

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710108

研究課題名(和文)光応答性ナノシート積層膜が示すフォトメカニカル機能の機構解明

研究課題名(英文)Mechanism of photomechanical function on photo-responsive layered hybrid

研究代表者

鍋谷 悠(Nabetani, Yu)

首都大学東京・都市環境科学研究科・特任助教

研究者番号：50457826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では光形態変化を示す光応答性分子と層状化合物からなる複合体を作製し、X線回折測定や分光測定などによりその機能発現に重要な複合体の微細構造を明らかにした。周辺環境としての層状化合物が原子レベルで分子集合構造に影響を与えることで特異な微細構造を形成し、分子レベルのコンフォメーション変化を効率良く積層ナノシート間で伝達し、ナノシートのスライド現象を誘起していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Morphology changes of a hybrid composed of photo-responsive molecule and inorganic layered compound have been successfully induced by photo-irradiation. In this study, a key nanostructure of the layered hybrid, which reversibly induce a nanosheet sliding and interlayer distance changes by photochemical reaction, have been analyzed by X-ray diffraction measurement, UV-Vis and IR absorption spectroscopy and thermogravimetric analysis.

We have found that a nanosheet sliding in the hybrid has been efficiently induced by coupling photochemical reaction of molecules with the unique nanostructure of molecular assembly, which is constructed in the interlayer spaces of inorganic layered structure. It is considered that the interaction between molecular assembly and inorganic nanosheets as a microenvironment is very important for inducing a large morphology change such as a nanosheet sliding.

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：アゾベンゼン 層状化合物 光形態変化 光機能 分子系包接環境

### 1. 研究開始当初の背景

フォトクロミック化合物が示すフォトメカニカル機能は、有機分子材料が有する新たな可能性として大変期待されている。そうした背景のもと、我々のグループでは多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体と無機層状化合物のニオブ酸ナノシートを組み合わせた有機/無機複合体が効率良くフォトメカニカル機能を発現できる系として期待出来ると考え、その作製方法や光応答性を研究してきた。特に炭化フッ素鎖の導入により飛躍的にその透過性を向上させた結果、試料を効率よく反応させることに成功し、さらに積層したナノシート断面において光反応と共にマイクロメートルスケールの形態変化を誘起できることを見出した。中でも注目すべきは水平方向への大きな形態変化であり、推定段階であるが積層したニオブ酸ナノシート間のスライド現象が誘起されていると考えられる。このスライド現象は、原理は全く異なるが、筋収縮の際のタンパク質繊維の滑り現象と非常に類似した現象であり、これまでに国内外で類似した報告例はない。そこで我々は、この層状複合体の系を新しい人工筋肉材料のモデルユニットとして捉え、その構造および反応メカニズムを理解することで、分子の機能を極限まで引き出した光機能性材料の開発が可能であると考えた。

光反応による形態変化はニオブ酸ナノシート間に吸着したアゾベンゼンの吸着構造や層間での反応性と強く相関があると考えられる。試料内の微細構造を把握しながら、光反応と同時に誘起される構造変化の解明に挑戦した。

### 2. 研究の目的

多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体とニオブ酸ナノシートの複合体は、光でナノシートスライド現象を誘起出来る極めて興味深い一例である。本研究ではアゾベンゼンのトランス-シス光異性化反応によってニオブ酸ナノシートがスライドするというフォトメカニカル機能の発現メカニズムを解明する。X線回折測定や分光測定を組み合わせることで、光反応と構造変化の相関を明らかにし、ナノシートのスライド現象を定量的に反応から構造変化そして巨視的形態変化に至るまでの機構の解明に挑戦した。特に、形態変化誘起に本質的に必要な構造は何かを明らかにすることを目指した。

### 3. 研究の方法

多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体とニオブ酸ナノシートからなる複合体のX線回折等から得られる微細構造情報と分光学的情報を合わせて測定・議論し、どのように構造形成されるか、また光反応でどのように構造変化するかを焦点を合わせて研究を進めた。具体的には以下の3つに分類される。(1)多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体

とニオブ酸の複合体と複合体過程の解析

(2)複合体の微細構造解析

(3)複合体の光反応による微細構造の変化

### 4. 研究成果

本研究では、多フッ素化アルキルアゾベンゼンとニオブ酸を複合体化したナノシート積層膜が示すフォトメカニカル機能の機構に関して、積層膜の微細構造の視点から大変重要な結果を得た。分子レベルで積層膜がどのように形成されるのか、形態変化を示す複合膜はどのような微細構造であるか、また光反応させるとその構造がどのように変化するかについて得られた成果を以下に示す。

