

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：32686

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20542

研究課題名(和文) 光照射により形状記憶効果を誘起するフォトクロミック分子結晶の創成

研究課題名(英文) Creation of the photochromic molecular crystal indicating shape memory effect by light irradiation

研究代表者

西村 涼 (Nishimura, Ryo)

立教大学・理学部・助教

研究者番号：00908634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、光で色が変わるフォトクロミック分子の結晶を用いて、光によって形状記憶効果を示す分子の設計と合成である。本課題の背景に、フォトクロミック化合物であるジアリールエテンの結晶に紫外光を照射すると、結晶中での光異性化に伴い、形状記憶効果の基となるマルテンサイト変態という相転移現象が起こることを報告した。その現象と分子構造の関係を明らかにするために、類似した構造をもつ分子を複数合成し、その光応答性を確かめた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究費を用い、いくつかの分子を合成、その単結晶の作成、光照射実験を行った。光照射実験により、背景にあるマルテンサイト変態を引き起こす例のような現象は観察されなかった。単結晶X線構造解析により、結晶構造を解析すると、一つの結晶が以前報告した結晶の結晶多形とほぼ同じ結晶系であることが分かった。今後、この分子の再結晶条件をいくつか検討し、目的の現象が確認されれば、マルテンサイト変態における分子構造と結晶構造の関係性を明らかにする事ができる可能性がある。この成果は、光で形状記憶効果を誘起する材料の分子設計指針となる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we tried to clarify the correlation between the molecular structure and crystal structure of photochromic diarylethene for the photo-induced martensitic phase transition phenomenon. In our previous research, upon irradiation with UV light to a diarylethene crystal, it showed martensitic phase transition, which is the origin of shape-memory-effect. In order to clarify the correlation between the molecular structure and crystal structure, we synthesized the similar molecules, and investigated the photo-reactivity.

研究分野：有機光機能性材料の開発

キーワード：フォトクロミズム ジアリールエテン 形状記憶効果 マルテンサイト変態

1. 研究開始当初の背景

有機結晶における形状記憶効果は、高見澤らによって、せん断応力によって超弾性が発現し、変態温度以上の温度で形状が回復するという形状記憶効果が報告されている (S.Takamizawa et al., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1527-1534.) が、とても稀である。しかしながら、報告されているほとんどの系において、加熱によって相転移を起こす為、形状回復には 100 °C 以上の高温を必要とする例が多く、高温の熱源が必要なことや、火傷の恐れがあることが問題である。フォトクロミック分子として知られるジアリールエテンは、結晶中でもフォトクロミズムを示す。2020 年、申請者らは、一方向からの光照射によって、二段階に屈曲するジアリールエテン結晶を見出した (R.Nishimura et al., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12307-12315.)。この二段階の屈曲挙動は、閉環体生成に伴う光源から遠ざかる屈曲の後、相転移により光源に近づく屈曲が起こっていることが明らかとなった。この構造相転移が、マルテンサイト変態であり、形状記憶効果を引き起こす要因となることが明らかとなった。この例のように、光照射によってマルテンサイト変態を引き起こした例はこれまでに無く、新たなフォトメカニカル機能としての応用が期待される。本研究は、有機結晶に対する光照射によって、室温での等温条件下で形状記憶効果を誘起するフォトクロミック分子結晶の創成を目的としたものである。

