

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651089

研究課題名(和文)動的機能性ナノ構造の構築と機能探索

研究課題名(英文)Construction of functional nanostructures with dynamic function

研究代表者

矢貝 史樹 (Yagai, Shiki)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80344969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、分子の自発的集合によるリング状のナノ構造の構築を目的とする。研究期間の前半では、水素結合部位と共役部位、さらに樹状アルキル鎖部位を組み合わせた分子設計により、直径数10nmのリング状ナノ構造(ナノリング)の構築に成功した。さらに、ナノリングの中で共役部位が積層し、発光が増大するなどの現象も見出した。研究期間後半では、共役部位を2量化することで、温度によってチューブに積層可能なナノリングの構築に成功した。いずれもこれまでにない新規な構造と機能であり、ナノテクノロジーの発展に大きく寄与する成果である。

研究成果の概要(英文)：This study focused on the construction of ring-shaped nanostructures based on the concept of molecular self-assembly. In the former half of the research period, we focused on the molecular design combining hydrogen-bonding site, pi-conjugated unit and solubilizing dendritic aliphatic tail. The molecules self-assembled in nonpolar solvent to form nanorings with uniform diameters of several tens of nanometers. The nanorings formed from a naphthalene derivative showed the formation of J-aggregates upon forming nanorings. In the latter half of the research period, we applied a dyad design to construct stackable nanorings. We succeeded to construct several nanorings whose hierarchical organization into nanotubes can be controlled by means of thermal and light stimuli.

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 ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造 自己集合 超分子 電子 自己組織化 ナノチューブ キラル科学

1. 研究開始当初の背景

タバコモザイクウイルス (TMV) は、直径 18 nm、長さ約 300 nm 程のロッド状の形態をしており、2000 個ほどの TMV タンパクが RNA 一重鎖を覆うように螺旋状に自己集合して形成されている。TMV タンパクは、RNA を覆う際に中間体としてリング状に組織化し、螺旋とリングを pH によって動的に構造変換できるという独特の自己組織化挙動を示し、様々な分野の研究者から絶大な興味を持たれている。近年の超分子化学の発展により、様々な形態を有するナノ構造体の構築が可能になってきたが、TMV タンパクのような複雑な動的挙動を示す分子はこれまでに報告がなかった。ところが申請者は最近、図 1 に示した化合物 1 がメチルシクロヘキサンなどの低極性溶媒中で自己集合し、濃度によってリング⇄ファイバー⇄螺旋の様に、ファイバーの伸長に伴って、可逆的な形態変化を示す動的ナノ構造を形成することを見出した (S. Yagai et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 5408)。

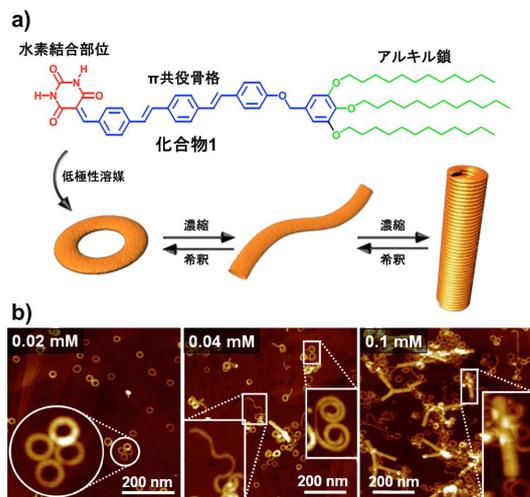


図 1. メチルシクロヘキサン中での化合物 1 の濃度によって変化するナノ構造の AFM 像

2. 研究の目的

化合物 1 の構造は、共役骨格の一端に水素結合部位であるバルビツール酸頭部を、もう一端にアルキル鎖尾部を有する。これらの部位が協調的に分子間で相互作用することによって稀有のナノ構造が形成されていると考えられるが、分子の充填構造については未解明のままである。そこで本研究では、様々な機能性色素に対し同様の分子デザインや、さらに革新的な分子デザインを考案し、動的機能性ナノ構造を構築する。機能性共役骨格としては、光合成色素であるクロロフィル、光スイッチ分子であるアゾベンゼンを選択する。溶液中で形成されるこれらの色素分子からなる動的ナノ構造とその内部構造を明らかにし、光合成細菌のアンテナ器官を模

したリング状およびチューブ状集光ナノシステムや、光によってナノ構造の制御が可能な光応答性ナノ構造の構築に挑戦する。

3. 研究の方法

様々な機能性 共役骨格に、長鎖アルキル鎖およびバルビツール酸が導入された自己集合性化合物を合成する。合成した化合物が低極性溶媒中で形成するナノ構造を、原子間力顕微鏡 (AFM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて可視化する。この際、溶液濃度や温度によるナノ構造の変遷を綿密に調査する。さらに、アゾベンゼンを導入した系においては、集合体に光を照射し、ナノ構造の変化を AFM により観察する。

