

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 1 月 27 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350063

研究課題名(和文)結晶工学を駆使した光運動結晶材料の構築

研究課題名(英文)Construction of Photomechanical Crystals by Utilizing Crystal Engineering

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) 14,100,000円、(間接経費) 4,230,000円

研究成果の概要(和文)：光メカニカル結晶材料の構築について研究を行い、アゾベンゼン、サリチリデンアニリン、フリルフルギドなどの代表的なフォトクロミック結晶のメカニカル機能を明らかにした。また、サリチリデンアニリンの微小結晶の照射後のX線結晶解析に成功し、照射後の長軸方向の長さが伸びるために結晶は曲がるという、分子レベルでの光屈曲発現機構を解明できた。さらに、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の結晶の力学的特性を測定し、キラル結晶よりもラセミ体結晶の方が、ヤング率、応力、仕事などの機械的特性のみならず、繰り返し屈曲の耐久性もよく、光運動材料として優れていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Construction of photomechanical crystals was studied by utilizing crystal engineering to find out several crystals such as azobenzene and salicylideneaniline. Platelike microcrystals of salicylideneaniline repeatedly bend and straighten upon alternate irradiation with UV and visible light. The mechanism of bending was elucidated by X-ray crystallographic analyses before and after photoirradiation. The photomechanical bending of chiral crystals composed of S- and R-salicylidenephenylethylamine has been compared with that of the racemic compound. Both platelike chiral and racemic crystals exhibited similar reversible bending upon alternate irradiation with UV and visible light. The Young's modulus of the chiral crystal is smaller than that of the racemic crystal. The chiral and racemic crystals lifted metal rings that were up to 50 and 300 times heavier, respectively upon UV irradiation. In conclusion, the racemic crystal is superior to the chiral crystal as a photomechanical material.

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：結晶光学 分子機械 分子性固体 分子モーター マイクロマシン

1. 研究開始当初の背景

マクロ構造体を外部刺激によって直接、メカニカルに動かすことができれば、学術的にも応用面からも大変有意義である。1990年代から超分子化学が発達し、分子シャトル、分子モーターなどメカニカル分子システムが次々と発表された。しかし、その動きを直接目で見たわけではなく、分光学的、電気化学的に検出しただけであり、リアルワールドでの分子機械は実現されなかった。入江正浩教授らは、2007年に初めてジアリールエテンの棒状結晶が、光で可逆的に曲ることを *Nature* に発表した。分子構造、結晶構造のマイクロレベルの変化を、「動く結晶」を作りたいと思い続けてきたが、具体的にどのような反応を用いればよいのかずっと思い悩んでいた私にとって、その論文はまさに目からウロコであった。可逆的光異性化反応を利用すれば結晶は動かすことができると即座に確信した。同年、*Bardeen* 教授らもアントラセンの結晶は光二量化によって伸び縮みすることを報告した。以来、結晶状態でフォトクロミズムを示す結晶について検討した結果、メカニカルに動くアゾベンゼン、サリチリデンアニリン、フリルフルギド結晶を次々と見出し、長年の夢であった「動く結晶」研究の第一歩を踏み出すことができた。

2. 研究の目的

本研究では、これまで積み上げてきた結晶工学的手法を駆使して、分子配列制御を行い、屈曲、らせん運動など、自由自在に動く結晶作りを目指す。また、光照射前後の結晶構造解析に精力を注ぐことにより、メカニカル機能の発現機構を解明する。さらには、結晶の動く速さ、繰り返し耐久性、機械的強度などの特性を測定し、運動体としての有効性を評価する。以上の研究により、分子レベルのマイクロの動きと、バルク結晶のマクロの動きをつなぐ新しい分野を開拓する。

3. 研究の方法

最初に、結晶工学に基づく分子配列制御を行い、本研究の一番の目的である「自由自在に動く結晶」を見つける。動く結晶が見つかった場合は、光照射の前と後の微結晶の X 線構造解析を行い、メカニカル機能の発現機構を分子レベルから解明する。また、結晶の動く速さ、波長依存性、繰り返し耐久性などの運動特性、ヤング率などの機械的特性の測定も行い、運動結晶としての有用性を評価する。

