

令和元年5月20日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17896

研究課題名(和文)結晶フォトクロミズムと相転移に基づく非線形複合応答機能材料の創生

研究課題名(英文)Creation of functional materials exhibiting nonlinear response based on crystal photochromism and phase transition

研究代表者

北川 大地 (Kitagawa, Daichi)

大阪市立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50736527

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本若手研究では、結晶フォトクロミズムと結晶相転移に着目し、従来の光反応に対する線形的な応答を超越した非線形的に大きな物性変化を示す材料の創出を目指した。その結果、Inversed型ジアリールエテンの結晶多形相転移に伴う発光挙動変化および結晶化誘起増強発光、フォトクロミック反応と結晶相転移による新奇フォトメカニカル現象、光照射時のみ異性化する新規6電子系高速フォトクロミック分子を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光応答性分子の光反応を利用した固体物性変化は、非接触かつ任意の時空間で物性変化を誘起できることから注目を集めているが、一般的に光反応が10%程度までしか進行しないため、大きな物性変化の誘起は困難であった。本研究では、光反応と熱的な結晶構造相転移に注目し、従来の光反応における1対1の応答を超えた、非線形的な応答を示す機能材料の創出に関する研究を推進した。本研究成果により、従来の固体光化学の既存概念を超えた複合応答材料の創出が可能となり、新たな分子テクノロジーの学術分野を切り拓くと考えている。また、光化学、結晶学、材料化学といった幅広い様々な基礎研究分野の発展に大きく貢献すると考えている。

研究成果の概要(英文)：We focused on photochromism in the crystalline phase and crystal phase transition and aimed to create a material that shows a large non-linear response in physical properties beyond the linear response to the conventional photoreaction. As a result, luminescence color change accompanying crystal polymorphic phase transition and crystallization-induced enhanced emission, a novel photomechanical behavior by the combination of photochromic reaction and crystal phase transition, and a novel 6 electron system fast photochromic molecule were found.

研究分野：光機能有機材料化学

キーワード：フォトクロミズム ジアリールエテン 結晶 相転移 フォトメカニカル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、ジアリールエテンの結晶状態における光異性化反応を利用した固体表面濡れ性変化や結晶形状が光可逆に変化するフォトメカニカル現象など固体物性変化に関する研究を行ってきた。しかしながら、これらの研究における物性変化はジアリールエテン分子のフォトクロミック反応の反応率に比例した線形的な応答であった。通常、ジアリールエテン結晶のフォトクロミック反応は、光反応の進行に伴う内部フィルター効果や戻り反応のために光反応率が約 10%程度までしか進まない。そのため、光反応のみでは大きな物性変化を誘起することが困難である。結晶状態で大きな物性変化を誘起するには光反応に加えて、複合的な要素が必要となる。一方で、結晶多形は有機結晶分野において頻繁にみられる現象であり、その結晶構造の違いにより結晶の色だけでなく、伝導率、磁性、蛍光などの様々な固体物性が変化することが知られている。また、結晶多形間における構造相転移が起きれば、結晶構造の変化による大きな物性変化が期待できる。すなわち、フォトクロミック反応を用いて相転移を制御する、あるいは、相転移を用いてフォトクロミック反応を制御することができれば、従来の光反応に対する線形的な応答を超克し、非線形的な応答を示す材料の創出が可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミック反応を用いて相転移を制御する、あるいは、相転移を用いてフォトクロミック反応を制御することにより従来の光反応率に対する線形的な応答を超克し、非線形的に大きな物性変化を示す材料を創出することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、主に以下の 3 つの方法により、従来の光反応に対する線形的な応答を超克した非線形的に大きな物性変化を示す材料の創出を目指した。

(1) 結晶相転移を示すジアリールエテンの分子設計および結晶作製：アルキル鎖の柔軟性や水素結合様式の違いなどを利用することで様々な結晶構造を形成すると予想される分子の設計・合成を行い、様々な溶媒を用いた再結晶や温度条件を工夫することにより結晶多形および結晶相転移を示す結晶を作製する。

(2) 発光特性制御：フォトクロミック反応のみならず発光挙動を示すジアリールエテン結晶について、フォトクロミック反応および結晶相転移に伴う発光特性変化を検討し、その制御を目指す。

(3) 相転移誘起型特異結晶形状変形：ジアリールエテンの微小結晶におけるフォトクロミック反応に伴うフォトメカニカル現象について、相転移を組み合わせることによる特異な結晶形状変化を検討する。

