

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620066

研究課題名(和文)音と光による超分子ナノファイバーの構造と状態制御

研究課題名(英文)Controls of the Structure and Status of Supramolecular Nanofibers with Sound and Light

研究代表者

津田 明彦(Tsuda, Akihiko)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20359657

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文): 本課題では、ナノスケール分子機械への応用を目指し、音と光、二種の物理刺激に応答して状態や性質を変化させるインテリジェントナノファイバーの開発を行った。長鎖アルキル鎖とアミド部位もしくは尿素部位を有するアゾベンゼン誘導体とジチエニルエテン誘導体を合成し、音と光に反応する超分子ナノファイバーの構築に成功した。それらは音響配向を示し、それぞれ、紫外光と可視光による音誘起LDのON-OFF, 誘起LDの波長切り替えができる多刺激応答性超分子ナノファイバーとしての機能を有することを見出した。

研究成果の概要(英文): In this study, we have demonstrated syntheses of intelligent nanofibers capable of switching their properties in response to the two physical stimuli, sound and light, with an objective to develop nanoscale molecular machines. We have newly synthesized sound/photo-responsive supramolecular nanofibers composed of an azobenzene derivative (AZ) and a dithienylethene derivative (DTE). These nanofibers exhibited sound-induced alignments in the solutions. We found that AZ and DTE nanofibers exhibit ON-OFF switching and wavelength switching, respectively, of the sound induced linear dichroism with UV and visible light.

研究分野：合成化学

キーワード：超分子 光化学 フォトクロミズム 音化学 分子集合体 有機化学

1. 研究開始当初の背景

光、電気、磁場、超音波などの物理的な刺激によって、分子および分子集合体の構造や機能を機械のように操作しようとする研究が盛んに行われている。しかし、人間の耳で聴くことができる可聴音によるそのような試みは、これまで全く例がなかった。しかし最近、当研究グループは、可聴音に反応して整列する超分子ナノファイバーの開発に成功し、それを実現した(図1)。ナノファイバーのサンプル溶液に人の声と同程度の周波数の可聴音をスピーカーから照射すると、音の振動によって発生した音響流によってナノファイバーが整列する。本現象は、ナノスケールの分子集合体のみで確認できており、共有結合で連結した巨大なポリマーなどにはこのような現象を確認できないことから、ナノファイバーの特異的な性質であると考えられる。上記研究は、音を認識するナノスケール分子の初めての例として注目され、そのさらなる発展が期待されている。

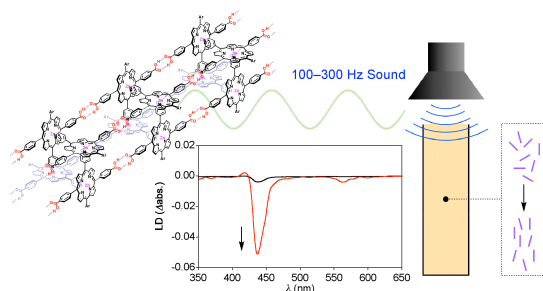


図1. 超分子ポルフィリンナノファイバーの音響配向と誘起 LD スペクトル。

2. 研究の目的

上記のような背景において、本研究課題では、超分子ナノファイバーの音響配向現象の光制御を企てた。超分子ナノファイバーの音響配向挙動は、ナノファイバーの長さ、硬さ、太さ、溶媒との親和性などに大きく依存する。ナノファイバーを構築するユニット分子の構造を光で可逆に変化させ、それが構築する巨大な分子集合体の構造や性質の変化にアウトプットさせることによって、音響配向挙動の変化を引き起こすことが期待できる(図2)。本課題では、ナノスケール分子機械への応用を目指し、音と光、二種の物理刺激に反応して状態や性質を変化させるインテリジェントナノファイバーの開発を行った。

分子の状態操作を、耳で聴くことができる可聴音で行うことができれば、人が、分子や分子集合体のふるまいを声で制御できるようになり、新しいナノマシンや機能性ナノ材料の開発につながることを期待される。ここに光応答性ユニットを組み込むことで、異なったチャンネルでの分子機能の制御が可能となり、機能性ナノマテリアルとしての性能と価値がより一層高まることを期待される。

