

平成22年 5月 21日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007年度～2009年度

課題番号：19750167

研究課題名（和文）フォトクロミック単結晶を用いた光駆動アクチュエーターへの応用

研究課題名（英文）Application on light-driven actuators using photochromic crystals

研究代表者

高見 静香 (TAKAMI SHIZUKA)

新居浜工業高等専門学校・環境材料工学科・助教

研究者番号：70398098

研究成果の概要（和文）：

数種のジアリールエテン微結晶は紫外および可視光照射により結晶の形状が可逆に変化することを見出している。本研究では、光形状変化の様式（屈曲・伸縮形式）が結晶の分子パッキングと相関性があるのか検討を行った。検討した3種のジアリールエテン誘導体は光照射を行うとそれぞれ異なる色に発色するフォトクロミズムを示すが、その薄膜結晶の形状はいずれも正方形から菱形へと結晶外形の変形が認められた。これら誘導体の結晶学的パラメータは非常に類似していることから光形状変化の様式と結晶のパッキングとは相関性があることを確認した。

研究成果の概要（英文）：

Light-driven actuators that reversibly change shape and/or size have much attention because they can allow remote operation without the need for direct contact. The diarylethene crystals are deformed upon irradiation with ultraviolet light, and the deformed crystals are thermally stable and return to the original state upon irradiation with visible light. The crystals respond in about 25 microseconds in shape changes and they can move microscopic objects. Correlation between the photoinduced shape changes of diarylethene single crystals and their molecular packing in the crystals was also studied. Although these three diarylethenes have different electronic structures and exhibit different colors upon UV irradiation, the crystallographic structures and molecular packing of the crystals are very similar to each other. The result indicates that the deformation mode is determined

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	480,000	3,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・有機工業材料

キーワード：フォトクロミズム・アクチュエーター・光形状変化

1. 研究開始当初の背景

| フォトクロミズムとは、光照射により物質

の色が可逆的に生成する現象をいう。この色変化は、分子が光を受けることによりその構造を変化させることによる。この分子の構造変化をミクロレベルでの構造変化に拡張できれば、光により駆動するアクチュエーター素子としての応用が期待される。これまでに、Merian (*Text. Res. J.* 1966, **36**, 612) を初めとしてフォトクロミックアゾベンゼン誘導体をドープした高分子フィルムに、光を照射するとアゾベンゼンの *cis-trans* 異性化により、フィルムがわずかに収縮/伸長することが報告されている。最近、Finkelmann らはアゾベンゼンを含む液晶エラストマーを報告している。これは、光照射によりフィルムの全長が 22% も収縮することで大きく屈曲する形状変化を起こす。(*Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 015501-1) しかしながら、高分子フィルムの光応答時間は数秒程度と遅く、さらにアゾベンゼン誘導体の光異性体は熱的に不安定であるため、その形状変化は安定に保てないという不具合がある。一方、結晶においては、光照射によりその形状が可逆に変化する化合物はない。

これまでに、申請者が所属するグループでは、分子が密に規則正しく配置している堅い単結晶状態においても色変化を示す一群の化合物（ジアリールエテンと称する）を見出し、ジアリールエテン単結晶（数ミリメートル立方程度）の表面において、光照射によりナノメートルオーダの可逆な形状変化（収縮/伸長）を観察している。(*Science*, **2001**, *291*, 1769) これは、紫外光の照射で分子の長さがわずかに短くなり、可視光の照射で分子がもとの長さに戻ることに由来する。また、光生成する異性体が熱的に安定であるためこの形状変化は室温で安定である。アクチュエーター素子として必要となる大きな力を発生させるには、単結晶全体の外形が大きく変形することが望ましい。そこで、光が結晶内部まで浸透しやすい、数 10-100 マイクロメートルサイズの微結晶の作製を試みた。予備実験の結果、得られた微結晶は数 10-100 μm の大きさであり、厚みはおよそ数 μm であった。これに紫外光を照射すると色変化が認められ、それに伴い大きく屈曲する形状変化を示した。更に、微結晶の約 50 倍の質量をもつシリカ粒子を、この光照射による結晶の屈曲変化で 150 マイクロメートル程度動かすことを確認した。