4. 研究成果

(1) サリチリデンアニリン結晶の光屈曲機構の解明

昇華により作製したサリチリデンアニリンの *m*-ニトロ基置換体の薄板状微結晶に紫外光を照射すると、光源とは逆側に曲がり、可視光を照射すると元のまっすぐな形に戻った (図1)。この屈曲運動は少なくとも 200 回の繰り返しが可能であった。

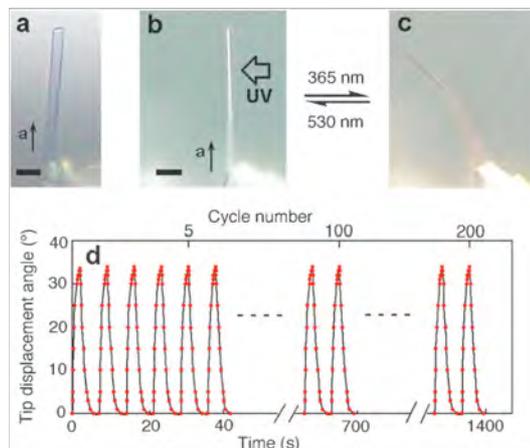
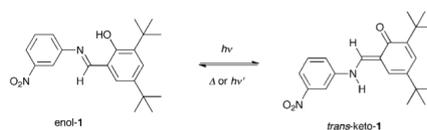


図1 サリチリデンアニリン結晶の(a-c)光屈曲と(d)繰り返し耐久性

この結晶は紫外光が強いほど大きく曲がり、可視光強度が強いほど速やかに元のまっすぐな形に戻ることがわかった (図2)。また、結晶の形が薄くて長いほどよく曲がることもわかった。

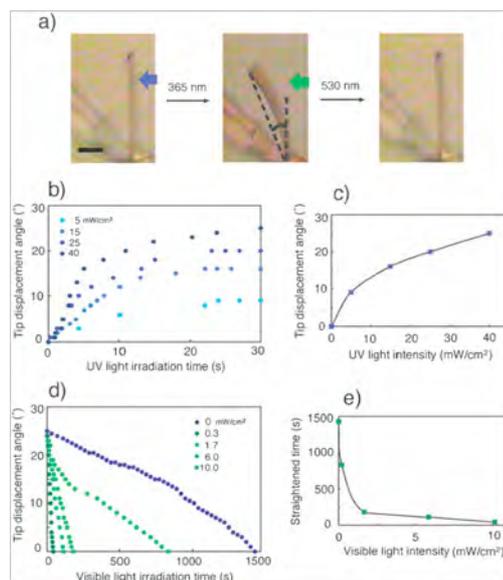


図2 (a) 光照射前後サリチリデンアニリン微結晶、(b, c) 屈曲角度の紫外光強度依存性、(d, e) 戻り時間の可視光強度依存性

光照射後の X 線結晶解析を行ったところ、生成物 10%のディスオーダー構造として解析された (図3)。結晶の長さ方向 (a 軸) が、照射後は 0.4%伸びていることから、光の当たった表面の長さが長くなり、光の当たらない裏面の長さは変わらないために、光源とは逆側に曲ることがわかった。この結果、分子レベルでの光屈曲機構が解明された。

(2) フリルフルギド結晶の光屈曲

フリルフルギドは結晶状態でフォトクロミズムを示す代表的な化合物であるが、この板状日結晶に紫外光照射するとほとんど無職から赤色に劇的に変化し、光源側に巻くように曲がることわかった (図 3)。細長い結晶について調べたところ、光屈曲挙動を示し、少なくとも 200 回は屈曲が可能であった。