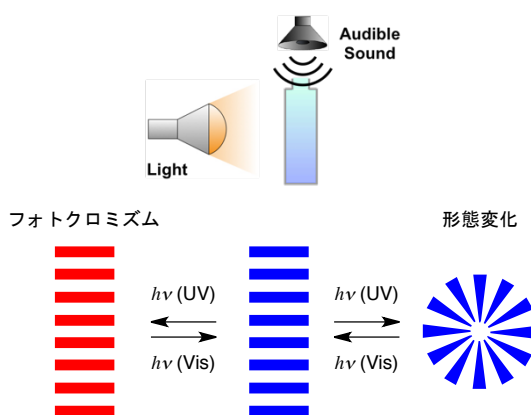


図2. 光による音響配向現象制御のコンセプト

3. 研究の方法

音響配向および光異性化を期待し、超分子ナノファイバーを構築するユニット分子のコアにアゾベンゼンやジアリールエテンなどの光異性化ユニットを組み込んだ化合物を新しく合成し、溶液中におけるその自己集合化挙動を¹H NMR スペクトル、紫外可視吸収スペクトルなどによって調査した。光異性化前後の自己集合体の構造を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて視覚化し、それらの音響配向挙動を、直線二色性 (LD) スペクトルを用いて調査した。

4. 研究成果

(1) 光応答性ユニットとして、アゾベンゼンのコアに有する AZ を設計・合成した(図3)。

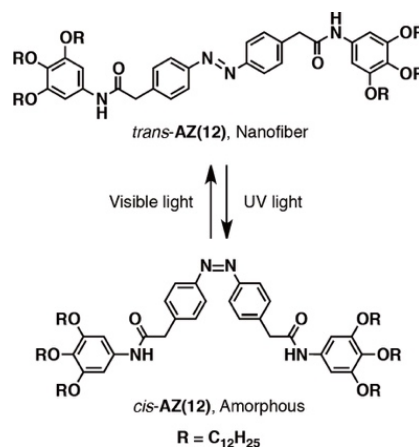
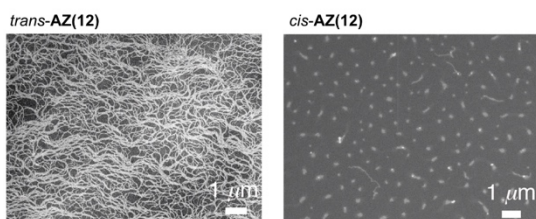


図3. AZ の分子構造

アゾベンゼンは光異性化による大きな分子構造の変化によって、集合体の形状を変化させることが知られている。*trans-AZ* はシクロヘキサン中で自己集合し、ファイバー状の集合体を形成することがわかった(図4a)。*trans-AZ* に 365 nm の紫外光を照射すると、AZ は *cis* へと異性化し、集合体はアモルファス状の凝集物に形態が変化した。これら両異性体の音響配向挙動を直線二色性 (LD) スペクトルに

よって評価した(図 4b)。ファイバー構造を持つ *trans*-AZ 集合体は可聴音照射によってその吸収帯に対応する波長で LD を誘起し、音響配向を示すことがわかった。一方アモルファス状の *cis*-AZ 集合体からは、可聴音照射を行っても LD 誘起は見られず、溶液中で配向を引き起こさないことが明らかになった。本研究では、音響配向の ON-OFF を光によって制御することに成功した。

(a) SEM Images



(b) LD Spectra

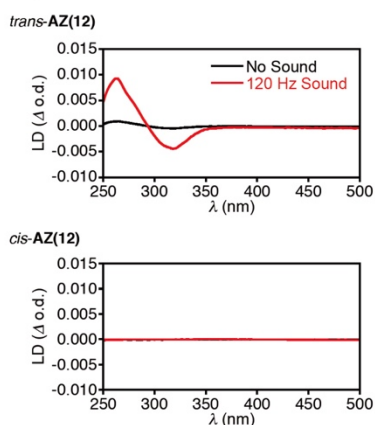


図 4. (a) (左) *trans*-AZ 集合体および (右) *cis*-AZ 集合体の SEM 像, (b) (上) *trans*-AZ および (下) *cis*-AZ の LD スペクトル