2. 研究の目的

(1) この屈曲した結晶は、可視光の照射によりもとの棒状へと戻る光可逆な変化であることを確認している。本研究は、このフォトメカニカルな現象の解明およびアクチュエーター素子に展開することを目標とする。

(2) 光照射による結晶の形状変化は、光エネルギーが結晶の外形を変形する機械エネルギーに転換した結果、起こる現象でありとても興味深い。この機械エネルギーの根源は、光照射により分子が異性化しその分子間同士の相互作用により発生したエネルギーと考えている。そこで、本研究期間内に、光の照射により微結晶の形状が変化するフォトメカニカル現象の機構とその性能について明らかにする。

次の 5 点について焦点を絞り研究を展開させる。

○光照射により誘起された結晶の形状変化は結晶を構成する分子構造の変化と結晶中の分子配列に対応付けられると考えられるので、X 線構造解析、吸収スペクトル測定を行いフォトメカニカルな形状変化の機構を明らかにする。

○結晶に対し、入射した光エネルギーがどれくらい効率で結晶の外形を変形させる機械エネルギーに変換するのか明らかにする。

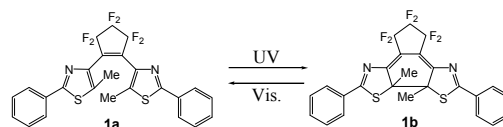
○どれくらいの速度で形状変化が起こるのか（光応答時間）、そしてどのくらいの力が発生するのか、光形状変化の特性について明らかにする。

○光照射により伸縮や屈曲などの形状変化（光駆動アクチュエーターとしての望まれる特性）を起こすフォトクロミック微結晶を探索もしくは開発を行う。

○必要に応じた長さ・厚みをもつマイクロレベルサイズの微結晶を選択的に作製する条件を確立する。

3. 研究の方法

(1) 屈曲の光形状変化を示すジチアゾリルエテン **1a** を詳細に検討する。



(2) 1 分子の構造変化が結晶場で集積されたものが観測される結晶外形の形状変化ならば、同じ分子パッキングを持つものは化合物が異なっても同様の形状変化を起こすと考えられる。本研究で取り上げた分子は、結晶内での分子パッキングが同様であることである。

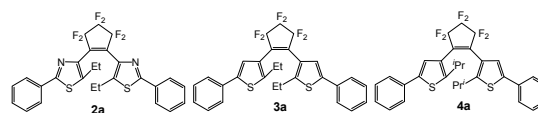


Fig.1 Photochromic diarylethene derivatives.

4. 研究成果

(1) 微結晶 **1** は、結晶をすりつぶし粉末状にした後、昇華により数 10 から 100 マイクロメートルの平行四辺形と棒状の微結晶が得られた。結晶外形は異なるが、単結晶 X 線構造解析より同じ結晶パッキングであることが確認された。図 1 に示すように、平行四辺形の結晶 **1** では、異なった光変形が確認された。紫外光を照射すると結晶の長辺の長さが収縮し、可視光を照射すると元の長さに回復することが観測された。

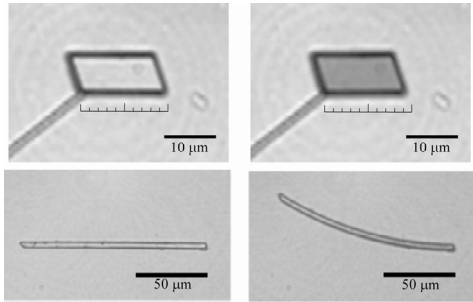


Fig. 1 Photoreversible crystal shape change of microcrystal **1**.

光形状変化の機構を調べるため、微結晶 **1** の光照射に伴う吸光度の値を横軸にとり、長さ L/L_0 の相関を検討した。図 2 を見ると、紫外光照射に伴う光閉環反応過程では、反応率 10% を超えたところから形状変化が確認されている。また、可視光照射による光開環反応では光閉環反応と同じ変化であり、ヒステリシスは観測されなかった。つまり、形状変化は反応率のみに依存し、光反応に伴い連続的に外形が変化していると考えられる。