#### (1)多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体とニオブ酸の複合体と複合体過程の解析

光反応により層間伸縮やナノシートの可逆的なスライド現象を誘起する複合膜は、メチルピオロゲン/ニオブ酸複合体を前駆体とする2段階のゲスト-ゲストイオン交換法により作製することができる。特に、上記の形態変化を示す複合膜を形成する2段階目のイオン交換(多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体のインターカレーション)は大変重要であり、そのインターカレーション過程をX線回折測定により追跡した。インターカレーションはメチルピオロゲン前駆体を5mMの多フッ素化アルキルアゾベンゼン水溶液に浸漬することで行った。図1にインターカレーションに伴う層状複合体のX線回折パターンの変化およびその回折ピーク強度の変化を示す。インターカレーション前のメチルピオロゲン前駆体の基底面間隔  $d$  は 2.27nm

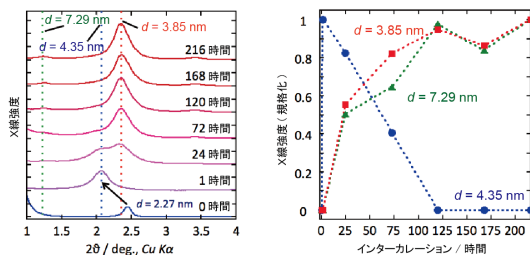


図1. インターカレーションに伴う層状複合体のX線回折パターン(左)および強度変化(右)であったが、インターカレーション開始後、1時間で回折ピークが低角側へシフトし、層間 ( $d$  値: 4.35nm) が大きく拡大した(図1左)。つまり、非常に効率良くメチルピオロゲンとアゾベンゼンのイオン交換が起こり、アゾベンゼンの二分子膜構造が形成されていることが明らかになった。また時間が経過するにつれて  $d$  値が 4.35nm のピーク強度が小さくなり、それに対して  $d$  値が 3.85nm のピークが現れた。これは層間でインターカレーションした分子がより規則的な構造を形成することで層間距離が縮小したものと考えられ、層間の分子集合構造に起因すると推察される  $d$  値 7.29nm のピーク強度が大きくなっていることとも一致した(図1右)。また、各段階で光反応させると  $d$  値 4.35nm の複合膜は層間伸縮は見られなかったが、 $d$  値

3.85nm では非常に効率良く層間伸縮した。したがって形態変化を実現するためには、層間分子の集合構造を制御することが重要で、規則性を向上させることで、効率良い形態変化を誘起できることが明らかになった。

### (2) 複合体の微細構造解析

上記(1)項で作製した層状複合体をX線回折測定に加えて、熱重量分析、赤外吸収分光や紫外可視偏光吸収分光などの実験により、その微細構造を解析した。その結果、高密度な分子吸着やアゾベンゼン部位のチルト角（配向角）分子間の水素結合などの情報が得られ、図2に模式的に示すような微細構造を形成していることが明らかになった。分子

