

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550142

研究課題名(和文)分子のピストン運動から仕事を生み出す分子機能の創成

研究課題名(英文) Development of a molecular function enabling one to take mechanical works from the piston-like molecular motion.

研究代表者

玉置 信之 (TAMAOKI, NOBUYUKI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：00344218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：フォトクロミック化合物の分子構造変化(ピストン運動)から連続的に仕事を取り出すための分子の仕組み(分子クランクシャフト)の開発および機構の解明を目指した。光応答性キラル化合物のうち、新規に合成した大きなねじり力変化を示す化合物を液晶に添加すると、正方向と逆方向の光反応に伴う液晶の運動の間にヒステリシスが生じ、結果的に分子のクランクシャフト効果を達成した。また、ねじり力0のアキラル化合物からキラル化合物を光反応で誘起できる化合物の合成にも成功した。クランクシャフト機能の機構に関しては、逆反応時に光応答性分子の配向がより大きく乱れていることが関与しているとして現象を説明した。

研究成果の概要(英文)：We aimed the development of a molecular function of a crank-shaft with which we can take the mechanical work out from the photochromic reaction (piston motion). We found out some photoresponsive chiral dopants for liquid crystals showing the change in a large helical twisting power upon photoirradiation. When some of them are doped, the motion of liquid crystal texture showed a hysteresis between forward and backward photoisomerization of the dopant by UV and visible irradiation, respectively. As the result we could attain a molecular crank-shaft function. We also developed some achiral compounds transformable to chiral form by the action of light. If we use a circular polarized light we obtained the chiral molecule with an enantio excess from the achiral compound. On the mechanism of the crank-shaft effect we explained the phenomenon with the contribution of a more disordered molecular alignment of the dopant upon backward photoisomerization.

研究分野：複合化学

キーワード：フォトクロミズム キラリティー 液晶 分子機械

## 1. 研究開始当初の背景

生体内では、アクチン・ミオシンやキネシン・微小管などのモータータンパク質が分子機械として働いている。いずれも ATP の化学エネルギーを筋肉や鞭毛の運動や細胞内の物質移動といった仕事に変換している。分子機械の定義はいくつかあるが、狭義には「何らかのエネルギーを仕事に変換する仕組みを分子レベルで実現している分子システム」ということができる。

分子機械を合成分子で実現しようという研究も盛んである。分子シャトルや分子エレベーターや分子ペンチなど、マクロな世界の様々な運動を分子で模倣した研究が多くなされてきた。しかし、これらは上で示した分子機械の定義には当てはまらないものである。すなわち、エネルギーを仕事に変えているのではなく、エネルギーを刺激として感知し、分子運動を伴ってもう一つの状態に変化し、それが可逆的に起こりうるだけである。いわゆるピストン運動もしくはスイッチであって、その分子運動から仕事を取り出すことはできない。

マクロの世界でのエンジンは、燃料の燃焼エネルギーを仕事に連続的に変化させている。そこではクランクシャフトの仕組みが、シリンダー内のピストン運動を軸の一方方向への回転運動へと変換している。エネルギーを仕事に変換する真の意味での分子機械を創造するためには、分子レベルで働くクランクシャフトの仕組みを確立することが必要である。さらに、この仕組みを利用した分子システムによるエネルギーの仕事への変換を、有用な目に見える形で取り出すためには、分子一つ一つで起こる現象を集積していく仕組みが求められる。

2006 年にオランダの Feringa らは、エチレン誘導体の光異性化反応に伴う構造変化を、多くの液晶分子の運動に反映させて、最終的に分子の数万倍程度の大きさのガラスロッドの回転運動を引き起こすことに成功した。その反応ではガラスロッドの回転方向は、エチレン誘導体の不斉構造と異性化反応の方向によって一義的に決定されることから、ガラスロッドの運動が分子レベルで制御されて起こっていることが明らかである。しかし、一見、仕事をしていると見えるこのガラスロッドの運動も、スイッチであることがわかる。光異性化反応を続けていくと光定常状態でガラスロッドの回転は止まる。暗所での熱的な逆異性化反応によってガラスロッドは逆方向への回転をはじめ、再びエチレン誘導体が定常状態に達するとともにガラスロッドは初期の位置で停止する。結局、この 2 つの定常状態間の行き来である運動からは、分子レベルの仕組みだけで連続して仕事を取り出すことはできない。

## 2. 研究の目的

ピストン運動であるフォトクロミック分子の光異性化反応と液晶を組み合わせた回転運動を研究の対象とし、クランクシャフト効果を分子の仕組みで構築し、光を連続的に仕事に変換する分子機械を構築すること、及びその機構を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