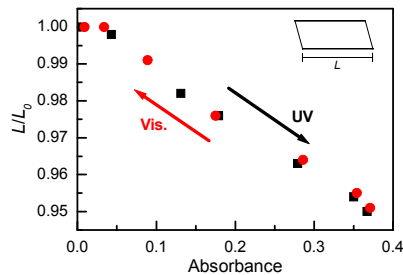


Fig. 2 Relationship between the length and the absorbance of the rectangular microcrystal **1a**

数 100 マイクロメートルの棒状結晶 **1** は、図 3 に示すように紫外光を照射すると光照射方向に大きく屈曲する形状変化を示した。柔らかいポリマーフィルムではなく、硬い結晶での屈曲変化であるがゆえに、高速でしかも強い力が生じていることが予想される。そこで、この光屈曲変化で物体を動かせるか検討したところ、棒状結晶でシリカ球をはじき

飛ばす様子を観測できた。棒状結晶の一端をガラス基板に固定し、シリカ球を棒状結晶の前に置く。この棒状結晶にシリカ球の方向から紫外光を照射すると、結晶は瞬時に屈曲し結晶の自重の 50 倍のシリカ粒子をはじき飛ばすことに成功した。これは、可視光の照射により元の形状に戻った。さらには、自重の 90 倍以上の質量をもつ金粒子を動かした。バルク結晶を触る限り硬い結晶のように感じるが、マイクロレベルでの微結晶は枝のようなしなやかさを有する。光屈曲変化で物体を動かす力の発生は興味深く、マイクロレベルでの動力源に使える光駆動アクチュエーターとしてのジアリールエテン結晶の可能性を示唆している。さらに光形状変化の速度を評価するために、棒状結晶 **2** に 7 ns パルスの紫外光レーザーを照射し、その先端の屈曲変化を高速カメラで撮影した。4 万フレーム/秒 (1 フレームあたり約 25 マイクロ秒) の条件で撮影した結果、棒状結晶先端のわずかな動きが 1 フレーム以内で観測された。これは、液晶ポリマーの光屈曲の応答速度が数秒程度であることを考慮すると 10^6 倍程度速い速度で変化したことになる。この光収縮する現象は 80 回以上のくりかえしが可能であった。

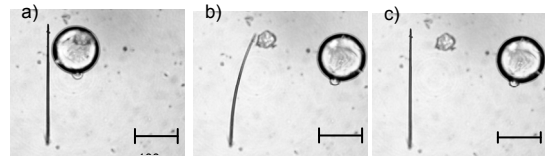


Fig. 3 Reversible bending of a rod-like crystal **1**.
a) before photoirradiation, b) UV irradiation, c) visible irradiation.

結晶の光形状変化で力を生じ物体を動かす機構を説明する。図 4 に示すように単結晶 X 線構造解析より閉環体 **1b** では、開環体 **1a** と比較して反応点間距離は短くなり、分子の厚みも薄くなることを確認された。

(a) **1a** (b) photoirradiated **1a** (c) **1b**

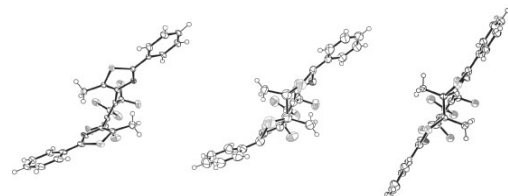


Fig. 4 X-ray crystallographic analysis of crystal **1**.

規則正しく開環体が配置している結晶に紫外光を照射すると徐々に光生成した閉環体が生成する。そうすると、開環体が占有していた空間体積より、生成した閉環体が占有

する空間体積が小さくなる。これら閉環体分子が隣接する程度存在するとき、分子を取り巻く状況が変化し、空いた空間を安定化させるために連続的に単位格子を变形させ、結果的にバルク結晶の形状変化を誘起すると考えている。光形状変化の様式が異なるジチアゾリルエテンもいくつか見出された。これは、次に示すように結晶の分子パッキングの違いに起因するかどうか検討を行った。

(2) ジチアゾリルエテン **2a** は数段階を経て合成を行った。構造の確認は NMR および MS で行った。**2a** のヘキサン溶液は無色であり、紫外域に吸収を持つ。この溶液に 313 nm の紫外光を照射すると溶液の色は赤紫色に変化した。可視光を照射することで元の無色に戻る可逆なフォトクロミズムを示した。閉環体の吸収極大は、302 nm ($\epsilon = 3.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)、閉環体の可視域の吸収極大は 544 nm ($\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に存在した。