4. 研究成果

まず、バルビツール酸置換 共役分子が低濃度溶液中 (20 μM) で形成するナノリングの安定化を試みた。これまでは 共役部位としてオリゴフェニレンビニレンを導入していたが、スチルベン、ベンゼンと共役長を短くすることで、1mM まで安定なナノリングの形成に成功した。さらに、スチルベンを用いた分子に関しては、2つのナノリングが連結してできたカテナンの形成が原子間力顕微鏡 (AFM) により確認された。数千分子の自己集合からなるナノリングがカテナンを形成した例はこれまでに報告がない。

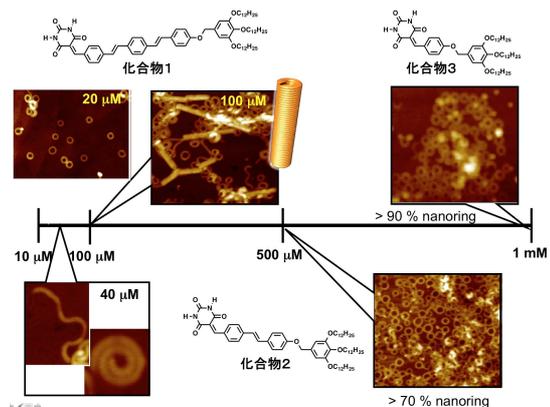


図 2. メチルシクロヘキサン中で化合物 1-3 が形成するナノ構造の濃度依存性

さらに機能性のナノリングを構築をめざし、分子の分光特性を上げることを目的とし、コア部をナフタレンに変換した分子を 2 種合成した (位置異性体)。興味深いことに、これらの分子は J 会合体と H 会合体を形成することが吸収および蛍光スペクトルから明らかになった。さらに、AFM と透過型電子顕微鏡観察 (TEM) により、J 会合体は 5mM まで安定かつ、これまでで最も構造均一性の高いナノリングを形成することが明らかになった。一方、H 会合体は、剛直なナノロッドを形成することが明らかになった。これらのナノ構造は溶液中でも形成されていることが動的な光散乱の濃度依存性からも確認された。

バルク状態での粉末 X 線回折測定により、ナフタレン分子がバルビツール酸の水素結合によりディスク状の 6 量体を形成し、このディスクが積層することでカラム構造を構築することが明らかになった。分光スペクトルの結果と合わせると、このディスクの積層の際の“ずれ”がナノリングとナノロッドの作り分けに必須であることが明らかになった。以上のように、当該年度はナノリングを効率的に形成させるための具体的な分子設計指針に関する重要な知見を得ること成功した。

上述のバルビツール酸置換 共役分子からなるナノリングは離散型のナノ構造であり、様々な手法を試したがそれ以上スタック（積層）することはなかった。すなわち、リングがさらに積み上がり、より大きな構造体を自発的に形成する、といったことは通常の条件下では起こらなかった。そこで、リングが動的にナノチューブへと組織化する「積層型ナノリング」の構築を目指し、新規にアゾベンゼン二量体分子をデザインした。この二量体は、アゾベンゼンが分子内 スタックすることにより折り畳まれ、分子形状がくさび形になり、アミド基間の水素結合により同じ方向を向いて湾曲して会合し、ナノリングを形成することをねらった。形成されたリングの上下面はアゾベンゼン部位がむき出しになっているため、チューブを形成すると予想した。これらのナノ構造は AFM により直接可視化が可能であるが、分光法による裏付けをとるために、キラル側鎖を導入し、アゾベンゼン間の励起子相互作用に円二色性 (CD) 活性となるようにした。AFM で観察の結果、20 °C では直径 12 nm のナノリングを形成することが明らかになった。さらに、0 °C ではリングの数が大幅に減少し、幅 12 nm ほどのロッド状のナノ構造が観察された。ロッドを TEM で観察すると、中空であることが明らかになり、低温でさらに組織化が進み、リングが重なってチューブになることが明らかになった。リングが積層してチューブを形成する両親媒性合成分子はほぼ同時期に Lee らによって報告されたが、非水系でこのような複雑なナノ構造の動的制御を再現できた系はない。また、アゾベンゼンの光異性化によるナノ構造の変化も確認されている。現在、さらなる機能性部の導入によって、特異な機能を発現する動的ナノ構造システムの構築に挑戦している。

