

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655129

研究課題名(和文) 光で動くクリスタルマシンの開発

研究課題名(英文) Development of Light-driven Crystal Machinery

研究代表者

小島 秀子 (Koshima, Hideko)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20304644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、光によって可逆的に屈曲する結晶のフォトメカニカル機能という、これまで有機分子材料が持ち得なかった特異な機能を利用して、光を当てるとメカニカルに動く、「クリスタルマシン」の構築を目指して行った。このためには結晶を配向制御して集積化することが不可欠であり、磁場による配向制御を検討した。その結果、ポリマー膜へのサリチリデンアニリンなどの結晶の配向制御に成功した。また、結晶の懸濁液の表面をラビングすることによっても結晶を長さ方向に揃えることができた。得られた結晶集積化ポリマー膜に光照射すると、膜全体が屈曲することを明らかにし、クリスタルマシン実現に向けての要素技術を開発できた。

研究成果の概要(英文)：Construction of crystal machinery was studied by utilizing photomechanical crystals, which exhibit photomechanical bending motion upon photoirradiation. However, it is impractical to use one piece of a single crystal as a crystal machine due to insufficient durability. A composite of single crystals with some soft materials such as polymers may increase the possibility for mechanical devices. Silicone polymer films in which plate-like chiral and achiral crystals of salicylidene phenylethylamines were aligned by a magnetic field were prepared. Further, rubbing of the surface of liquid resin suspension also gave alignment of crystals. The polymer films exhibited reversible photomechanical bending upon alternate irradiation with UV and visible light. In conclusion, element technology was developed to make crystal machinery.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子機械 分子結晶 メカニカル機能

1. 研究開始当初の背景

外部刺激によるナノレベルの分子の構造の変化を結晶の機械的運動に変換できれば、学術的にも応用面からも画期的である。有機固体光化学を専門とする私にとって、「動く結晶」を作ることは長年の夢であったが、数年前、結晶状態でフォトクロミック反応を示すアゾベンゼン、サリチリデンアニリンなどの薄板状単結晶は、光によって可逆的に屈曲することを見いだした。

2. 研究の目的

本研究においては更に進化させて、分子結晶のフォトメカニカル機能という、これまで有機分子材料が持ちえなかった特異な機能を利用して、光を当てるとメカニカルに動く、「クリスタルマシン」の構築を目指す。そのためには一つの単結晶では耐久性などの点で無理があり、非現実的である。フォトメカニカル微結晶を配向制御してポリマーフィルムなどに集積化することが不可欠であり、要素技術として配向制御を検討する。光を運動エネルギーに直接変換できる「クリスタルマシン」が実現すれば、高いエネルギー変換効率を得られるのみならず、装置の遠隔操作、小型軽量化も可能となり、多様な応用への展開も期待できる。

3. 研究の方法

(1) 磁場による微結晶の配向制御

通常、昇華や再結晶により生成する結晶はランダムな方向を向いている。一つの結晶では屈曲しても、このようなランダムな集合体では全体として屈曲を示さないか、あるいは屈曲が小さくなるため、結晶の方向を揃えることが必要不可欠であり、この配向制御は本研究のキーポイントである。アゾベンゼン、サリチリデンアニリンの結晶は異方性であるため、磁場によって方向が揃うことが期待されるので、磁場配向制御を検討した。