(2) さらなる研究の発展として、次に光応答性ユニットとしてジアリールエテンを組み込んだ DEU を新たに設計・合成した (図 5)。

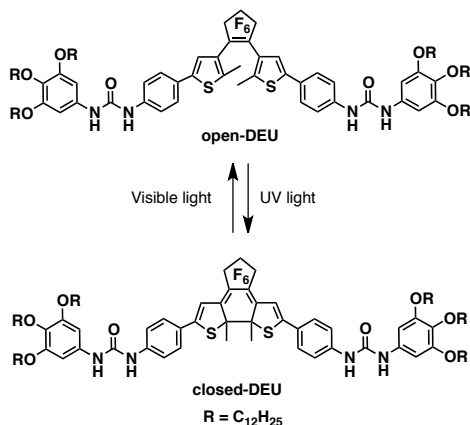


図 5. DEU の分子構造

ジアリールエテンはアゾベンゼンと異なって、

光異性化による大きな色変化を引き起こすが、構造変化が小さく、分子集合体の形態を維持したまま異性化することが知られている。ここでは、そのような性質を利用して、光による音響誘起 LD の波長変換を企てた。合成した DEU_{open} は *n*-ヘキサン中でファイバー状構造を形成し、365 nm の紫外光照射によってファイバー構造を維持したまま closed 体へと異性化した (図 6a,c)。異性化の前後で吸収スペクトルが大きく変化して、両方の状態で音響誘起 LD が観測された (図 6e,f)。一方、 DEU_{closed} から直接、集合体を形成させたところ、粒状集合体の形成が見られた (図 6b)。しかし、ファイバー構造ではないため、音響誘起 LD が見られなかった。600 nm の可視光照射によってそれを open 体へと異性化させると、集合体はファイバー状に変化し (図 6d)、音響誘起 LD を与えた (図 6e,f)。本研究では、光によって音響誘起 LD の波長変換に成功した。

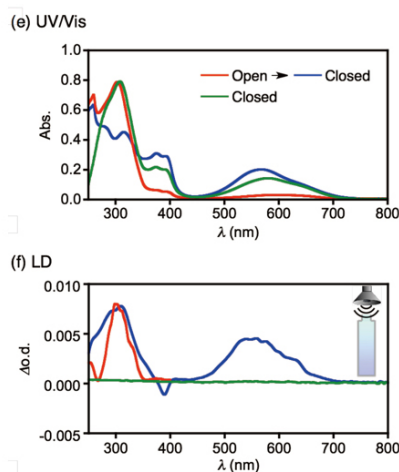
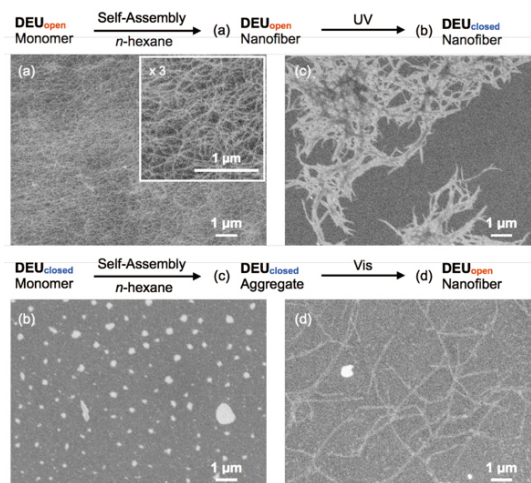


図 6. (a-d) DEU_{open} と DEU_{closed} の光照射前後における SEM 画像 (e, f) DEU_{open} ファイバー、 DEU_{closed} ファイバーおよび DEU_{closed} 粒子の UV-Vis 吸収スペクトルと LD スペクトル