### 4. 研究成果

#### (1) Inversed 型ジアリールエテンの相転移と発光挙動変化

チオフェン環の 2 位がエテン部に結合した Inverse 型ジアリールエテンの結晶多形および発光色調変化を伴う結晶多形間相転移を見出した。Inverse 型ジアリールエテンの結晶多形は、ヘキサンおよびアセトンから再結晶することで得られ、いずれの結晶においても発光量子収率が 0.5 を超える強発光性を示すことが明らかとなった。また、結晶を加熱することで発光色調変化を伴う結晶多形間相転移を示すことを見出し、詳細な考察から結晶多形間相転移にはヘキサン分子の離脱過程と新しい結晶相の結晶化過程が含まれていることを明らかにした（図 1）（D. Kitagawa et al. *Dyes Pigm.*, 2017, 139, 233）。さらに、Inverse 型ジアリールエテンの置換基を修飾することで結晶化誘起増強発光を示すことを見出した。アモルファス状態のサンプルをスパチュラで擦ったあとに加熱を行うことで、擦った部分のみ結晶化が起こり強く発光するという結晶化誘起増強発光のパターニングに成功した（*Dyes and Pigments*, 160, 450-456 (2019).）。

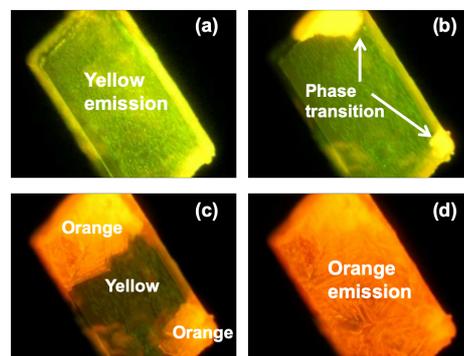


図 1 Inverse 型ジアリールエテンの発光色調変化を伴う結晶多形間相転移

#### (2) 新奇フォトメカニカル現象の創出

ウレタン結合を有するジアリールエテン結晶のフォトメカニカル現象について研究を行った。X

線結晶構造解析により、ウレタン結合部位は結晶中で強固な分子間水素結合を形成していることが明らかとなった。さらに、この結晶に紫外光を照射すると、結晶は粉々に砕けて飛び散る光誘起砕破現象（フォトサリエント効果）を示すことを見出した。詳細な考察から、砕破の速度は、結晶中の分子間相互作用の強さと関連していることを明らかにした (D. Kitagawa et al. Chem. Mater., 2016, 28, 4889)。また、長鎖アルキル基を有するジアリールエテン結晶が単結晶-単結晶相転移を示し、特異なフォトメカニカル現象を示すことを見出した。示差走査熱量 (DSC) 測定を行うと、相転移に由来する吸熱ピーク、発熱ピークが昇温過程および冷却過程でそれぞれ観測された。この棒状結晶に室温で紫外光を照射すると、結晶は紫外光照射のみで屈曲・戻りの往復運動を行い、可視光照射で再び屈曲・戻りの往復運動を行うという特異なメカニカル挙動が観測された。フォトクロミック反応と結晶相転移が組み合わさることで複雑な挙動となっている。さらに、紫外光を照射した結晶に対して温度を変化させると、温度変化に伴って結晶相転移が起こり、結晶が温度に応答して屈曲することを見出した。光と熱を組み合わせることで、より複雑な機能を持った結晶の作製に成功した (D. Kitagawa et al. Chem. Mater., 2017, 29, 7524)。また、ジアリールエテン結晶ナノワイヤーおよびマイクロリボンを作製し、それぞれのフォトメカニカル現象について詳細に検討を行った。特に、マイクロリボン結晶において、結晶の形状変化のモードが紫外光の照射方向に依存して変化することを見出した (図2) (D. Kitagawa et al., Nanoscale, 2018, 10, 3393; J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 4208.)。多孔性無機材料である酸化アルミニウムメンブレン (AAO テンプレート) の穴の中に、ジアリールエテンナノロッド結晶を規則的に配列・集積化することでテンプレート自身をフォトメカニカル材料として用いることを考えた。テンプレートを用いることで、有機結晶の弱みである脆さを克服できるとともに、テンプレートが有する機械的強さ・高い弾性率から、より大きなフォトメカニカル効果を誘起できる。紫外光および可視光照射によってテンプレート自身が可逆的に屈曲し、自重の 1000 倍の重さのものを持ち上げることができることを見出した。さらに、テンプレートの上にミラーを乗せ、テンプレートの光照射部位をコントロールすることで、ミラーから反射されるレーザー光を遠隔で操作することに成功した (Chem. Mater., 31(3), 1016-1022 (2019).)。