2. 研究の目的

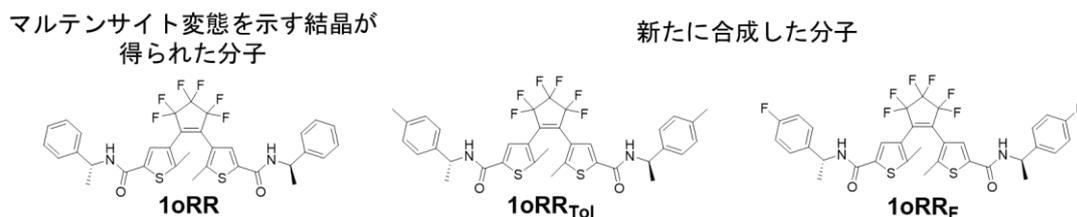
形状記憶効果は、合金で稀に発現し、マルテンサイト変態温度以下での変形後、変態温度以上に加熱することで、元の形状に回復するという現象である。有機結晶でも形状記憶効果を示す例が数件報告されているが、加熱による変態が現象の鍵となっているため、高温の加熱過程が必要であることが問題である。そこで、従来の加熱によるマルテンサイト変態ではなく、光誘起マルテンサイト変態に着目し、室温での等温的マルテンサイト変態、そして形状記憶効果の実現を目指す。光は非接触かつ位置選択的な刺激を加えることができるため、より複雑な形状記憶効果を実現することが期待される。また、他の刺激 (熱、溶媒蒸気など) と組み合わせることで、多段階での形状記憶の実現を目指す。本研究が達成されれば、有機分子結晶を用いたソフトロボットへの応用のみならず、フォトメカニカル材料および結晶材料の新たな学理の構築へと繋がる。

3. 研究の方法

本研究では、以前我々が報告した、光でマルテンサイト変態を示す結晶を形成した分子の誘導体を合成し、その結晶の光応答性を光学顕微鏡を用いて観察し、単結晶 X 線構造解析による分子のパッキングを調べた。結晶の作成方法としては、溶液からの再結晶法や、結晶を融点近くで加熱し昇華させる方法を選択した。

4. 研究成果

研究成果としては、以前我々が報告したジアリールエテンの末端の水素をフッ素やメチル基に変えた分子を合成し、光照射による結晶の挙動や、単結晶 X 線構造解析を行った。



Scheme 1. マルテンサイト変態を示す結晶が得られた分子の構造と、新たに合成した分子の構造

合成は、ジアリールエテン骨格の末端にカルボニル基を有する前駆体に対して、2-Chloro-4,6-dimethoxytriazine、*N*-methylmorpholine、をジクロロメタン溶液中で反応させ、そこに、対応するアミンを加える事で、1oRR_{Tol} (白色固体) は収率 65%、1oRR_F (白色固体) は収率 51% で合成することが出来た。これらの誘導体の合成は、¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR によって確認できており、元素分析によって、サンプルの純度が高い事も確認された。これらの白色固体をメタノールで再結晶することで、1oRR_{Tol} の針状結晶と、1oRR_F の板状結晶を得た。これらの結晶に対して、波長 254 nm の紫外線を照射したところ、化合物 1oRR_{Tol} は色、形状の変化を示さず、化合物 1oRR_F は紫色に着色するフォトクロミズムを示し、形状変化は見られなかった。単結晶 X 線

構造解析を行った結果を Fig. 1 に示す。1oRR の結晶に関しては、結晶多形が得られており、再結晶溶媒を変えると、Fig. 1 の左に示すような結晶構造であることも既に報告している。この結晶は光や温度によってマルテンサイト変態を示さない結晶であった。一方、作成した 1oRR_F の結晶はほぼ同じ結晶であり、これが理由で光照射によってマルテンサイト変態を示さなかったのだと考えられる。つまり、水素がフッ素に置換されただけでは原子半径的に結晶構造は変わらず、アミド基の分子間水素結合がこの結晶構造形成に大きな影響を及ぼしていることが分かった。しかしこの結果は、1oRR_F においても、マルテンサイト変態を示す結晶多形が存在する可能性を示している。しかし、今のところそのような結晶多形は見つかっておらず、更なる探索が必要である。

