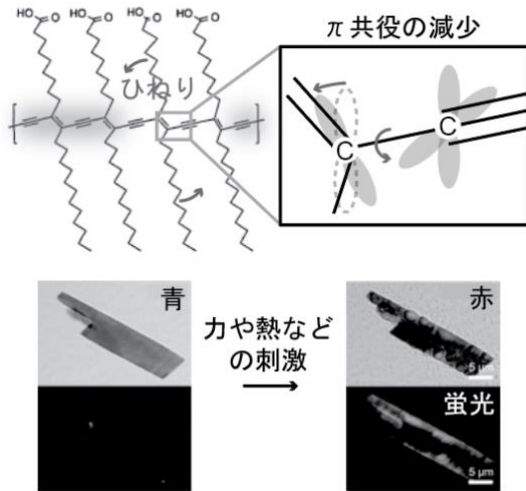


図1 「ひねり」で力を感知し $\pi$ 共役長を減らすことで光学特性を変化させる。

メカノクロミック素材は、外部から力を加えることで色を変えたり発光したりするその見た目のインパクト、原理の面白さ、そして既存の装置では測定することのできないナノスケールの力を検知するセンサとして注目を集めている。その中でもポリジアセチレンは、共有結合を切らずにポリマーのバックボーンのわずかな「ひねり」で力を感知するそのユニークな原理により高感度であり、温度、pHに加え、イオン、生体分子などを検出するバイオセンサとして応用開発が進められている(図1)。しかし、どの程度の力を加えることでひねりが起こり発光が変化するのか、という「定量的ナノスケールでの

力と発光の相関は既存の技術で測定することが難しいためまだ分かっていない。これはメカノクロミック素材を理解する上で核となる問いであり、ポリジアセチレンを用いた力センサ開発のボトルネックとなっている。

## 2. 研究の目的

本研究ではこのボトルネックを近年私の研究室で開発したナノ摩擦力顕微鏡 (*J Phys Chem C* **2018**, 122 (21), 11464-11474) を導入することで突破し、ポリジアセチレンの「定量的ナノスケールでの力と発光の相関」を明らかにする(図2)。

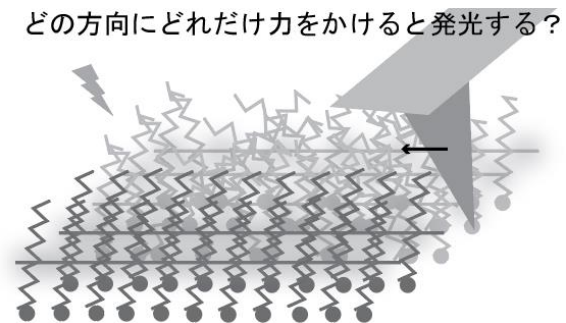


図2 本研究のコンセプト

## 3. 研究の方法

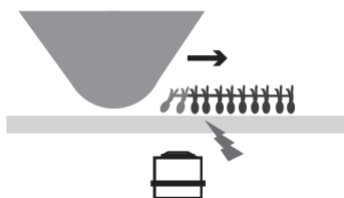


図3 摩擦力顕微鏡と蛍光顕微鏡を合体させることで「力と発光の相関」を解明。

**実験1**：ポリジアセチレンの「定量的ナノスケールでの力と発光の相関」を独自に開発したナノ摩擦力顕微鏡で力を加えながら蛍光顕微鏡で発光を観測することで解明する(図3)。

**実験2**：その「力と発光の相関」が力の方向、ポリマーの種類、水素結合の強度(水溶液中測定)にどのように依存するかを明らかにする。

ポリジアセチレンは脂質性のポリマーであるため生体膜に組み込むことができる。本研究の結果をカリブレーションとして活用することで、生体分子が生体膜に加える力を計測するためのオプティカル・バイオセンサを長期的には開発する。