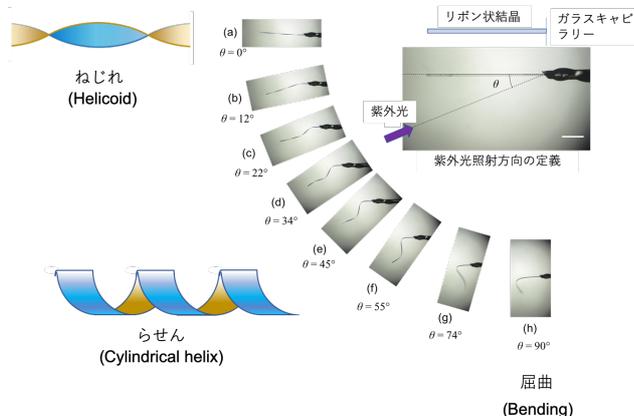


図2 光照射方向に依存した結晶形状変形

### (3) 新規高速フォトクロミック分子システムの開発

新たなフォトクロミック分子の開発に取り組んだ。ジアリールエテン分子のエテンプリッジ部位をベンゼンに置き換えることで、光照射時のみ異性化する高速フォトクロミック分子 (ジアリールベンゼン) の開発に成功した (図3) (J. Mater. Chem. C, 7(10), 2865-2870.)。

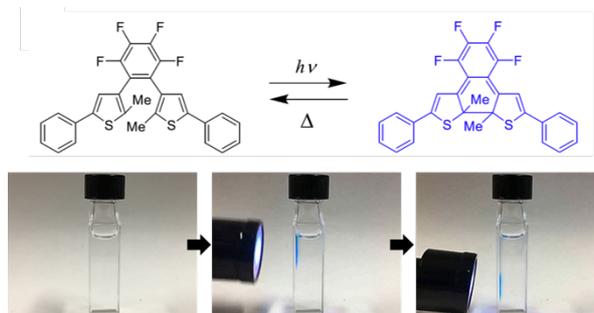


図3 ジアリールベンゼンの高速フォトクロミズム

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

- ① T. Nakahama, D. Kitagawa, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake  
Crystallization-induced emission of 1,2-bis(3-methyl-5-(4-alkylphenyl)-2-thienyl)perfluorocyclopentenes: A mechanical and thermal recording system  
Dyes and Pigments, 160, 450-456 (2019).  
[DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.08.031]
- ② K. Shimizu, D. Kitagawa, S. Kobatake

Solid emission color tuning of polymers consisting of BODIPY and styrene in various ratios

*Dyes and Pigments*, 161, 341–346 (2019).

[DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.09.055]