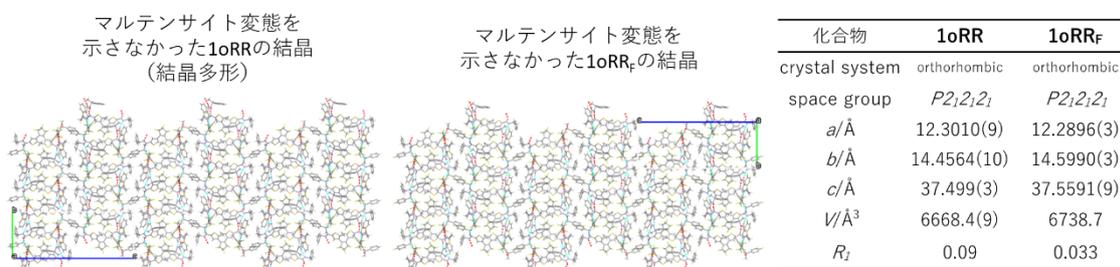


Figure 1. マルテンサイト変態を示さなかった 1oRR、1oRR_F の単結晶 X 線構造解析結果。

一方、末端がメチル基になった 1oRR_{Tol} は空間群が $P2_1$ でありマルテンサイト変態を示した結晶と同じであった。しかし、結晶形は異なり、違う結晶であることが分かった。おそらく、メチル基が導入されると分子サイズが大きくなり、1oRR の結晶形を形成する事が出来ないのであると考えられる。

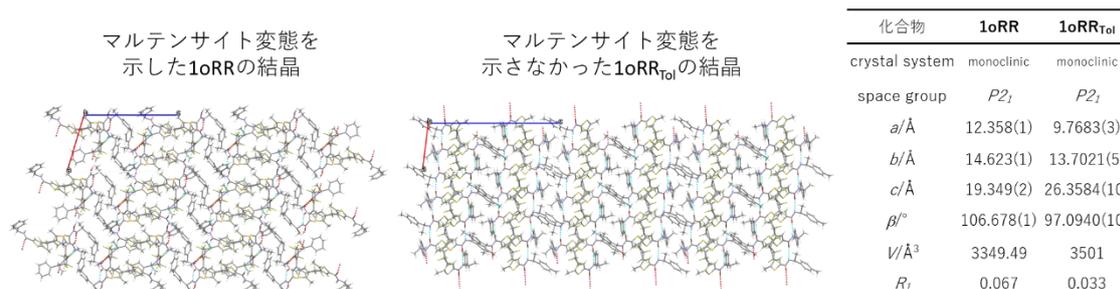


Figure 2. マルテンサイト変態を示した 1oRR 結晶と、示さなかった 1oRR_{Tol} の単結晶 X 線構造解析結果。

マルテンサイト変態を示した結晶は、末端のエチルフェニル基が 90°回転することが原因で構造相転移を引き起こしたことが分かっており、そこにメチル基が付加されることで立体的に回転が難しくなったのではないかと考えている。

再結晶によって生成した結晶はマルテンサイト変態や結晶変形現象を示さなかった。そこで、これらの結晶を昇華させる方法で結晶を作成した。それぞれの結晶を 1 mg 量り取り、これまでに報告している方法と同じ方法で昇華による結晶作成を行った。加熱条件は下記の表にまとめた。

Table 1. 各化合物の融点と昇華の際の加熱温度

Compounds	Melting point (°C)	Heating temp. (°C)
1oRR	269.9–271.2	250
1oRR _F	262.7–263.3	250
1oRR _{Tol}	241.0–241.4	230

昇華によって生成した結晶の形は、化合物 1oRR は板状結晶、1oRR_F は板状結晶、1oRR_{Tol} は板状結晶とねじれた針状結晶を生成した。これらの結晶に紫外光 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) を照射し、その様子を光学顕微鏡で観察した。まず、化合物 1oRR の右側から紫外光を照射すると、まず光源から遠ざかる方向に屈曲し、続いて、光源に近づくように屈曲した。二段階目の屈曲挙動はマルテンサイト変態による相転移である。次に、化合物 1oRR_F の結晶に紫外光 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) を照射すると、光源から遠ざかる方向に屈曲するだけであり、多段階での屈曲現象は確認されなかった。最後に、化合物 1oRR_{Tol} を昇華させると、少なくとも二種類の結晶が成長していた。メジャーな結晶はね