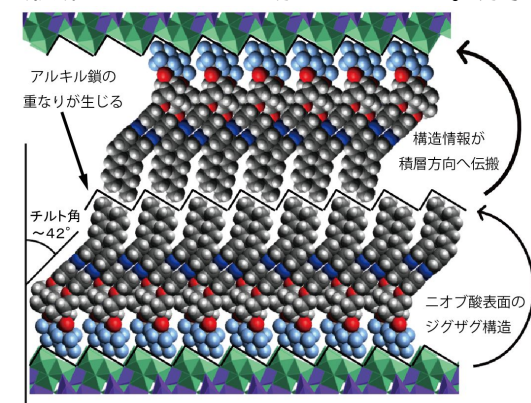


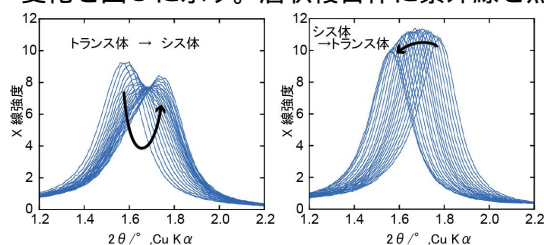
図2. 層状複合体の微細構造

の構造としては、偏光吸収測定からアゾベンゼン部位がナノシートの法線ベクトルに対して約 42°で傾いていることや赤外吸収分光によりアルキル鎖がすべてトランス配座で直鎖状に真っ直ぐ伸びていること、あるいは、アゾベンゼン分子のアミド結合部で分子間水素結合が存在することなどが明らかになった。このことから分子がナノシート面に対して小さなチルト角で吸着しているために、トランス体からシス体への光反応後に層間が縮小すると考えられる。また分子間水素結合により分子はナノシートへ強固にアンカリングされ、規則的な構造を形成していると考えられる。また最も興味深い点は、表面に2次元的なジグザグ構造をもつニオブ酸ナノシートに分子がその構造を反映して吸着する点である。ニオブ酸は、その結晶構造から表面に原子レベルの凹凸が存在する。熱分析の結果から、分子吸着断面積は  $23 \text{ \AA}^2$  とほぼ最密構造であり、単位格子面(a×c)内に二分子吸着していると考えられるが、ニオブ酸ナノシート表面のジグザグ構造により最も深い位置に一分子、その隣のサドルポイントにもう一分子吸着していると予想される。このため分子がニオブ酸表面のジグザグ構造に応じて吸着し、その結果、吸着分子もジグザグ構造の配置を取ると考えられる。またアゾベンゼン分子は層間で二分子膜構造を形成するが、下層のアゾベンゼン分子のジグザグ構造の上にもう一層の膜構造が形成されるため、ジグザグ構造の情報が伝搬し、結果として図2に示す特異な微細構造が形成

されていると考えられる。ここで特に注目したい点は、分子配置がジグザグ構造を反映することで層中心部にアルキル鎖の重なりが生じている点で、この構造によりアゾベンゼンが光異性化反応した際のコンフォメーション変化を上層の分子、さらにはナノシートへ効率良く伝達でき、ナノシートスライドを誘起出来るものと考えられる。このように、無機層状化合物の表面微細構造を利用して、分子集合系に新しい周辺環境を与えることで機能を発現させる例は国内外でも報告はなく、本系が最初の例であると考えられる。分子の機能を極限まで引き出した光機能材料開発が可能であると考えられ、材料開発におけるそのインパクトは非常に大きい。

### (3) 複合体の光反応による微細構造の変化

層状複合体を光反応させた時の層状構造および微細構造の変化について検討した。光反応に伴う層状複合体のX線回折パターン変化を図3に示す。層状複合体に紫外線を照



射してトランス体からシス体へ反応させると層間は縮小するが、その変化は2値的に変化するのに対して、逆反応（シス体からトランス体）の場合は連続的に層間が拡大する結果が得られ、層間伸縮は可逆的であるが、構造変化はかなり複雑であることが明らかになった。また同時に測定した吸収スペクトル変化からトランス体からシス体への反応およびその逆反応とも光反応が先行して進行し、その後に層構造の変化が誘起されるという結果が得られた。これは反応が蓄積あるいは共同的な反応が誘起されて構造変化を誘起していることを示しており、特にトランス体からシス体への反応の場合、層状複体内のある微小領域ごとに構造変化が誘起されていると推察され、そのため層間が2値的に変化していると考えられる。また光反応とX線回折パターンの変化から層間が縮小する場合には約 70%、拡大する場合は 50%の分子が反応すると構造変化が誘起されることが明らかになった。さらにパルス光等を用いて構造変化の時間分解測定を行うことが出来ればより詳細な機構が明らかになると期待される。

研究機関全体を通して、光形態変化を示す層状複合体の微細構造を解析し、特異な分子吸着構造など形態変化誘起に重要な構造的因子の一部を解明することが出来た。今後は時間分解測定や空間分解計測などを駆使することで、より詳細な機構解明が期待出来ると共に、多フッ素化アルキルアゾベンゼン/

ニオブ酸複合体を例として、分子集合構造の周辺環境（無機層状空間など）が機能発現に極めて重要であることを明らかに出来たことで、より積極的に周辺環境を利用して分子集合構造を精密制御し、機能を発現させるという新たなアプローチによる光機能材料開発が期待出来る。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Yu Nabetani, Hazuki Takamura, Yuika Hayasaka, Shin Sasamoto, Yoshihiko Tanamura, Tetsuya Shimada, Dai Masui, Shinsuke Takagi, Hiroshi Tachibana, Zhiwei Tong, Haruo Inoue, An artificial muscle model unit based on inorganic nanosheet sliding by photochemical reaction, *Nanoscale*, 査読有, Vol. 5, 2013, 3182-3193, DOI: 10.1039/c3nr34308a

〔学会発表〕(計21件)

堀口 治男、鍋谷 悠「アゾベンゼン/ニオブ酸複合体が示す光層間伸縮と微細構造」、日本化学会第94回春季年会、2014年3月27日～3月30日、名古屋キャンパス 東山キャンパス(愛知)

Vivek Ramakrishnan, 鍋谷 悠、「Laser Flash Photolysis study of polyfluorinated cationic surfactants containing azobenzene moiety confined in nano-layered microenvironment」、日本化学会第94回春季年会、2014年3月27日～3月30日、名古屋キャンパス 東山キャンパス(愛知)