- ③ X. Dong, F. Tong, K. M. Hanson, R. O. Al-Kaysi, D. Kitagawa, S. Kobatake, C. J. Bardeen  
Hybrid organic–inorganic photon-powered actuators based on aligned diarylethene nanocrystals  
*Chem. Mater.*, 31(3), 1016–1022 (2019).  
[DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04568]
- ④ D. Kitagawa, T. Nakahama, Y. Nakai, S. Kobatake  
1,2-Diarylbenzene as fast T-type photochromic switch  
*J. Mater. Chem. C*, 7(10), 2865–2870 (2019).  
[DOI: 10.1039/C8TC05357J]
- ⑤ H. Sotome, D. Kitagawa, T. Nakahama, S. Ito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka  
Cyclization reaction dynamics of an inverse type diarylethene derivative as revealed by time-resolved absorption and fluorescence spectroscopies  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21(7), 8623–8632 (2019).  
[DOI: 10.1039/C8CP07393G]
- ⑥ A. Hirano, D. Kitagawa, S. Kobatake  
Photomechanical bending behavior of photochromic diarylethene crystals induced under polarized light  
*CrystEngComm*, 21(15), 2495–2501 (2019).  
[DOI: 10.1039/C9CE00175A]
- ⑦ T. Nakahama, D. Kitagawa, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake  
Solid-state fluorescence behavior induced by photochemical ring-opening reaction of 1,2-bis(3-methyl-5-phenyl-2-thienyl)perfluorocyclopentene  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91(2), 153–157 (2018).  
[DOI: 10.1246/bcsj.20170322]
- ⑧ F. Tong, D. Kitagawa, X. Dong, S. Kobatake, C. J. Bardeen  
Photomechanical motion of diarylethene molecular crystal nanowires  
*Nanoscale*, 10(7), 3393–3398 (2018).  
[DOI: 10.1039/C7NR09571F]
- ⑨ T. Nakahama, D. Kitagawa, H. Sotome, T. Fukaminato, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake  
Fluorescence On/Off switching in nanoparticles consisting of two types of diarylethenes  
*ACS Omega*, 3(2), 2374–2382 (2018).  
[DOI: 10.1021/acsomega.8b00238]
- ⑩ D. Kitagawa, H. Tsujioka, F. Tong, X. Dong, C. J. Bardeen, S. Kobatake  
Control of photomechanical crystal twisting by illumination direction  
*J. Am. Chem. Soc.*, 140(12), 4208–4212 (2018).  
[DOI: 10.1021/jacs.7b13605]
- ⑪ F. Tong, W. Xu, M. Al-Haidar, D. Kitagawa, R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen  
Photomechanically induced magnetic field response by controlling molecular orientation in 9-methylanthracene microcrystals  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 57(24), 7080–7084 (2018).  
[DOI: 10.1002/anie.201802423]
- ⑫ D. Kitagawa, T. Nakahama, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake  
Polymorphs of a diarylethene that exhibits strong emission and direct visualization of polymorphic phase transition process by fluorescence color change  
*Dyes Pigm.*, 139, 233–238 (2017).  
[DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.12.006]
- ⑬ T. Nakahama, T. Mukaiyama, D. Kitagawa, S. Kobatake  
Solvent effect of fluorescence on/off switching of diarylethene linked to excited-state intramolecular proton transfer fluorophore  
*Res. Chem. Intermed.*, 43(10), 5321–5336 (2017).  
[DOI: 10.1007/s11164-017-2928-1]
- ⑭ T. Nakahama, D. Kitagawa, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake  
Fluorescence On/Off switching in polymers bearing diarylethene and fluorene in their side chains  
*J. Phys. Chem. C*, 121(11), 6272–6281 (2017).  
[DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12819]
- ⑮ D. Kitagawa, K. Tanaka, S. Kobatake

Thiophene-S, S-dioxidized diarylethenes for light-starting irreversible thermosensors that can detect a rise in heat at low temperature  
J. Mater. Chem. C, 5(25), 6210-6215 (2017).

[DOI: 10.1039/C7TC01261F]

- ⑯ S. Ishida, T. Fukaminato, D. Kitagawa, S. Kobatake, S. Kim, T. Ogata, S. Kurihara  
Wavelength-selective and high-contrast multicolour fluorescence photoswitching in a mixture of photochromic nanoparticles  
Chem. Commun., 53(59), 8268-8271 (2017).  
[DOI: 10.1039/C7CC02938A]
- ⑰ Hirano, T. Hashimoto, D. Kitagawa, K. Kono, S. Kobatake  
Dependence of photoinduced bending behavior of diarylethene crystals on ultraviolet irradiation power  
Cryst. Growth Des., 17(9), 4819-4825 (2017).  
[DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00755]
- ⑱ D. Kitagawa, K. Kawasaki, R. Tanaka, S. Kobatake  
Mechanical behavior of molecular crystals induced by combination of photochromic reaction and reversible single-crystal-to-single-crystal phase transition  
Chem. Mater., 29(17), 7524-7532 (2017).  
[DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02558]
- ⑲ D. Kitagawa, R. Tanaka, S. Kobatake  
Photoinduced stepwise bending behavior of photochromic diarylethene crystals  
CrystEngComm, 18(38), 7236-7240 (2016).  
[DOI: 10.1039/c6ce00607h]
- ⑳ D. Kitagawa, S. Kobatake  
Strategy for molecular design of photochromic diarylethenes having thermal functionality  
Chem. Rec., 16(4), 2005-2015 (2016).  
[DOI: 10.1002/tcr.201600060]
- ㉑ D. Kitagawa, T. Okuyama, R. Tanaka, S. Kobatake  
Photoinduced rapid and explosive fragmentation of diarylethene crystals having urethane bonding  
Chem. Mater., 28(14), 4889-4892 (2016).  
[DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02017]
- ㉒ T. Nakahama, D. Kitagawa, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake  
Optical properties and solvatofluorochromism of fluorene derivatives bearing S, S-dioxidized thiophene  
Photochem. Photobiol. Sci., 15(10), 1254-1263 (2016).  
[DOI: 10.1039/C6PP00126B]