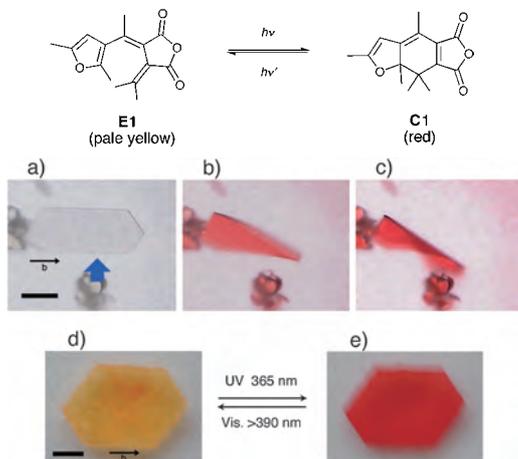


図 3 (a-c)フリルフルギド結晶の光屈曲と (d, e) パルク結晶の (101) 面の照射前後の色変化

この結晶の照射後の結晶構造については既に報告されており、生成物の閉環体は出発物質の開環体よりも平面構造に近くなるため、長さ方向 (b 軸) が縮み、光源方向に屈曲することがわかった (図 4)。

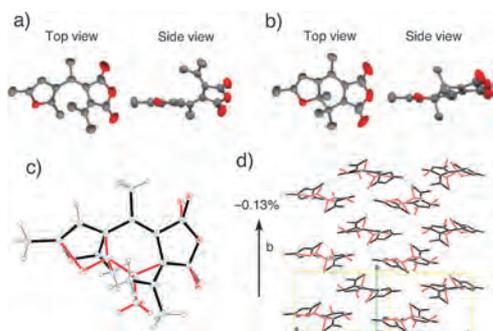


図 4 フリルフルギドの (a) 開環体分子と (b) 閉環体分子、(c) 照射後のディスオーダー構造と (d) (101) 面の分子配列図

(3) キラル結晶とアキラル結晶の光屈曲と機械的特性の比較

結晶中では分子の動きが拘束されているため、反応中もキラルな環境が保持され、アキラル結晶とは異なる反応が多発することが多い。このため、メカニカルな動きについてもキラル結晶とアキラル結晶では異なることが期待されるので、その比較を行った。

サリチリデンアニリン類縁体の S 体と R 体のサリチリデンフェニルエチルアミンのキラル結晶はフォトクロミズムを示すことがわかっている (図 5)。一方、ラセミ体のアキラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶もフォトクロミズムを示す。

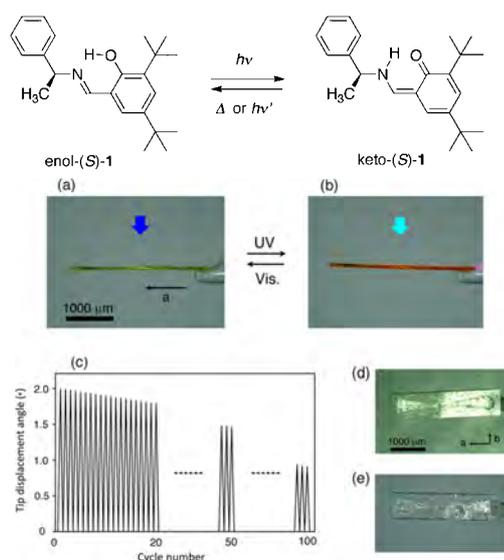


図 5 (a, b) S 体バルク結晶の光屈曲と (c) 繰り返し屈曲の耐久性、照射前 (d) 前と (e) 後の結晶表面形態、スケールバー ; 1 mm

長さ約 3 mm の S 体のキラル結晶に光を照射すると、結晶のいろは淡黄色から赤橙色に変化するとともに光源方向に少し曲がり、可視光を照射すると元の色と形に戻った。100 回屈曲を繰り返すと、屈曲角度は半分程度に減少し、結晶表面は少し溶けたようになった。