(2) また別の配向制御法として、液晶のラビングのように、結晶懸濁液の表面を平らな板で軽くこするラビング法も検討した。

4. 研究成果

(1) フォトメカニカル結晶のポリマー膜への磁場配向制御

私たちは既にサリチリデンフェニルエチルアミンのキラル結晶とラセミ体結晶は、紫外光と可視光の照射により可逆的な光屈曲運動を示すことを報告している (図1)。

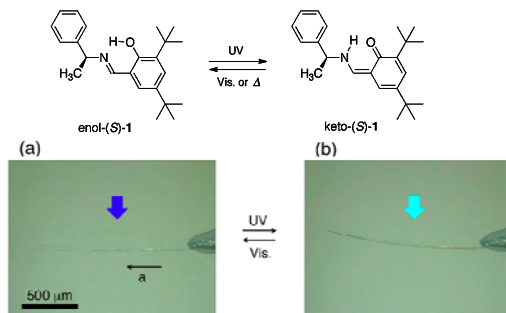


図1 S-サリチリデンフェニルエチルアミン結晶の光屈曲

長さ 0.01-3 mm の薄板状のキラルな S 体結晶とラセミ体結晶を、10%濃度となるように液状シリコーン樹脂に懸濁し、テフロンシートに薄く広げて、8T 磁場中に 1 時間静置した後、60° で一昼夜熱処理すると、ゴム状のフィルムが得られた。このシリコーンポリマー膜を顕微鏡観察したところ、S 体キラル結晶、ラセミ体結晶のいずれについても、長さ方向が磁場方向に対して垂直方向に配向していることがわかった (図2)。また、粉末 X 線回折 (XRD) 測定により、いずれも広い (001) 面が上面を向いていることがわかった。

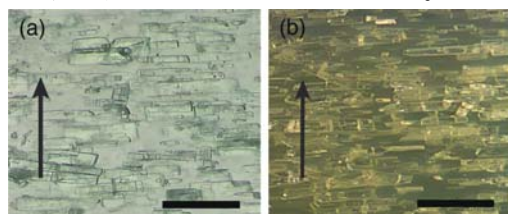


図2 磁場方向に垂直に配向した (a) S 体結晶と (b) ラセミ体結晶のシリコーンポリマー膜

図3に、S 体結晶とラセミ体結晶の外形と結晶構造の磁場方向との関係を示す。S 体結晶中では S 体分子が 2 回らせん構造を形成しており、結晶の長さ (a 軸) 方向にヘリンボーン状の配列をとっている。磁場方向とサリチル環が平行に配列しているのが特徴である (図3c)。この理由は、サリチル環のπ電子と磁場との相互作用によって発生する環電流が最小となるように配列するためである。

ラセミ体結晶中では、S 体分子と R 体分子がそれぞれ独立に 2 回らせん構造を形成しており、結晶の長さ (b 軸) 方向にヘリンボーン状の配列をとっている。この場合も同様にサリチル環のπ電子と磁場との相互作用によって発生する環電流が最小となるように配列していることがわかった (図3f)。

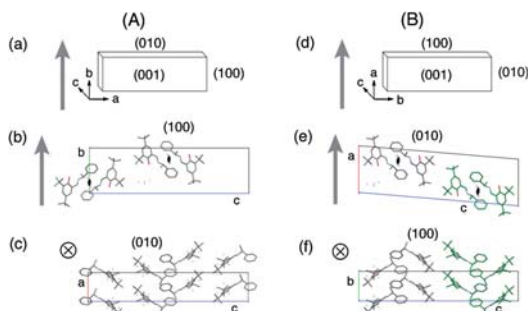


図3 S 体結晶とラセミ体結晶の磁場配向と分子配列の関係; (A) S 体結晶、(B) ラセミ体結晶

S 体結晶の磁場配向シリコーン膜を細長くカットし (長さ 10.8 mm、幅 5.3 mm、厚さ 0.38 mm)、UV-LED 照射器を用いて紫外光を照射した (365 nm, 50 mW/cm<sup>2</sup>) (図4)。その結果、10 秒後に膜は最大 2.7° 曲がった。次いで、キセノンランプとバンドパスフィルターを用いて 460 nm の可視光を照射すると、60 秒

後に元の平らな形の膜に戻った。この光屈曲運動は少なくとも 10 回は繰り返すことができた。

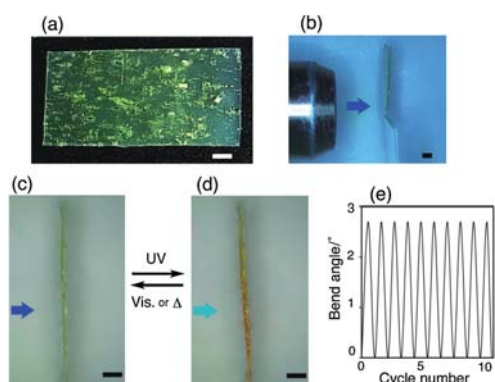


図4 (a) S 体結晶の磁場配向シリコン膜、(b) UV 照射、(c, d) UV 照射による膜の光屈曲、(e) 10 回の繰り返し屈曲耐久性、スケールバー：1 mm。