鍋谷 悠、「ニオブ酸ナノスクロールの合成と磁場印加による配向制御」、日本化学会第94回春季年会、2014年3月27日～3月30日、名古屋キャンパス 東山キャンパス(愛知)

打越 亜紀乃、鍋谷 悠、「光機能性ナノスクロールの合成とその配向制御」、2013年光化学討論会、2013年9月11日～9月13日、愛媛大学城北地区(愛媛)

堀口 治男、鍋谷 悠、「アゾベンゼン/ニオブ酸複合ナノシートの光形態制御」、2013年光化学討論会、2013年9月11日～9月13日、愛媛大学城北地区(愛媛)

Vivek Ramakrishnan, 鍋谷 悠、「Reactivity and dynamics of polyfluorinated cationic surfactants containing azobenzene moiety in various microenvironments」、2013年光化学討論会、2013年9月11日～9月13日、愛媛大学城北地区(愛媛)

鍋谷 悠、「多フッ素化アルキルアゾベンゼン/ニオブ酸複合体の微細構造」、2013年光化学討論会、2013年9月11日～9月13日、愛媛大学城北地区(愛媛)

山本 大亮、鍋谷 悠、「Photo Isomerization of Polyfluorinated

Surfactant Having Azobenzene Moiety under High Pressure Micro-environment」、International Conference on Photochemistry 2013、2013年7月21日～7月26日、ルーバンカトリック大学(ベルギー)

鍋谷 悠、「Intercalation and Nanostructure of Azobenzene/niobate Hybrid Films」、International Conference on Photochemistry 2013、2013年7月21日～7月26日、ルーバンカトリック大学(ベルギー)

山本 大亮、鍋谷 悠、「高圧下におけるアゾベンゼン分子集合体の光異性化挙動」、日本化学会第93回春季年会、2013年3月22日～3月25日、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス(滋賀)

打越 亜紀乃、鍋谷 悠、「光機能性ナノスクロールの合成とその配向制御」、日本化学会第93回春季年会、2013年3月22日～3月25日、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス(滋賀)

Vivek, Ramakrishnan, 鍋谷 悠、「多フッ素化界面活性アゾベンゼン誘導体の種々の微小環境での光異性化挙動」、日本化学会第93回春季年会、2013年3月22日～3月25日、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス(滋賀)

鍋谷 悠、「多フッ素化アルキルアゾベンゼン/ニオブ酸のナノ構造と光誘起形態変化」、日本化学会第93回春季年会、2013年3月22日～3月25日、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス(滋賀)

鍋谷 悠、「メソポーラス材料の光機能化と局在プラズモンによる高効率化」、日本分光学会高感度部会第5回シンポジウム(招待講演)、2013年3月8日、埼玉大学東京サテライトステーションカレッジ(東京)

Vivek Ramakrishnan, 鍋谷 悠、「Photo-isomerization of Polyfluorinated Cationic Surfactants Containing Azobenzene Moiety in Various Microenvironment」、7th Asian Photochemistry Conference 2012、2012年11月12日～2012年11月15日、大阪大学 銀杏会館(大阪)

山本 大亮、鍋谷 悠、「High Pressure Effect on Photo-isomerization and Molecular Assembly in Meso Porous Microenvironment」、7th Asian Photochemistry Conference 2012、2012年11月12日～2012年11月15日、大阪大学 銀杏会館(大阪)

鍋谷 悠、「Morphology Analysis of Azobenzene/niobate Nanocomposites」、7th Asian Photochemistry Conference 2012、2012年11月12日～2012年11月15日、大阪大学 銀杏会館(大阪)

打越 亜紀乃、鍋谷 悠、「光機能性ナノスクロールの配向制御」、2012年光化学討論

会、2012年9月12日～14日、東京工業大学  
大岡山キャンパス(東京)

鍋谷 悠、「アゾベンゼン/ニオブ酸複合体  
の光誘起ナノシートスライド」、2012年光化  
学討論会、2012年9月12日～14日、東京工  
業大学 大岡山キャンパス(東京)

鍋谷 悠、「PHOTO-INDUCED NANOSHEET  
SLIDING OF POLYFLUOROALKYL  
AZOBENZENE/NIOBATE NANOCOMPOSITES」、XXIV  
IUPAC Symposium on Photochemistry、2012  
年7月15日～7月20日、コインブラ大学(ポ  
ルトガル)

② 鍋谷 悠、「Fabrication of Photo-  
responsive Mesoporous Hybrid Spheres」、  
Yamada Conference LXVI - International  
Conference on the Nanostructure-Enhanced  
Photo-Energy Conversion、2012年6月3日  
～6月6日、日本科学未来館(東京)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鍋谷 悠 (NABETANI, Yu)

首都大学東京・都市環境科学研究科・特任  
助教

研究者番号：50457826