

# 研究報告書

## 「超分子構造体の光誘起形態変化と光駆動物質輸送」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 東口 顕士

### 1. 研究のねらい

本研究では、最終的な目標を「超分子構造体と光エネルギーを用いた物体移動」とし、その光運動特性と適用範囲についての検討を、また要素技術として超分子構造体の可逆形態変化の構築やメカニズム解析を行う。

まず分子の光異性化により駆動される、超分子構造体の可逆形状変化を目指す。超分子構造体の形状は分子間相互作用の異方性に影響されるため、分子構造を光反応で変えることで全体形状も変化させることが出来る。一般には形態変化の可逆性は乏しく、例えば飛散した超分子構造体が元の位置・形状に戻ることは難しい。本研究では微細構造と可逆性の関係を明らかにする。

また分子構造の違いによる超分子構造体の形態変化応答の差異についても検討する。前述の通り、コア部位の光異性化が超分子構造体の可逆形態変化に寄与しているが、そこに置換基が与える影響を検討し、別種の応答を示す化合物を開拓する。

最終的に、この超分子構造体の変化を利用し、物体を光照射スポットに向けて移動させる試みを行う。前述の可逆形態変化にも関係するが、光照射スポット周辺では超分子構造体の微細構造が変化するため、周辺の水媒体の粘度もそれに伴い変化する。また光照射スポットでは熱が発生するので熱対流も起こり、これらを組み合わせて物体移動を図る。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

研究目的は、主として A 超分子構造体の可逆形状変化のメカニズム解析、B 可逆的ベシクル形成を利用した物質取り込みと移動、および主目的である C 超分子構造体を利用し物体を光照射スポットに向けて移動させる試みで、概ね達成した。

A について、超分子構造体はナノスフィアとナノファイバー間で相転移を示しており、ファイバーの伸長・収縮や粘度変化により復元することを確認した。本系で取り扱っている両親媒性化合物は、親水部がトリエチレングリコール鎖であり、温度変化に伴い水和・脱水和することが知られている。すなわち、初期状態ではナノスフィアおよびその集合体であるコアセルベート構造であったが、紫外光による光異性化後はナノファイバーに変化することで押し出しによる分裂が起こる。また可視光照射でナノスフィアに戻る際には集合構造を作るため、超分子構造体が収縮し、遠くに飛散していたものも元の位置に戻って大きな球状構造体に戻る。

B は、光による物体移動を目的として、球状構造体の再形成時に内部に物体を取り込ませて、それを狙って運動させることを目指した。ただし目的である物体光移動のための手段の一つであり、研究テーマ C においてそれが達成されたため、詳細な検討は行わなかった。

C は、主目的である光照射スポットへのポリマービーズ集合挙動を達成し、その機構に光発

生するファイバー状超分子構造体による粘度増大が寄与していることを確認した。超分子構造体およびターゲットのポリマービーズを水中に分散させ、紫外光照射を上向きにスポット径 100  $\mu\text{m}$  程度で行うと、その周囲に熱対流が形成された。その時サンプル底面では照射スポットに向けた水流が形成され、それによってポリマービーズが動いた。

## (2) 詳細

研究目的は、主として A 超分子構造体の可逆形状変化のメカニズム解析、B 可逆的ベシクル形成を利用した物質取り込み、および C 超分子構造体を利用し物体を光照射スポットに向けて移動させる試みである。主目的である C を達成した。

**研究テーマ A 「ジアリールエテン超分子構造体の光・熱誘起形態変化の基本条件を明らかにする」**

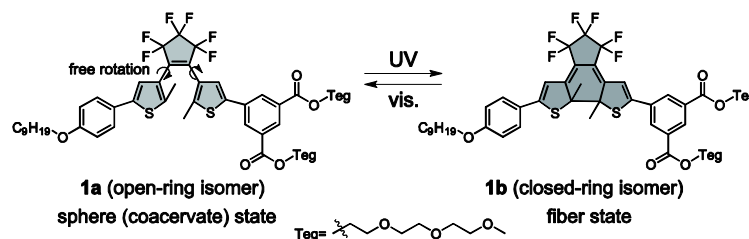


図 1 両親媒性ジアリールエテン 1 の光反応

両親媒性ジアリールエテン 1 (図 1) の超分子構造体が可逆的な形態変化を示していることを光学顕微鏡で確認した。初期状態では粒径 1-10  $\mu\text{m}$  程度の無色の球状構造体が多数存在し、UV 照射すると球状構造を保ったまま青色に着色し、さらに UV 照射を続けると微小な球状構造体が周囲に飛散した。このとき赤紫色の不定形領域が周囲に広がっていた (図 2a)。続いて可視光を照射すると、この不定形領域が収縮することで飛散していた超分子構造体が元の位置に戻り、球状構造体が再形成した (図 2b)。