じれた針状結晶であり、マイナー成分としては板状の結晶が成長していた。まず、板状結晶に紫外光を照射すると、光源に近づく方向に屈曲した。また、ねじれた針状結晶に紫外光 ($\lambda=254\text{ nm}$) を照射すると、光源から遠ざかる方向に屈曲した。この屈曲挙動に関しては、元々ねじれているので不均一にストレスがかかっていると考えられる。よって、光照射時にねじれが解消されている可能性があるため、より詳細に確認する必要がある。また、屈曲方向が非ねじれ結晶とは逆になっているため、ねじれ誘起の逆屈曲なのか、結晶多形による逆屈曲なのかを確認する必要がある。

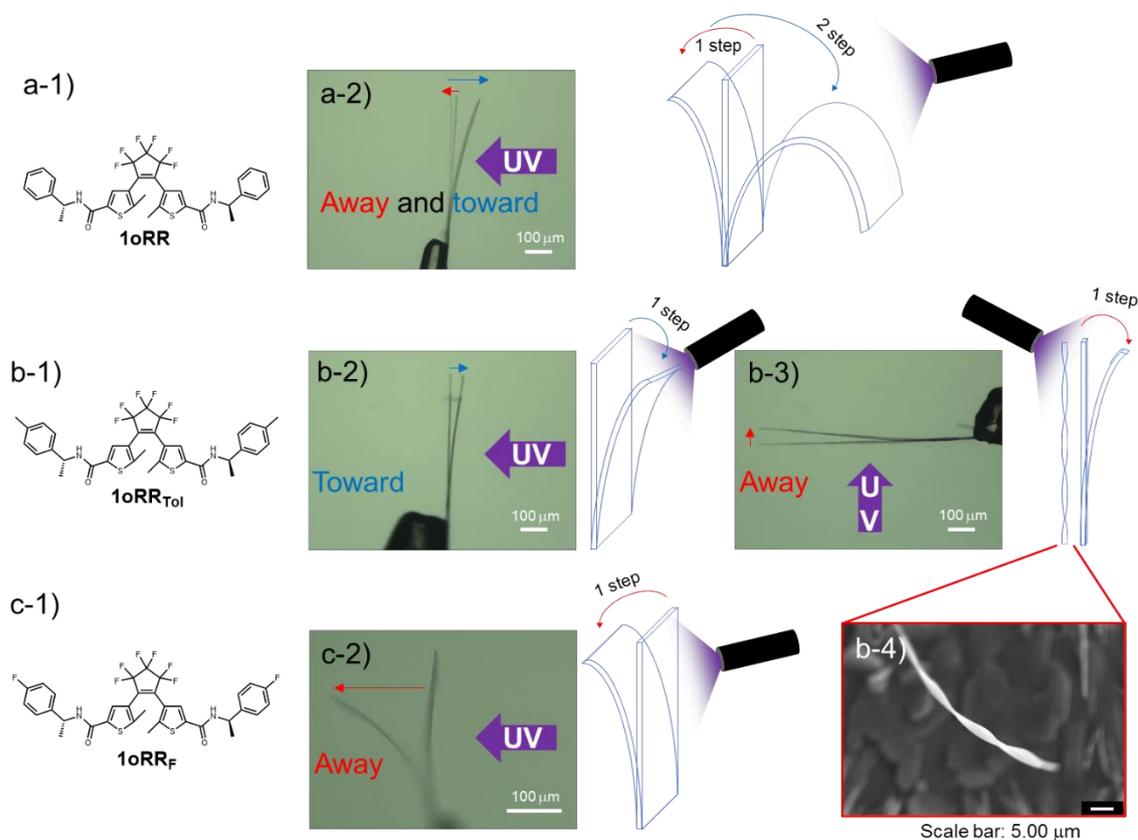


Figure 3. ジアリールエテン誘導体の分子構造とその結晶の光屈曲挙動。a) 化合物 **1oRR** の結晶の紫外光照射による屈曲挙動。a-1) 分子構造、a-2) 屈曲前後の光学顕微鏡写真とその模式図。b) 化合物 **1oRR_{Tol}** の結晶の紫外光照射による屈曲挙動。b-1) 分子構造、b-2) 板状結晶の屈曲前後の光学顕微鏡写真とその模式図。b-3) ねじれた針状結晶の屈曲前後の光学顕微鏡写真とその模式図、b-4) その SEM 画像。c) 化合物 **1oRR_F** の結晶の紫外光による屈曲挙動。c-1) 分子構造、c-2) 板状結晶の屈曲前後の光学顕微鏡写真とその模式図。

結果をまとめると、末端の水素がフッ素に変わった誘導体はマルテンサイト変態を示した結晶と同じ結晶形をもつ結晶を形成しうることが示唆され、更に臭素やヨウ素のような原子半径の異なる置換基を導入することで、相転移温度の変化、光応答性等が異なるマルテンサイト変態を示す結晶が出来ることが示唆された。また、メチル基程度の嵩高さであれば、エチルフェニル基の回転が阻害されマルテンサイト変態を示さないことが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yano Kanae, Nishimura Ryo, Hattori Yohei, Morimoto Masakazu, Sugiyama Haruki, Kamitanaka Takashi, Yokojima Satoshi, Nakamura Shinichio, Uchida Kingo	4. 巻 23
2. 論文標題 Photoinduced topographical surface changes and photoresponse of the crystals of 7-methoxycoumarin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5780 ~ 5787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00444A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagai Akira, Nishimura Ryo, Hattori Yohei, Hatano Eri, Fujimoto Ayako, Morimoto Masakazu, Yasuda Nobuhiro, Kamada Kenji, Sotome Hikaru, Miyasaka Hiroshi, Yokojima Satoshi, Nakamura Shinichiro, Uchida Kingo	4. 巻 12
2. 論文標題 Molecular crystalline capsules that release their contents by light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11585 ~ 11592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC03394H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishimura Ryo, Fujisawa Eri, Ban Ifu, Iwai Ryota, Takasu