

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：22701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07104

研究課題名(和文) サブナノ空間の応力誘起変態特性を示す多孔質超弾性体の創製

研究課題名(英文) Synthesis of porous superelastic materials with stress-induced transformability of subnano-space

研究代表者

高崎 祐一 (Yuichi, Takasaki)

横浜市立大学・国際総合科学部(八景キャンパス)・客員研究員

研究者番号：30779658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超弾性(応力負荷・除荷による可逆的な結晶相転移を伴う固体変態特性)を示す多孔性金属錯体の合成を目指し、様々な低分子有機化合物の単結晶に関して応力誘起変態を探索し、超弾性発現の鍵となる分子構造・結晶構造等を調べた。その結果、超弾性と同様のせん断型応力誘起変形ではあるが自発逆変形性を持たない"強弾性"を示す低分子有機化合物を見出した。顕微鏡下観察、単結晶X線構造解析、単結晶試料のせん断試験により、ミクロ-マクロ両面からの強弾性変形機構の解明および機械的特性の観測に初めて成功した。これまでに見出した超弾性体と強弾性体の構造的知見は、多孔性超弾性体等の多様な超弾性材料の創出に役立つ。

研究成果の概要(英文)：We have approached to synthesize a porous metal complex showing superelasticity. In order to achieve it, we initially searched stress-induced transformation in single crystals of various low molecular-weight organic compounds, and investigated key molecular structures or crystal structures for exhibiting superelastic nature. As a result, we have found several low molecular weight organic compounds showing "ferroelasticity" which is a shear stress induced deformability of crystals similar to superelasticity but does not have spontaneous reverse deformation. We succeeded for the first time in elucidating the mechanism of ferroelastic deformation by observing the mechanical properties in addition to the microscopic structural changes and macroscopic crystal deformations. These structural knowledge obtained so far are useful for the synthesis of various of the superelastic materials and ferroelastic materials.

研究分野：錯体化学

キーワード：有機超弾性 有機強弾性

1. 研究開始当初の背景

超弾性は1932年にAu-Cd合金で見出されたゴム状弾性^[1]を起源とする特異な固体物性であり、形状記憶合金として知られる合金材料の高い形状復元性の源泉でもある。これまで、超弾性研究は冶金学や応用物理学分野の一領域に過ぎず、物質的制限から化学者が立ち入る余地はなかった。しかし、2014年に高見澤らは、テレフタルアミドの単結晶が超弾性挙動を示すのを発見し^[2]、また2016年にはテトラ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの単結晶が合金様の形状記憶効果を示すのを明らかにした^[3]。これらの成果は、有機物結晶(分子性結晶)において、特定の構造ないしは環境(温度・圧力等)条件下において超弾性ないし形状記憶効果が見られることを示唆している。

報告者は2015年に多孔性金属錯体である安息香酸銅(II)ピラジン付加物の単結晶が超弾性挙動を示すことを報告した^[4]。この物質の超弾性における結晶構造変化は、結晶内部の一次元ナノチャンネルの方位を可逆的にスイッチすることも明らかにした。超弾性における可逆的な結晶構造変化は、結晶内部の極小サイズの空隙構造・配向・次元性等をマクロの機械的刺激により可逆的かつ能動的に操作しうる新たな手法になると考え、本研究を立案した。

本研究により、1970年代に森和亮が金属錯体のガス吸着現象を発見してから始まったMOF等の研究分野において、応力誘起構造変換によるガス吸着現象・ガス透過現象の能動的制御という新しい固体機能化が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、超弾性(応力負荷・除荷による可逆的な結晶相転移を伴う固体変態特性)を示す多孔性金属錯体の合成を目指し、様々な低分子有機化合物の単結晶に関して応力誘起変態を探索し、超弾性発現の鍵となる分子構造・結晶構造等を調べることを目的とした。

3. 研究の方法

超弾性発現の構造的要因を探る段階においては固体の構成単位を金属錯体に限定する必要がなく、容易に単結晶化が行える有機結晶での実験が適している。そこで、様々な有機物をメタノール、アセトン、アセトニトリル等の適当な有機溶媒を用いて再結晶し、サブミリメートルサイズの単結晶を得た。これを用いて、顕微鏡下でのせん断実験、単結晶X線構造解析、DSC測定による温度誘起相転移の調査、機械試験機による単結晶のせん断試験を行った。