非可逆な相テクスチャー変化を示す光応答性キラル添加剤と液晶の混合物に関して、そのメカニズムを明らかにするために、光応答性キラル添加剤の構造と現象の相関を調べる。また、紫外線照射による正反応と青色光照射による逆反応では、光応答性キラル添加剤の配向状態が異なるという仮説をたて、そのことをアゾベンゼン部位の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移の二色性を頼りに明らかにする。

また、光エネルギーを最も効率よく仕事に変換する条件を知るため、光応答性キラル添加剤の構造と濃度、液晶の種類、液晶膜の厚み、光照射の角度や強度、温度、ガラスロッドの形態を変化させて、光エネルギーに対する仕事の割合を算出する。さらに、分子による新たなクランクシャフト機構の開発を目指して、液晶や高分子と光応答性部位を組み合わせた様々な系について、光異性化反応に対する物性変化のヒステリシスを探索する。

## 4. 研究成果

### (1) 機構の解明

メカニズムの研究においては、光異性化反応におけるねじり力変化が大きいジプロモ型面性不斉アゾベンゼンを用いた時に、trans-cis 光異性化反応(正)時と cis-trans 光異性化反応(負)時では、現れる液晶テクスチャーがなぜ異なるのかが問題であった。ひとつの仮説として、正反応では、trans-アゾベンゼン部位が基板表面に平行に配向した状態から液晶分子との相互作用の弱い球状の cis-アゾベンゼンに変化するために、光異性化反応はねじり力の減少とらせん軸の平面内での回転のみを誘起するのに対して、負反応では、配向していない cis-アゾベンゼンから急に液晶分子と相互作用する trans-アゾベンゼンがランダムな配向で発生するために、液晶のらせん軸の方向が乱されて異なるテクスチャーを与えると考えた。2方向の光異性化反応時におけるアゾベンゼン分子の配向方向を吸収スペクトル測定した結果、同じ trans/cis 比を示す光異性化段階において正反応時の方が負反応時よりも液晶中で高い吸光度を示し、負反応時は trans-アゾベンゼン分子の配向が乱れていることがわかった。

### (2) 新規光応答性キラル化合物の合成

液晶中でより大きなねじり力変化を光異性化反応によって誘起するために、新規光応答性キラル添加剤を合成する方法と新

規キラル液晶を開発する方法の2つの方法を検討した。

新規光応答キラル添加剤としては、アゾベンゼン部位を環状分子の骨格内に含む面性不斉型のキラル分子を発見し、すでに一定の成果を得ているが、今年度はそれを改良すべく、ヘキシルフェニル基を2つ置換した化合物を合成した。従来の添加剤よりも大きな初期ねじり力を示し、かつ光照射後のねじり力変化もより大きかった。この結果は、アルキル基を含むジフェニルナフタレン部位が液晶に馴染みやすいメソゲンとしての役割を果たして、キラル情報を分子間で良好に伝達したためと説明できる。もう一つの化合物としては置換シクロファン型化合物を検討した。[2.2]シクロファンのベンゼン環をアゾベンゼンの一部として利用した面性不斉型化合物を合成し、そのねじり力と光異性化反応によるねじり力変化を確認した。しかし、ねじり力は、上記環状化合物ほどは大きくないことが判明した。また別のキラル液晶の開発としては、ジコレステリルアルカノエートとコレステロールの混合系を新たに見出した。このコレステリック液晶は、ジアルキルアゾベンゼンを添加して光照射することで、可視域の広い波長域でチューニングされた円偏光反射を起こした。さらに、液晶温度からの急冷却によって液晶分子配列を保ったままでガラス化することを見出した。

(3) 円偏光によるアキラル化合物のキラル化合物への変換

光によってねじり力変化を最も大きくする方法として、アキラル化合物を光反応でキラル化合物にする方法が有効と考えた。そこで、光反応によってアキラル状態からキラリティを誘起する新規添加剤の合成と機能評価を行った。アゾベンゼンのダイマー型化合物で、両方のアゾベンゼンがトランス体である場合(トランス トランス体)にはアキラルであるが、一方がトランスでもう一方がシスである場合(トランス シス体)にはキラリティを有する化合物を合成した。初期状態としては、トランストランス体(アキラル)として存在するが、溶液中で436nm光を照射するとトランス-シス体が生成した。また、無偏光下ではトランスシス体は存在比1:1の一对の鏡像異性体として生成しているが、円偏光下では、一方の鏡像異性体がより多く生成することが、得られた溶液の円二色性スペクトルの測定から明らかとなった。過剰となる鏡像異性体のRとSは、円偏光の左右を変えることで変化した。本化合物は、ねじり力のない状態と右巻きおよび左巻きのねじり力を有する状態の3状態間を光で行き来できる新規な特性を有している。しかし、現在のところ、鏡像異性体過剰率が0.3%程度と小さいことが新規キラル添加剤として使用する上での課題である。