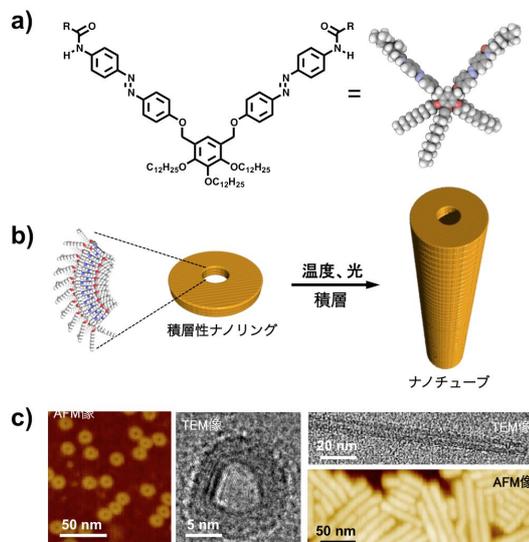


図 3 .アゾベンゼン 2 量体 4 が形成する積層性ナノリング

前年度までは、光応答性部位としてシストランス異性化を示すアゾベンゼンを導入した二量体に関して詳細な研究を行い、温度や光によってナノリングとナノチューブ状態を自在に制御できる革新的なナノ構造（積層性ナノリング）の構築に成功した。今年度は、アゾベンゼンを光環化可能なスチルベンに変えた分子を設計・合成し、非水系溶媒中における自己集合と光応答特性に関して研究した。キラル側鎖を有する新規スチルベン二量体を合成した。この分子は、メチルシクロヘキサン中で自己集合し、キラルなファイバー状超分子集合体を形成する事が円二色性 (CD) スペクトルおよび原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により明らかになった。この集合体に紫外光を照射すると、分子内光環化が起こる事が NMR 測定により明らかになった。紫外光照射後の溶液を一度加熱して分子分散状態とし、室温まで冷却すると、当初の集合体とは逆の CD シグナルを示す集合体が再構築された。光照射前後の集合体の形成過程を温度制御 CD スペクトル測定により精査すると、集合体形成における協同効果の度合いが異なる可能性が示唆された。これは、光環化体が会合形成の核となることで、会合経路をコントロールしているためであると考えられる。今後、集合体のナノ構造観察を高分解能 AFM 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定などを用いてさらに多角的に行い、集合体形成のメカニズムを解明する事で、光により新たに開かれる会合経路という概念を打ち出す。

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 5 件)

1) Mitsuaki Yamauchi, Shun Kubota, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Ayyappanpillai Ajayaghosh, Shiki Yagai, Guided supramolecular polymerization of oligo(p-phenylenevinylene) functionalized bismelamines, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4941–4943.

DOI: 10.1039/C3CC41461B、査読有り

2) Mitsuaki Yamauchi, Yosuke Chiba, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Shiki Yagai, Self-Assembled Nanofibrils and Nanorings from Oligo(p-phenylene)Dimers, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 799–800.

DOI: 10.1246/cl.130303、査読有り

3) Shiki Yagai, Yusaku Goto, Lin Xu, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Daiki Kuzuhara, Hiroko Yamada, Yoshihiro Kikkawa, Akinori Saeki, Shu Seki, Self-Organization of Hydrogen-Bonding Naphthalene Chromophores into J-type Nanoring and Htype Nanorod: Impact of Regioisomerism, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 6643–6647.

DOI: 10.1002/anie.201201436、査読有り

4) Shiki Yagai, Mitsuaki Yamauchi, Ai Kobayashi, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Tomonori Ohba, Yoshihiro Kikkawa, Control over Hierarchy Levels in the Self-Assembly of Stackable Nanotoroids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 18205–18208.

DOI: 10.1021/ja308519b、査読有り

5) Shiki Yagai, Yusaku Goto, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Yoshihiro Kikkawa, Catenation of Self-Assembled Nanorings, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 13657–13660.

DOI: 10.1002/chem.20110298、査読有り

〔学会発表〕(計 25 件)

1) 山内光陽、矢貝史樹
スチルベン二量体のキラル超分子組織化における自己集合過程の光制御
第 23 回日本 MRS 年次大会(招待講演)、
2013/12/9-11 横浜市開港記念会館

2) 山内光陽、矢貝史樹
積層型ナノリングの動的構造制御
第 3 回 CSJ フェスタ 2013、2013/10/21-23
タワーホール船堀(東京)

3) 山内光陽、唐津孝、北村彰英、吉川佳広、矢貝史樹
アゾベンゼン二量体からなる積層型ナノリングにおける階層構造の制御
日本化学会第 93 春季年、2013/3/22 草津

4) 矢貝史樹
Molecular Design Toward Highly Organized Artificial Dye Assemblies
日中「機能性超分子の構築」シンポジウム(招待講演、2013/1/20 岡崎)

5) 矢貝史樹、後藤雄作、唐津孝、北村彰英、吉川佳広
セルフソーティングによる自己集合型ナノリングとナノロッドの分離
日本化学会第 92 春季年会(招待講演)
2012/3/27 横浜

6) 矢貝史樹
水素結合を基盤とした超分子モジュール化による機能性色素集合体の構築
日本化学会第 92 春季年会(招待講演)
2012/3/27 横浜

7) 矢貝史樹
超分子エンジニアリングによるエキゾチック色素集合体の創製
日本化学会第 92 春季年会(招待講演)
2012/3/28 横浜

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
SHIKI YAGAI
<http://chem.tf.chiba-u.jp/yagai/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者
矢貝 史樹 (Yagai Shiki)
千葉大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80344969