2a および反応点にイソプロピル基を持つジチエニルエテン **4a** をヘキサンより再結晶して得た単結晶の X 線構造解析を行った。二つの単結晶はいずれも orthorhombic の空間群 *Pbcn* に属しており、既に報告されている反応点にエトキシ基を持つジチエニルエテン **3a** 単結晶と結晶学的に非常に類似していることがわかった。三種の単結晶の属する空間群は同じであり、単位格子の長さも非常に近い値を取っていた。

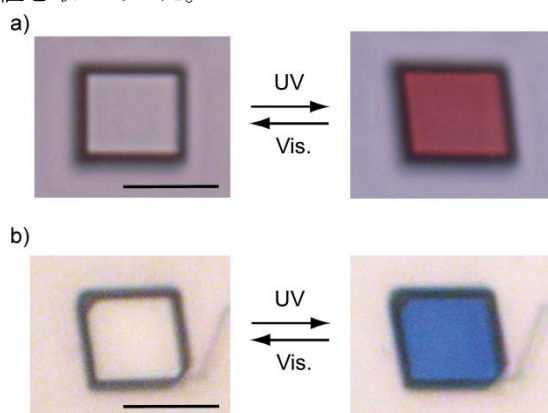


Fig. 5 Photoreversible crystal shape change of microcrystals a) **2** and b) **4**.

バルク結晶をすりつぶし、粉末を昇華させることにより、大きさが 10 μm オーダの薄膜結晶を得た。ジチアゾリルエテン **2a** の薄膜結晶の色は無色で、形は正方形であった。紫外光照射により結晶は赤色に着色し、変形を示した。光照射前は 90° であった角が、光照射後は 86° および 94° に変化し、結晶の外形は菱形となった。可視光の照射で結晶は元の無色に戻り、形状も正方形へと戻った。この変化は **3a** 薄膜結晶のものと同様であった。

昇華法により作製した **4a** の薄膜結晶の色は無色で、形は平行四辺形であった。紫外光照射により結晶は青紫色に着色し、変形を示した。光照射前は 83° および 97° であった角が、光照射後は 81° および 99° に変化し、平行四辺形の鋭角が鋭くなり鈍角の角度がより大きくなるという変化を示した。可視光の照射で結晶は無色に戻り、形状も元に戻った。この変形挙動も **3a** 薄膜結晶について報告されたものと同様であった。

薄膜結晶 **2a** のフォトクロミック反応の進行と形状変化の相関を検討した。紫外光の照射時間を増やしていく度に微結晶の吸収スペクトルを測定し、その吸光度を反応率の指標として横軸にプロットした。結果、閉環反応の初期には結晶の角度は変化せず、誘導期間を経てその後変形を始めることが示された。誘導期間の存在から、変形が生じるには閉環体がある一定量集積する必要があると判断できる。

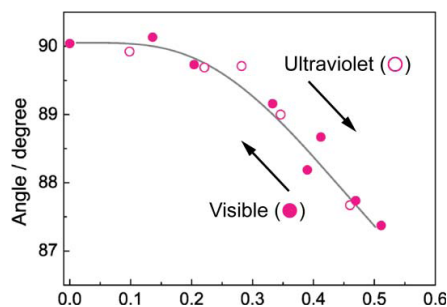


Fig. 6 Relationship between the corner angle of microcrystal **2a**.

着色した結晶に可視光を徐々に照射していくと、光開環反応に伴い結晶は元の形へと戻っていった。光閉環反応による変形と光開環反応による変形においてヒステリシスは観測されなかった。これらの特徴は、**3a** においても同様に観測されたものである。

2a 薄膜結晶の面指数および分子の配向は結晶の外形および偏光吸収スペクトルより推定した。薄膜結晶の面指数は、ヘキサンから再結晶を行った結晶の表面と類似していることより(100)と推察した。偏光吸収スペクトルを測定するとバルク結晶(100)面と薄膜結晶表面の吸収極大方向は一致した。