[学会発表] (計 127 件)

- ① Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake  
Importance of Photo-irradiation Conditions on Photomechanical Behavior of Photoresponsive Molecular Crystals, 1D12  
2018 年光化学討論会 (関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス (兵庫県西宮市), 2018 年 9 月 5-7 日)
- ② Daichi Kitagawa, Hajime Tsujioka, Fei Tong, Xinning Dong, Christopher J. Bardeen, and Seiya Kobatake  
How Illumination Direction Affects Photomechanical Crystal Twisting (Oral Presentation, 03B-4)  
13th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials (CGOM13) (Seoul, Korea, August 27-30, 2018)
- ③ 北川大地, 小島誠也  
フォトメカニカル結晶に関する最新の研究成果と展望 (話題提供講演)  
第 39 回光化学若手の会 (白浜荘別館 (滋賀県高島市安曇川町), 2018 年 6 月 15-17 日)
- ④ Daichi Kitagawa, Hajime Tsujioka, Seiya Kobatake  
Control of photomechanical crystal twisting depending on illumination direction, 2F6-08  
日本化学会第 98 春季年会 (日本大学工学部船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日)
- ⑤ 北川大地, 小島誠也  
フォトクロミックジアリールエテン単結晶のフォトメカニカル挙動  
「ソフトロボット:メカニカル材料」シンポジウム (早稲田大学西早稲田キャンパス, 2017 年 5 月 27 日)

- ⑥ 北川大地, 山田理絵, 小島誠也  
 ジアリールエテン被覆量子ドットの非線形発光スイッチング  
 新学術領域「高次複合光応答」第2回領域会議 (大阪大学豊中キャンパス基礎工学部国際棟 (シグマホール), 2017年5月19-20日)
- ⑦ 北川大地  
 フォトメカニカル結晶を用いた光駆動デバイスの創製  
 ニューテックフェア2016 (大阪産業創造館, 2016年12月6日)
- ⑧ 北川大地, 中濱龍源, 武藤克也, 小林洋一, 阿部二郎, 五月女光, 伊都将司, 宮坂博, 小島誠也  
 蛍光色調変化によるジアリールエテン結晶の結晶多形相転移過程の直接観察, M04  
 第35回 固体・表面光化学討論会 (室蘭工業大学, 2016年11月21-22日)
- ⑨ Daichi Kitagawa, Tomohiro Okuyama, Rika Tanaka, Seiya Kobatake  
 Photoinduced Rapid and Explosive Fragmentation of Diarylethene Crystals Having Urethane Bonding (Poster Presentation, P-4)  
 8th International Symposium on Photochromism (ISOP 2016) (Shanghai, China, November 4-7, 2016).
- ⑩ 北川大地, 中濱龍源, 武藤克也, 小林洋一, 阿部二郎, 五月女光, 伊都将司, 宮坂博, 小島誠也  
 ジアリールエテン結晶の結晶多形間相転移に基づく蛍光色調変化, 0-14  
 第25回有機結晶シンポジウム (京都大学吉田南キャンパス, 2016年9月18-19日)
- ⑪ 北川大地, 中濱龍源, 武藤克也, 小林洋一, 阿部二郎, 五月女光, 伊都将司, 宮坂博, 小島誠也  
 ジアリールエテン結晶の蛍光色調変化を伴う結晶多形相転移, 3D02  
 2016年光化学討論会 (東京大学駒場第一キャンパス, 2016年9月6-8日)
- ⑫ 北川大地, 小島誠也  
 熱機能性を有するフォトクロミックジアリールエテンの分子設計戦略  
 第37回光化学若手の会 (アイ・アイ・ランド (大阪府四條畷市), 2016年6月17-19日)
- ⑬ Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake  
 Light-Driven Actuators of Photochromic Diarylethene Crystals, 2EY09  
 XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry (Osaka, April 3-8, 2016)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: ジアリールエテン化合物、フォトクロミック材料、および調光部材

発明者: 小島誠也、北川大地

権利者: 大阪市立大学

種類: 特許

番号: 2018-038826

出願年: 2018

国内外の別: 国内

〔その他〕

<http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/kobatakelab/>

## 6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。