#### 4. 研究成果

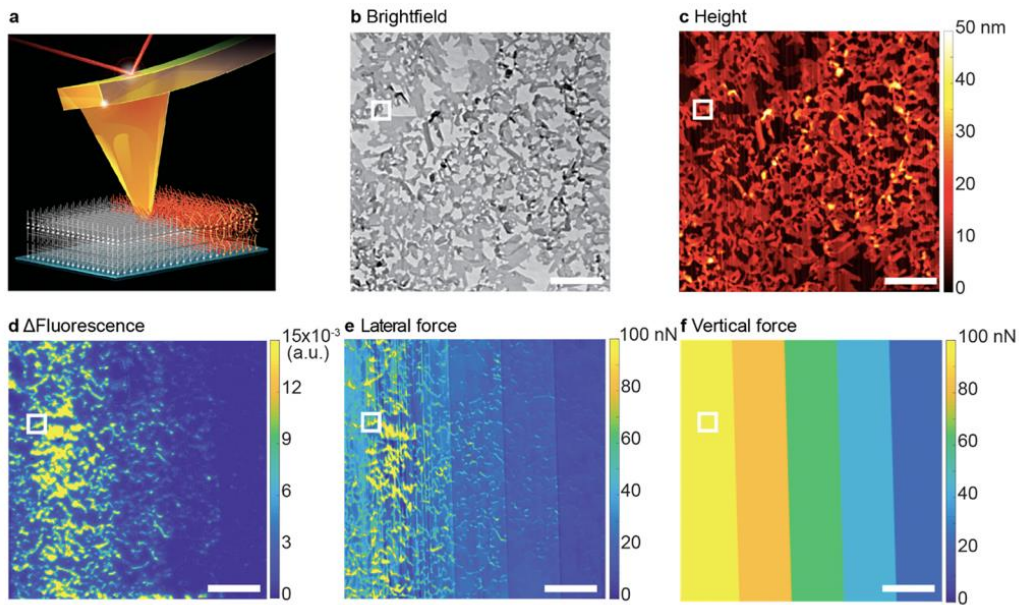


図4 力と発光の相関

初年度の2020年は、ポリジアセチレンの「定量的ナノスケールでの力と発光の相関」をナノ摩擦力顕微鏡で力を加えながら蛍光顕微鏡で発光を観測することで解明した。本支援を受けたことにより、ラングミュア・プロジェクトトラフを購入し、それによりポリマーの薄膜を作成した。次に、倒立蛍光顕微鏡を購入し、それと近年自身で開発した「ナノ摩擦力顕微鏡」を組み合わせることでメカノクロミックポリマー、ポリジアセチレンがどの向きに、どの程度の力を加えることでどれだけ発光するのかという「力と発光の定量的ナノスケールでの相関」を解明した（図4）。本研究の結果は *Nano Letters* **2021** に発表した。