バルク単結晶 **2a** に紫外光を照射した着色体 **2a'** の単結晶 X 線構造解析を行った。また、HPLC により分取した閉環体 **2b** をヘキサンで再結晶を行い得られた単結晶 **2b** の単結晶 X 線構造解析を行った。閉環体 **2a** 構造に比べて閉環体 **2b** の構造は光閉環反応によって分子の厚みが減少することが確認できた。

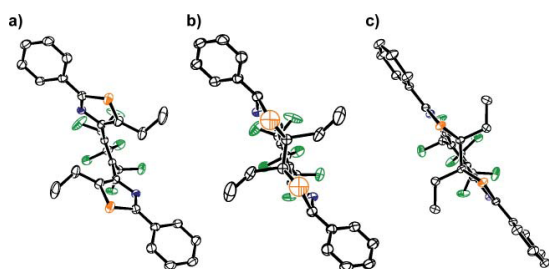


Fig. 7 X-ray crystallographic analysis of crystal 2. (a) **2a**, (b) photoirradiated **2a** and (c) **2b**.

薄膜結晶 **2** および **4** の分子パッキングを図 8 に示す。紫外光の照射により閉環体が結晶内に生成したとき、(010)面の分子配列から結晶は c 軸方向に縮む。(100)面の分子配列から紫外光照射により平行四辺形の結晶の鋭角が小さくなり鈍角が大きくなる変形が起ると推測される。これは、実際の変形と一致する。**2** および **4** の結晶の光形状変化は、**3a** と同様の変形が確認された。以上のことから、結晶形状変化の機構を異性化による 1 分子の幾何構造変化と結晶内の分子パッキングから説明することを示した。

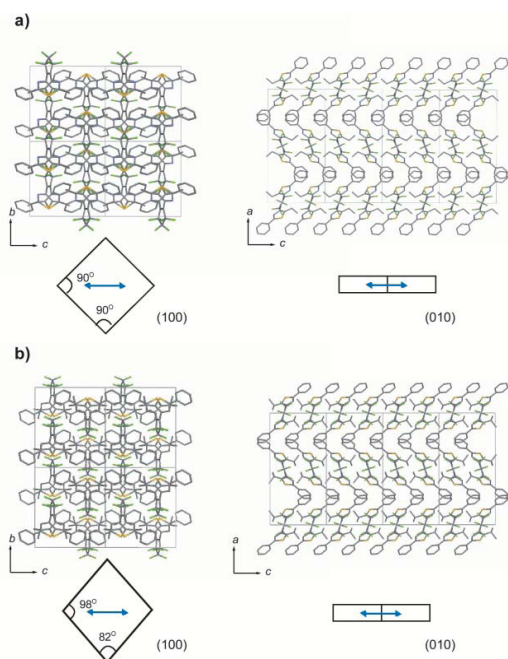


Fig. 8 Molecular packing of crystals of (a) **2a** and (b) **4a** before UV irradiation viewed from (100) and (010) faces. The blue arrows show the directions of contraction of the crystals.

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 2 件)

①黒木瑠美、高見静香、予座健二、森本正和、入江正浩 “Photoinduced shape change of diarylethene single crystals: correlation between shapechanges and molecular packing” *Photochemical & Photobiological Sciences* 2010, vol. 9, 221-225. 査読有

②高見静香、小島誠也、入江正浩 「光駆動分子結晶アクチュエータ」 *光化学* vol. 39(2), pp.72-77 (2008) 査読無

〔学会発表〕 (計 3 件)

①黄色に光発色するフォトクロミック化合物の合成

大川 平、高見静香

平成 21 年度日本材料科学会四国支部講演大会

(愛媛大学・2009 年 6 月 27 日)

②1-オキサゾリル-2-ビニルシクロペンテン誘導体の合成

高見静香、大川 平、伊藤大輔、加地 翔

日本化学会第 89 回春季年会

(日本大学・2009 年 3 月 27-29 日)

③短波長領域に光発色するフォトクロミック分子の開発

高見静香

特定領域研究 第 3 回公開シンポジウム

(京都テルサ・2009 年 1 月 23、24 日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高見 静香 (TAKAMI SHIZUKA)

新居浜工業高等専門学校

環境材料工学科・助教

研究者番号：70398098