本研究課題において我々は、アゾベンゼンやジアリールエテンをコアに組み込むことによって、紫外光と可視光により音響配向の ON-OFF や、誘起 LD の波長切り替えができ

る多刺激応答性超分子ナノファイバーを創ることに成功した (図 7)。

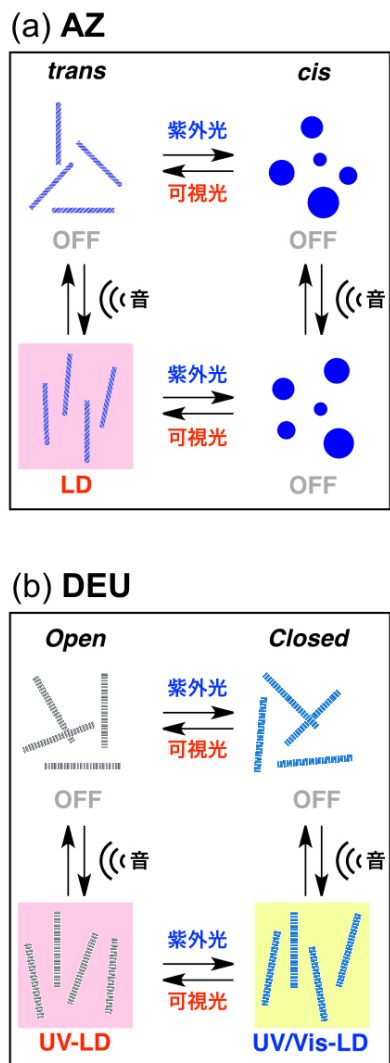


図 7. (a) アゾベンゼンを組み込んだ超分子ナノファイバー, (b) ジアリールエテンを組み込んだ超分子ナノファイバーの音響配向とフォトクロミズム

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 3 件)

① Yasuhisa Hotta, Satomi Fukushima, Jin Motoyanagi, and Akihiko Tsuda, Photochromism in Sound-induced Alignment of a Diarylethene Supramolecular Nanofibre, *Chem. Commun.* 査読有, **2015**, *51*, 2790–2793. (Highlighted in Inside Back Cover)
DOI: 10.1039/c4cc09702e

② 津田 明彦、渦を巻き、音でならぶ、超分子ナノファイバー、現代化学(東京化学同人)、査読無、**2015**, No. 536, 41–46. (表紙でハイライト)

③ Yasuhisa Hotta, Shunsuke Suiko, Jin Motoyanagi, Hiroshi Onishi, Taisuke Ihozaki, Ryuichi Arakawa, and Akihiko Tsuda, A Physical Operation of Hydrodynamic Orientation of an Azobenzene Supramolecular Assembly with Light and Sound, *Chem. Commun.* 査読有, **2014**, *50*, 5615–5618. (Highlighted in *Nature Chem.* **2014**, *6*, 459)

DOI: 10.1039/C4CC02078B

[学会発表] (計 4 件)

① Yasuhisa Hotta, Jin Motoyanagi, Akihiko Tsuda, Photocontrol of Acoustic Alignments of Supramolecular Nanofibers (Poster), Supramolecular Photochemistry Faraday Discussion, 2015年9月15–17日, Cambridge, UK

② Akihiko Tsuda, Yasuhisa Hotta, Jin Motoyanagi, Photocontrol of Acoustic Alignments of Supramolecular Nanofibers (Poster), Supramolecular Photochemistry Faraday Discussion, 2015年9月15–17日, Cambridge, UK

③ 津田明彦、音や光に応答して状態や性質を変化させる超分子集合体、大阪市立大学理学研究科 談話会、2015年5月26日、大阪市立大学杉本キャンパス (大阪府)

④ 堀田泰久、本柳仁、津田明彦、光と音による超分子ナノファイバーの動的配向制御、2014年光化学討論会、2014年10月11–13日、北海道大学札幌キャンパス (北海道)

[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：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kobe->

[u.ac.jp/~akihiko/Welcome.html](http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/Welcome.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津田 明彦 (TSUDA, Akihiko)

神戸大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：20359657

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：