4. 研究成果

様々な有機物単結晶の変形性を調べた結果、超弾性と同様の応力誘起変形ではあるが自発逆変形性を示さない”強弾性”を示す有機化合物(5-クロロ-2-ニトロアニリン、アジピン酸)を見出した。顕微鏡下観察、単結晶X線構造解析、単結晶試料のせん断試験により、ミクロ-マクロ両面からの強弾性変形機構の解明および機械的特性の観測に初めて成功した。

5-クロロ-2-ニトロアニリンの単結晶にせん断応力を負荷すると新たな結晶ドメインが出現し、逆向きの応力を負荷するとこのドメインがスムーズに縮小して最終的に消失するのを顕微鏡下で観測した(図1a)。単結晶X線構造解析と面指数決定により、この結晶変形は分子配向変化を伴う双晶変形であるのが分かった(図1b)。応力除荷時に自発的に結晶ドメインが縮小しなかったのは、これが双晶であるために二つの結晶ドメインの間にギブスエネルギー差が生じないためと解釈できる。

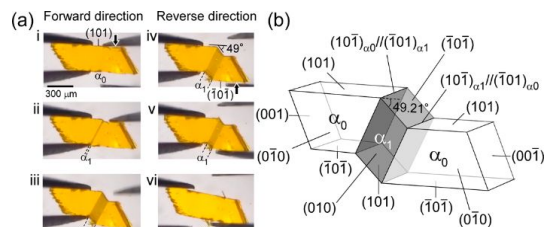


図1. 5-クロロ-2-ニトロアニリン単結晶の強弾性挙動。

この結晶のせん断試験を行い応力-歪み曲線を取得すると、強弾性に特有のヒステリシスループが見られた(図2)。また、このヒステリシスループから散逸エネルギー密度は216 kJ m⁻³と見積もられ、双晶変形挙動を示す3,5-ジフルオロ安息香酸単結晶の超弾性の散逸エネルギー密度(15.47 kJ m⁻³)よりも約14倍も大きいことが分かった。これは、効率的な振動吸収材に期待される特性である。(成果)

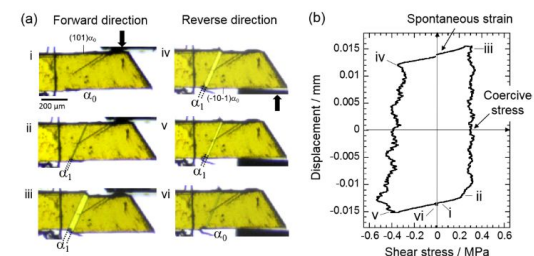


図2. 5-クロロ-2-ニトロアニリン単結晶のせん断試験結果(25)。

同様の強弾性挙動はアジピン酸の単結晶においても観測された(図3, 4)。(成果)

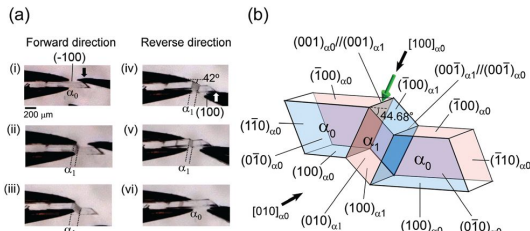


図 3. アジピン酸単結晶の強弾性挙動

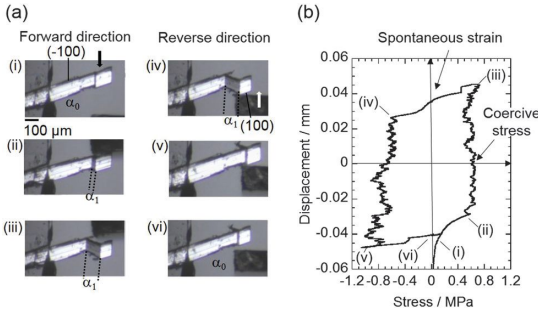


図 4. アジピン酸単結晶のせん断試験結果 (25) .

この強弾性においては、分子コンフォメーションの変化がマクロの結晶変形と強く相関しており、分子が密集している結晶内部においても、分子内の結合角度・二面角等の調整でスムーズに分子配向変化が起こることが分かった (図 5) .