(4) まとめ

期間全体としては、液晶上のミクロ物体の回転運動に関し、クランクシャフト効果を効率よく発現するためのねじり力変化の大きいキラル添加剤や、[2.2]パラシクロファン構造やアゾベンゼンコレステロールジメソゲン構造を有する新規キラル添加剤、およびアキラル状態からキラリティを誘起できる全く新しい化合物の開発に成功した。さらに、クランクシャフト効果のメカニズムに関しても、光異性化反応過程での液晶中におけるキラル添加材の配向の違いであるという仮説を実験で確かめることに成功した。

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6件)

- (1) K. Rijeesh, P. K. Hashim, S.-I. Noro and N. Tamaoki, "Dynamic induction of enantiomeric excess from a prochiral azobenzene dimer under circularly polarized light", *Chem. Sci.*, 査読有り, **2015**, 6, 973-980. DOI: 10.1039/C4SC01993H
- (2) Y. Kim and N. Tamaoki, "A photoresponsive planar chiral azobenzene dopant with high helical twisting power", *J. Mater. Chem. C.*, 査読有り, **2014**, 9258-9264. DOI: 10.1039/C4TC01851F
- (3) Y. Kim, M. Wada, N. Tamaoki, "Dicholesteryl icosanedioate as a glass-forming cholesteric liquid crystal: properties, additive effects and application in color recording", *J. Mater. Chem. C*, 査読有り, **2014**, 2, 1921-1926. DOI: 10.1039/C3TC32179G
- (4) M. Roohnikan, M. Ebrahimi, S. R. Ghaffarian, N. Tamaoki, "Supramolecular self-assembly of a novel hydrogen-bonded cholesteric liquid crystal exhibiting macromolecular behaviour", *Liq. Cryst.*, 査読有り, **2013**, 40, 3, 314-320. DOI: 10.1080/02678292.2012.745907
- (5) P. K. Hashim, M. C. Basheer, N. Tamaoki, "Chirality induction by E-Z Photoisomerization in [2,2]paracyclophane-bridged Azobenzene Dimer", *Tetrahedron Lett.*, 査読有り, doi:10.1016/j.tetlet.2012.10.121 **2013**, 54, 2, 176-178
- (6) R. Thomas, Y. Yoshida, T. Akasaka, N. Tamaoki, "Influence of a Change in

Helical Twisting Power of Photoresponsive Chiral Dopants on Rotational Manipulation of Micro-Objects on the Surface of Chiral Nematic Liquid Crystalline Films", *Chem. Eur.J.*, 査読有り, **2012**, 18, 12337-12348. DOI: 10.1002/chem.201200836

〔学会発表〕(計 7 件)

- (1) Y. Kim, N. Tamaoki, "A photoresponsive planar chiral azobenzene dopant with high helical twisting power", The 15th Ries-Hokudai International Symposium, CHÂTERAISÉ Gateaux Kingdom Sapporo (北海道・札幌市), 2014年12月16日~17日
- (2) Y. Kim, N. Tamaoki, "A Photoswitchable Chiral Dopant Having a Large Change in the Helical Twisting Power for Rotational Manipulation of Doped Liquid Crystalline Film", 光化学討論会, 北海道大学 札幌キャンパス (北海道・札幌市), 2014年10月11日~13日
- (3) N. Tamaoki, "Making a Bionano Machine Stop and Go with Molecular Photoswitches", Molecular Switches Beilstein Organic Chemistry Symposium 2014, Yachthotel Chiemsee (Prien am Chiemsee, Germany), 2014年9月24日~26日
- (4) K. Rijeesh, N. Tamaoki: "Dynamic induction of enantiomeric excess from a Prochiral azobenzene dimer by circularly polarized light", Chirality 2014(26<sup>th</sup> International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26), International Hotel in Prague (Praha, Czech Republic), 2014年7月27日~30日
- (5) N. Tamaoki, "Perfect on/off photo-switching of biomolecular machine", International Workshop on Micro- and Nanomachines 2014,

Herrenhausen Palace (Hannover, Germany), 2014年7月2日~5日

- (6) Y. Kim, M. Wada, N. Tamaoki, "Reversible photon-mode color recording based on cholesteric liquid crystal", 14<sup>th</sup> RIES-Hokudai International Symposium, Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo (北海道・札幌市), 2013年12月11日~12日
- (7) P. K. Hashim, N. Tamaoki, "Induction of Point Chirality by E/Z Photoisomerization." at the 24<sup>th</sup> International Symposium on Chiral Discrimination, Hilton Fort Worth (Fort Worth, USA), 2012年6月10日~6月13日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
玉置 信之 (TAMAOKI, Nobuyuki)  
北海道大学・電子科学研究所・教授  
研究者番号：00344218

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：