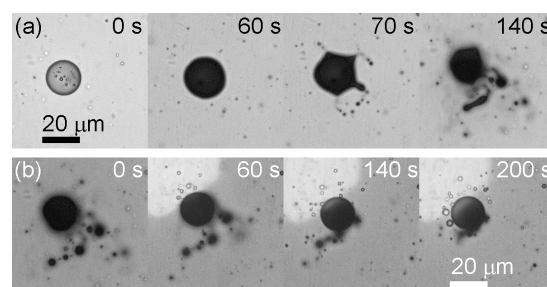
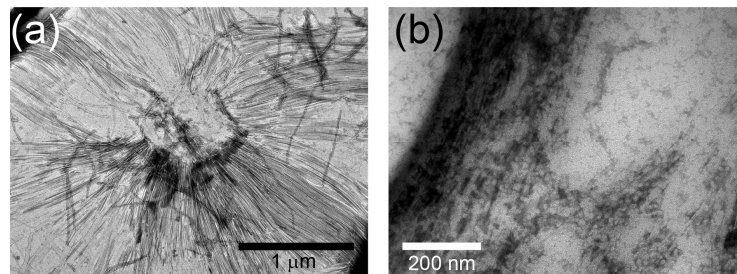


図 2 超分子構造体の光誘起形態変化 (a) UV 照射による分裂 (b) 可視光による融合

微細構造を TEM 観察した結果、球状構造体に UV を照射すると放射状にファイバー構造が形成され、その後の可視光照射によりファイバーが部分的に nm サイズの球状構造体に変化していることが確認できた (図 3)。すなわち、UV 照射による分裂はファイバーによる押し出しが原因となっており、可視光照射による再形成はナノスフィアが不安定で互いに融合することでファイバーが短くなり、全体が収縮して融合することで起きていると推測された。同様の現象

は温度変化によっても起こり、また乾燥条件下ではファイバー相は形成されないことから、LCST 転移に基づく挙動であると推測された。



**図3** 超分子構造体の微細構造のTEM観察 (a) UV照射によるファイバー生成(b)可視光照射によるスフィアへの相転移

またテーマAの派生として、「別挙動を示す化合物の開拓」を行った。基本構造であるジアリールエテン1に対して、変更を加えられる場所は主に(a)ポリエチレングリコール鎖長(b)アルキル長(c)コアのジアリールエテンの構造(d)リンカー部位である。うち(a)の親水部の長さについては、過去に類似研究があり水溶性に影響することが知られている。(b)は球状構造体の内部微細構造である共連続コアセルベートの相分離サイズに主として影響した。(c)は例えばチオフェン環にメチル基を追加するだけでファイバー相を形成しなくなり、あるいはチオフェン環の置換位置を変えると会合状態でも蛍光性を示すなど物性変化への寄与が大きい。(d)はアミド基をリンカーに用いることで、ファイバーではなくシート構造を形成するようになり、水素結合ネットワークにより変形速度が10倍程度に増大した。

#### 研究テーマB「可逆的ベシクル形成を利用した物質取り込み」

光による物体移動を目的として、球状構造とファイバーの間での変化を利用して内部に物体を取り込ませ、それごと運動させることを目指した。球状構造体は正確にはベシクルではなく、両親媒性ジアリールエテンと水の共連続構造になっていたが、いずれにせよ球状構造体の再形成時に物体を取り込ませることができた。ただし主目的としての物体の光移動が研究テーマCにおいて達成されたため、本手法の詳細な検討は行わなかった。

#### 研究テーマC「超分子構造体形態変化とブラウン運動を利用した光駆動物質輸送」

ファイバー相の生成を元にした光ピンセット類似の物体移動、ただしブラウン運動ではなく光誘起熱対流を用いる系を構築した。サンプルに用いたのは、前述の超分子構造体の水分散液中に、運動ターゲットとして多数のポリマービーズを導入したものである。これにUV照射すると、超分子構造体がフォトクロミズムを示すのに伴いポリマービーズが照射スポットに集合した(図4)。

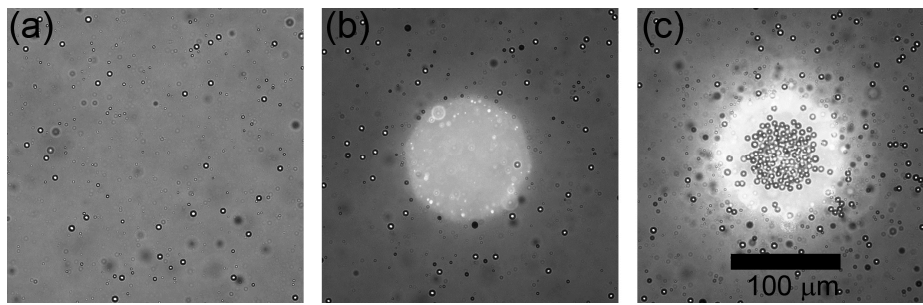


図 4. ポリマービーズの UV 照射スポットへの集合現象 (a) 0 min, (b) 0.5 min, (c) 13 min。集合速度は光強度や超分子構造体の量に依存する。