ラセミ体のアキラル結晶も同様の屈曲挙動を示したが、100 回屈曲を繰り返しても屈曲角度は変化せず、結晶表面の劣化も見られなかった (図 6)。

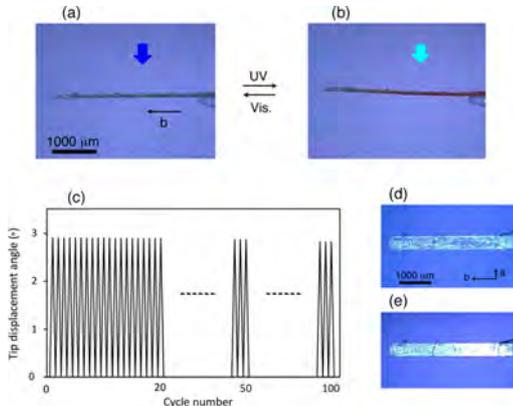


図 5 (a, b) ラセミ体バルク結晶の光屈曲と (c) 繰り返し屈曲の耐久性、照射前 (d) 前と (e) 後の結晶表面形態、スケールバー ; 1 mm

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) 方向にヘリンボン状の配列をとっている。一方、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) 方向にヘリンボン状の配列をとっている。これら結晶の照射後の結晶構造はディスオーダー構造として解析できなかったが、結晶の長さ方向の単位格子長さが少し減少しており、このために光源側に屈曲することがわかった (図 6)。

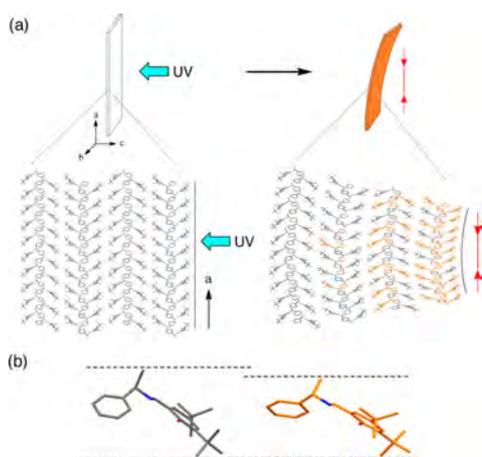


図6 (a) S 体結晶の光屈曲の模式図と (b) 光照射前の enol-S 体分子の形 (灰色) と照射後の keto-S 体分子 (赤橙色) の形の予想図

これら結晶の機械的特性としてヤング率を測定した結果、S 体のヤング率 (0.8 GPa) はラセミ体のヤング率 (2.6 GPa) よりもかなり小さいことがわかった。また光照射による重りの持ち上げ仕事を測定した結果、S 体は結晶自身の重さの 50 倍、ラセミ体は 300 倍の重りを持ち上げることが可能であった (図 7)。

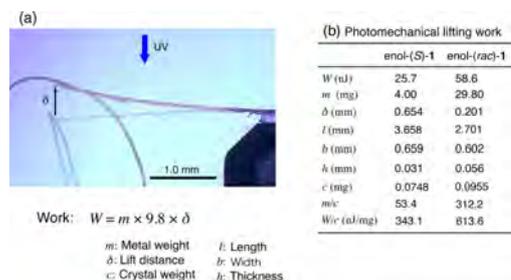


図7 結晶カンチレバーによるフォトメカニカル持ち上げ仕事; (a) 光照射前後の重ね写真、(b) S 体結晶とラセミ体結晶の持ち上げ仕事測定データ

以上の結果、アキラルなラセミ体の方がキラルな S 体結晶よりも、繰り返し屈曲の耐久性、機械的特性の点で光運動材料として優れていることが明らかとなった。

その他、結晶工学に基づく分子配列制御の試みとして、複合結晶の創製も行い、新たなフォトメカニカル結晶新たな結晶が見いだされつつある。

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 9 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 an 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

- ⑨ 小島秀子、アゾベンゼン系フォトメカニカル結晶、日本結晶学会誌、査読有、Vol. 52, 2010, 214-218

[学会発表] (計 5 3 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, 25th 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, 7th 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

他 4 7 件

〔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：2 0 3 0 4 6 4 4

(2) 連携研究者

橋爪 大輔 (HASHIZUME Daisuke)

独立行政法人理化学研究所・連携支援チーム・研究員

研究者番号：0 0 2 9 3 1 2 6