この膜の光屈曲は、淡黄色から赤橙色の変化を伴っており、紫外光照射によるエノール体分子からケト体分子への光異性化によるものであることが膜のスペクトル変化の測定により確定された (図 1)。すなわち、薄板状結晶自体が光屈曲することにより、このシリコン膜全体の屈曲が誘導されることが明らかとなった。

しかし、ラセミ体結晶の磁場配向シリコン膜、および、より分厚い S 体結晶磁場配向シリコン膜は、単結晶とは逆の方向に曲がることわかった。この理由として、紫外光照射による光熱効果によって膜の温度上昇し、シリコン自体が伸びたためと考えられたので、赤外線サーモグラフィによって表面温度を測定した。その結果、紫外光照射により、結晶自体がかなり温度上昇することにより、膜の温度が上がることをわかった (図 5)。

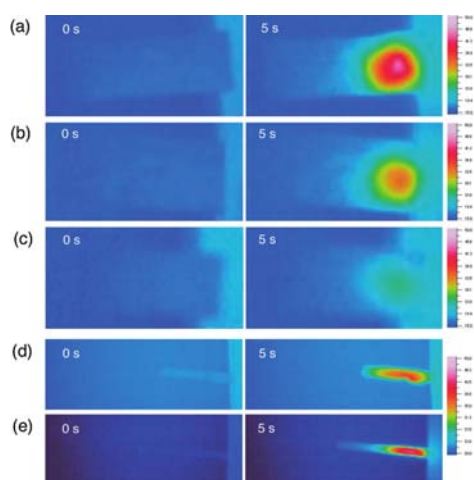


図5 紫外光照射前後の赤外線サーモグラフィイメージ：(a) S 体結晶配向ポリマー膜、(b) ラセミ体結晶配向ポリマー膜、(c) 結晶なしのポリマー膜；(d) S 体結晶、(e) ラセミ体結晶

(2) ラビングによるフォトメカニカル結晶のポリマー膜への配向制御

磁場とは別の配向制御法として、ラビング法を検討した。S 体とラセミ体の薄板状結晶を、紫外線硬化性アクリルモノマーに懸濁し、薄く広げてその表面をスパーテルなどでなぞることにより、結晶の方向を長さ方向にほぼ揃えることができた。次いで紫外光を照射より硬化させ結晶集積化膜を作製した (図 6)。得られた膜に紫外光を照射すると屈曲し、紫外光照射を止めるか可視光を照射すると元の形に戻ることがわかった。これらの結晶集積化膜は、光照射の繰り返しとともに徐々に屈曲角度は減少したが、300 回程度の繰り返し可能であった。

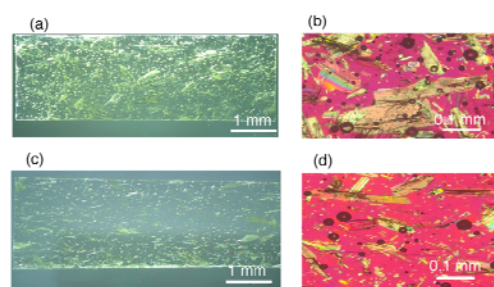


図6 ラビングにより配向制御した UV 硬化樹脂膜：(a, b) S 体結晶、(c, d) ラセミ体結晶

以上の研究により、クリスタルマシン開発に向けての要素技術を開発することができた。

## 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 8 件)

- ① Hideko Koshima, Michitaro Fukano, Naoko Ojima, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Motoo Shiro, Absolute Asymmetric Photocyclization of Triisopropylbenzophenone Derivatives in Crystals and Their Morphological Changes, The Journal of Organic Chemistry, 査読有, Vol. 79, 2014, 3088-3093  
DOI: 10.1021/jo5000913
- ② Hideko Koshima, Masafumi Matsudomi, Yutaro Uemura, Fumiko Kimura, Tsunehisa Kimura, Light-driven Bending of Polymer Films in Which

Salicylidenephenylethylamine Crystals are Aligned Magnetically, Chemistry Letters, 査読有, Vol. 42, 2013, 1517-1519