Shoya, Morimoto Masakazu, Irie Masahiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Turn-on mode fluorescent diarylethene containing neopentyl substituents that undergoes all-visible-light switching	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4715 ~ 4718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00554A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakagawa Yuma, Kinoshita Kuon, Kasuno Megumi, Nishimura Ryo, Morimoto Masakazu, Yokojima Satoshi, Hatakeyama Makoto, Sakamoto Yuki, Nakamura Shinichiro, Uchida Kingo	4. 巻 3
2. 論文標題 White light emission generated by two stacking patterns of a single organic molecular crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 6466 ~ 6473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00670G	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakagawa Yuma, Nishimura Ryo, Morimoto Masakazu, Yokojima Satoshi, Nakamura Shinichiro, Uchida Kingo	4. 巻 95
2. 論文標題 Phototunable Golden Luster Microcrystalline Film of Photochromic Diarylethene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1438 ~ 1444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220169	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishimura Ryo, Nagakawa Yurika, Morimoto Masakazu	4. 巻 12
2. 論文標題 Multicolor Photochromism of Two-Component Diarylethene Crystals Containing Oxidized and Unoxidized Benzothiophene Groups	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1730 ~ 1730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst12121730	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 西村涼
2. 発表標題 放射光によって構造解析した微小薄片状有機結晶の光応答機能
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村涼
2. 発表標題 ピレン環を有するジアリールエテン結晶のメカノフルオロクロミズム
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村涼
2. 発表標題 新奇なメカノフルオロクロミズムを示すジアリールエテン結晶
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------