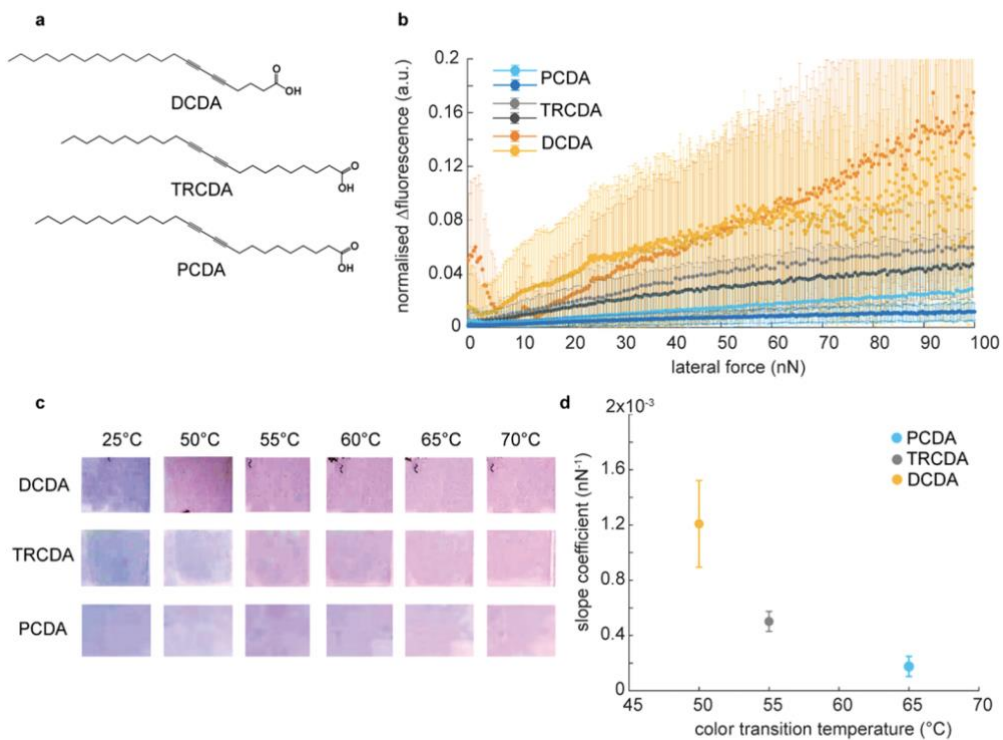


図5 サーモクロミズムとメカノクロミズムの相関

2021年度では、この結果をさらに発展させ、「力と発光の相関」がポリマーの種類と力の方向にどのように依存するかを明らかにした。まずポリマーの種類については、DCDA, TRCDA, PCDA の三つを比較した。この三種のポリマーは、温度を上げることにより色に変化するサーモクロミック温度がそれぞれ 50, 55, 65 度である。高温が必要なポリマーは大きな力が必要なのか？この問いに答えるために、「力と発光の相関」をそれぞれのポリマーで測定したところ力に関する感度が DCDA>TRCDA>PCDA であることが分かった (図5)。これは「高温が必要なポリマーは大きな力が必要」という仮説を証明し、サーモクロミズムとメカノクロミズムに関連があることを示した。

今後は、メカノクロミック素材を理解する上で核となる問いを明らかにしたことで、MEMS (メムス、Micro Electro Mechanical Systems) やメカノバイオロジーの分野で、分子レベルでの力を検知するセンサへの応用開発を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Drab Ewa, Sugihara Kaori	4. 巻 119
2. 論文標題 Cooperative Function of LL-37 and HNP1 Protects Mammalian Cell Membranes from Lysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Biophysical Journal	6. 最初と最後の頁 2440 ~ 2450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bpj.2020.10.031	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 該当する
1. 著者名 Sugihara K.	4. 巻 17
2. 論文標題 Recharging N95 masks using a van de Graaff generator for safe recycling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 10 ~ 15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0sm02004d	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 Juhasz Levente, Ortuso Roberto D., Sugihara Kaori	4. 巻 21
2. 論文標題 Quantitative and Anisotropic Mechanochromism of Polydiacetylene at Nanoscale	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 543 ~ 549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c04027	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 該当する
1. 著者名 Jajcevic Kristina, Sequeira Ashlin Mario, Kalbacova Jana, Zahn Dietrich R. T., Sugihara Kaori	4. 巻 13
2. 論文標題 Lipid nanotubes as an organic template for the fabrication of carbon nanostructures by pyrolysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 6927 ~ 6933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR00530H	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 該当する

1. 著者名 杉原 加織	4. 巻 73
2. 論文標題 メカノクロミックポリマーを用いた生体膜の力を測定するセンサの開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 生産研究	6. 最初と最後の頁 147 ~ 149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11188/seisankenkyu.73.147	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 Zhao Jiangtao, Sugihara Kaori	4. 巻 125
2. 論文標題 Analysis of PDA Dose Curves for the Extraction of Antimicrobial Peptide Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 12206 ~ 12213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07533	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 該当する

1. 著者名 Das Bratati, Jo Seiko, Zheng Jianlu, Chen Jiali, Sugihara Kaori	4. 巻 14
2. 論文標題 Recent progress in polydiacetylene mechanochromism	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 1670 ~ 1678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR07129G	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14件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 製薬応用に向けたペプチド-生体膜間相互作用解析手法の開発
3. 学会等名 化学システム工学専攻公開セミナー、東京大学 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 ナノボアを用いた膜電位感受性色素の特性解析
3. 学会等名 第81回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 強力な抗菌薬 開発に向けた抗菌ペプチド・ コオペラティブ効果の原理解明
3. 学会等名 金森財団授賞式 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 人工生体膜の創薬への応用
3. 学会等名 セミナー、エーザイ株式会社筑波研究所 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 抗菌ペプチドのダブル・コオペラティブ効果
3. 学会等名 第10回日本生物物理学会関東支部会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 ポリジアセチレンの定量的・異方的・ナノスケールでの力と発光の相関
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 抗菌薬開発に向けたペプチド・ダブルコオペラティブ効果の原理解明
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 Lipid as a building material for biotechnologies
3. 学会等名 MERIT seminar (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 Nanofabrication based on biological materials
3. 学会等名 Third IIS - MESA+ Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 抗菌薬開発に向けたペプチド・ダブルコオペラティブ効果の原理解明
3. 学会等名 第73回日本生物工学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 Antimicrobial peptide double cooperativity
3. 学会等名 第59回日本生物物理学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 Lipid as a building material for biotechnologies
3. 学会等名 NTU ChE & UTokyo CSE Joint Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 Anisotropic mechanochromism of polydiacetylene at nanoscale
3. 学会等名 Pacifichem 2021 The Many Flavors of Mechanochemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原 加織
2. 発表標題 押すと発光するメカノクロミックポリマー
3. 学会等名 Inspire Talk (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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			
スイス	ジュネーブ大学			