この機構には熱対流の形成と粘度の増大が関わっている。UV 照射はサンプル下面側から上向きであるため、超分子構造体の下面で主に光を吸収し、上向きの熱対流が形成される。このときガラスセル底面では水媒体が照射スポットに向けて流れ込み、それに伴いポリマービーズが移動した。一方で上昇流はビーズを浮かせるほど強くないため、ビーズは照射スポット内に蓄積する。また粘度の増大はポリマービーズ集合効率に寄与する。すなわちファイバーの生成に伴う水媒体の粘度増加により、ポリマービーズへの運動量輸送が高効率化されている。確認のためにファイバーが生成しない誘導体を用いて比較したところ、ポリマービーズはほとんど集合挙動を示さず、推測された機構が正しいことがわかる。

この集合挙動を元に、照射スポットを動かすことで多数の物体に対する光ピンセット類似的な挙動を達成した。加えて、UV 照射を停止してもファイバーは保持されているため物体の拡散が抑制され、可視光照射をトリガーにして拡散するという特徴を有していた。

### 3. 今後の展開

本系は光による遠隔物体操作系である。光照射による物体の移動という観点では光ピンセットと同様であるが、本系の特徴はレーザーのような大光量を必要とせず、また円形だけでなくある程度までは光照射スポットの形状に添う形でポリマービーズを集合させることができる。また運動速度/光密度のエネルギー効率は光ピンセットほどではないが類似系と同程度以上である。今後は運動速度向上や照射スポット形状追従性の向上など、性能の改善を行う。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

本研究では、最終的な目標「超分子構造体と光エネルギーを用いた物体移動」を概ね達成できた。光照射スポットへのポリマービーズの集合が起こり、そこに超分子構造体の寄与があることを確認した。

本成果は光照射による物体の移動という観点では光ピンセットと同様であるが、レーザーのような大光量を必要とせず、また光照射スポットの形状にある程度添う形で多数の物体を同時に集合させることができる。よって別機構の光アクチュエーターとして、水中の物体の遠隔操作に利用できる。

研究実施体制は本人及び各年度2名の学生と共同で行った。研究費執行はほぼ終了し、

本研究予算で購入した装置により研究を進展させた。本研究は分子の性質の光変化を利用して超分子構造体の構造変化に繋げ、それによる光駆動技術へ展開したものである。系の構築のために試行錯誤した期間があったものの、最終的には主目標を達成した。細かな課題はまだ残っており、今後も本研究を続けていく。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

東口研究者は、超分子構造体と光エネルギーを用いた物体移動という本研究の目的は概ね達成した。研究の進め方は、まず、①超分子構造体の可逆形状変化のメカニズム解析として、ジアリールエテン超分子構造体の光・熱誘起形態変化の基本条件を明らかにした。次に、②可逆的ベンクル形成を利用した物質取り込みを行った。さらに、③光照射スポットへのポリマービーズの集合が起こり、そこに超分子構造体の寄与があることを確認した。このことから、光ピンセットとは別機構の光アクチュエーターとして、水中の物体の遠隔操作に利用できる可能性を見出した。今後は、光照射による遠隔物質操作の性能向上と本機能が役立つ応用展開を期待する。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- |  |
|--|
| 1. K. Higashiguchi*, G. Taira, J.-i. Kitai, T. Hirose, K. Matsuda*, Photoinduced Macroscopic Morphological Transformation of an Amphiphilic Diarylethene Assembly: Reversible Dynamic Motion, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2015</b> , <i>137</i> , 2722–2729. |
| 2. K. Kawai*, K. Higashiguchi, A. Maruyama, T. Majima, DNA Microenvironment Monitored by Controlling Redox Blinking, <i>ChemPhysChem</i> <b>2015</b> , <i>16</i> , 3590–3594.  |
|  |
|  |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件  
該当無し

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. K. Higashiguchi, G. Taira, J. Kitai, T. Hirose, K. Matsuda, Photoinduced macroscopic morphological transformation of an amphiphilic diarylethene Assembly: Reversible dynamic motion”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015
2. 菊池裕嗣、樋口博紀、奥村泰志、東口顕士, “液晶のトポロジカル欠陥と高分子の相互作用”, *高分子*, 2015, 64(11), 721–726.
3. 東口顕士, “構造色バルーンの溶媒応答性および光制御”, ナノ・マイクロカプセル(状粒子)

の調製・評価・応用《検討例集》, 技術情報協会.

4. 東口顕士, “超分子構造体の光誘起形態変化と光駆動物質輸送”, 第 2 次先端ウオッチング調査「社会の持続的発展のための分子技術」, 日本化学会.
5. 東口顕士, “マイクロビーズを直線配列させる”, 化学, 2013, 68, (5), 67-68. (2013.5)