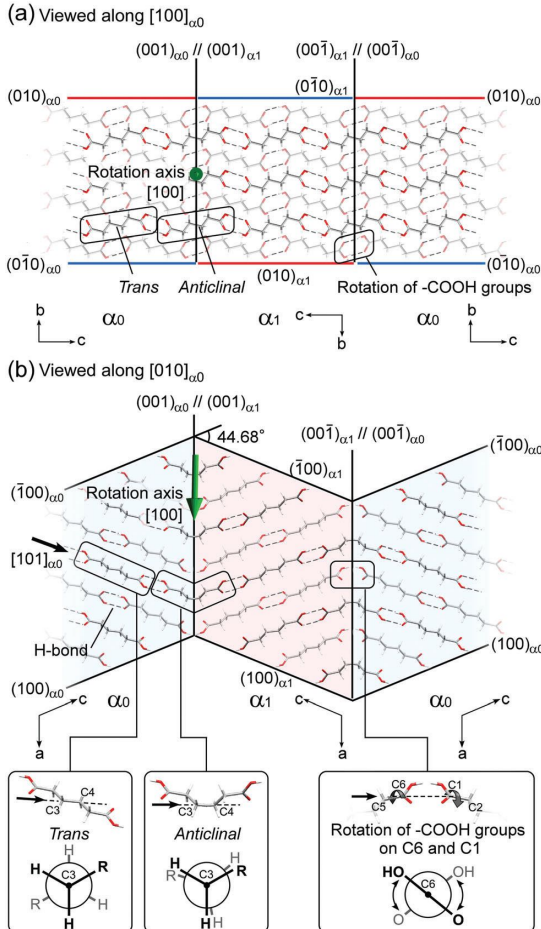


図 5. 分子コンフォメーション変化によるアジピン酸の強弾性変形機構

これまで強弾性は原子性固体である合金等の無機材料において研究されてきたが、分子性固体である有機物単結晶の強弾性 (有機強弾性) の研究は殆ど行われていなかった。本研究で見出した有機強弾性は、分子配向変化、分子コンフォメーション変化を伴う双晶変形機構により生じる。これは、高い構造自由度に起因する分子柔軟性を特徴とした新しい強弾性材料である。

強弾性は変形した固体形状を元に戻すために逆向きの応力負荷が必要である以外は、除荷により自発的の形状復元が起こる超弾性と本質的に同様のせん断型無拡散変形である。本研究における構造解析・機械特性観測から得た知見は今後の超弾性探索・合成に活かせる。超弾性を示すテレフタルアミドや強弾性を示す 5-クロロ-2-ニトロアニリンのようなベンゼン環を主骨格とする分子性結晶に限らず、アジピン酸のような直鎖状ジカルボン酸の分子性結晶でも応力誘起の可逆的な結晶構造変化が生じることが分かった。したがって、超弾性・強弾性が発現する要因は分子構造と大きく関係せず、むしろ結晶化した際のパッキング構造が最重要であることが強く示唆された。アジピン酸結晶のようなパッキングでは、異方的形状をもつ分子が密に詰まるために分子回転による配向変化は困難になるが、分子形状変化による配向変化が可能な場合には、応力誘起の結晶構造変化が起こる可能性がある。本研究が目指した多孔性の分子性結晶において超弾性ないし強弾性を発現させる場合、空隙の存在により分子配向変化に必要な空間的余剰は十分確保されるものの、分子間相互作用が働く部位が限定的になると考えられるため、応力負荷下で安定に結晶構造を保つことが分子設計上の課題になるものと予測される。

<引用文献>

- [1] A. Ölander, J. Am. Chem. Soc., 54, 1932, 3819-3833.
- [2] S. Takamizawa and Y. Miyamoto, Angew. Chem., Int. Ed., 53, 2014, 6970-6973.
- [3] S. Takamizawa and Y. Takasaki, Chem. Sci., 7, 2016, 1527-1534.
- [4] Y. Takasaki and S. Takamizawa, Nat. Commun., 6, 2015, 8934.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

Mir Sajjad Husain、Takasaki Yuichi、
Engel Emile Richard、Takamizawa
Satoshi、Ferroelasticity in an Organic
Crystal: A Macroscopic and Molecular
Level Study、Angewandte Chemie
International Edition、査読有、56 巻、
2017、15882 - 15885、DOI:
10.1002/anie.201707749

Engel Emile R.、Takasaki Yuichi、Mir
Sajjad H.、Takamizawa Satoshi、Twinning
ferroelasticity facilitated by the
partial flipping of phenyl rings in
single crystals of 4,4
-dicarboxydiphenyl ether、Royal
Society Open Science、査読有、5 巻、
2018、171146 - 171146、DOI:
10.1098/rsos.171146

Mir Sajjad Husain、Takasaki Yuichi、
Takamizawa Satoshi、An
organoferroelasticity driven by
molecular conformational change、
Physical Chemistry Chemical Physics、
査読有、20 巻、2018、4631 - 4635、DOI:
10.1039/c7cp07206f

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

高崎 祐一(TAKASAKI, Yuichi)

横浜市立大学・国際総合科学部・客員研究
員

研究者番号：30779658