DOI: org/10.1246/cl.130797

- ③ Hideko Koshima, Risa Matsuo, Masafumi Matsudomi, Yutaro Uemura, Motoo Shiro, Light-Driven Bending Crystals of Salicylidenephenylethylamines in Enantiomeric and Racemate Forms, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol. 13, 2013, 4330-4337  
DOI: 10.1021/cg400675r
- ④ Masahito Tanaka, Naomichi Nakamura, Hideko Koshima, Toru Asahi, An Application of the Advanced High-accuracy Universal Polarimeter to the Chiroptical Measurement of a Intercalated Compound  $K_4Nb_6O_{17}$  with High Anisotropy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 査読有, Vol. 45, 2012, 175303 (8pp)  
DOI: 10.1088/0022-3727/45/17/175303
- ⑤ Hideko Koshima, Hidemitsu Nakaya, Hidetaka Uchimoto, Naoko Ojima, Photomechanical Motion of Furylfulgide Crystals, *Chemistry Letters*, 査読有, Vol. 41, 2012, 107-109  
DOI: 10.1246/cl.2012.107
- ⑥ Hideko Koshima, Kyoko Takechi, Hidetaka Uchimoto, Motoo Shiro, Daisuke Hashizume, Photomechanical Motion of Salicylideneaniline Microcrystals, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 47, 2011, 11423-11425  
DOI: 10.1039/C1CC14288G
- ⑦ Hideko Koshima, Naoko Ojima, Photomechanical Bending of 4-Aminoazobenzene Crystals, *Dyes & Pigments*, 査読有, Vol. 92, 2012, 798-801  
DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.05.003
- ⑧ Kotaro Fujii, Hidehiro Uekusa, Michitaro Fukano, Hideko Koshima, Metastable Polymorphic Form of Isopropylbenzophenone Derivative Directly Obtained by the Solid-state Photoreaction Investigated by *ab initio* Powder X-ray Diffraction Analysis, *CrystEngComm*, 査読有, Vol. 13, 2011, 3197-3201  
DOI: 10.1039/C0CE00500B

[学会発表] (計 37 件)

- ① 小島秀子、有機固体光化学：分子の動きから結晶の動きへ、特別講演、2013 年光化学討論会、2013 年 9 月 11-13 日、松山
- ② Hideko Koshima, Chiral Solid-state Photochemistry Based on Spontaneous Chiral Crystallization Approach, Keynote Lecture, 25<sup>th</sup> International Symposium on Chirality (ISCD-25), 7-10 July, 2013, Shanghai, China
- ③ Hideko Koshima, Naoko Ojima, Kyoko Takechi, Hidetaka Uchimoto,

Photomechanical Function of Molecular Crystals, 7<sup>th</sup> Asian Photochemistry Conference (APC), 12-15 November, 2012 Osaka

- ④ Hideko Koshima, Jun Nakamura, Naoko Ojima, Kyoko Takechi, Hidetaka Uchimoto, Photomechanical bending of molecular crystals, XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry, 15-20 July, 2012, Coimbra, Portugal
- ⑤ 小島秀子、キラル結晶：ミクロの動きからマクロの動きへ、招待講演、The Symposium on Chiral Science & Technology: Mesochemistry & Chemical Wisdom, Waseda University Global COE、早稲田大学グローバル COE「実践的的化学知」、2011 年 3 月 2 日、東京
- ⑥ 小島秀子、分子結晶のフォトメカニカル機能、招待講演、日本化学会第 4 回関東支部大会、2010 年 8 月 30-31 日、筑波

[図書] (計 3 件)

- ① Hideko Koshima, et al., Springer, *New Frontiers in Photochromism*, 2013, pp. 21-40
- ② 小島秀子 他、シーエムシー出版、フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料、2011、pp. 288-298
- ③ 小島秀子 他、シーエムシー出版、マイクロ波の化学プロセスへの応用、2011、pp. 130-138

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：光駆動装置  
発明者：池滝慶記、小島秀子  
権利者：オリンパス株式会社、愛媛大学  
種類：特許  
番号：特願 2014-075516  
出願年月日：2014 年 4 月 1 日  
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 秀子 (KOSHIMA Hideko)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：20304644