

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22237

研究課題名(和文)無機-有機ハイブリッドフォトメカニカル結晶の創製

研究課題名(英文)Creation of Inorganic-Organic Hybrid Photomechanical Crystals

研究代表者

下嶋 敦(Shimojima, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90424803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シロキサン化合物と光応答性有機化合物からなる新しい無機-有機ハイブリッド型のフォトメカニカル材料を作製した。立方体形状のSi-O-Si骨格を有するカゴ型シロキサン化合物の1頂点に、Si-C結合を介してジアリールエテンまたはアゾベンゼン誘導体を修飾した。得られた化合物は針状の分子結晶を形成し、紫外光/可視光照射によって可逆的に屈曲するフォトメカニカル挙動を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトメカニカル材料は、光刺激により可逆的に形状が変化する材料であり、センサーやアクチュエーターなど幅広い応用が期待されている。可逆的に光異性化するジアリールエテンやアゾベンゼン等の有機化合物を用いて様々なフォトメカニカル有機材料が合成されてきた。本研究では、これらの有機化合物とカゴ型シロキサンを分子レベルで複合化することで、新しい無機-有機ハイブリッド型のフォトメカニカル材料の創出に成功した。これにより、機械的性質の幅広い制御や熱的・化学的安定性の向上などが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, a new class of inorganic-organic hybrid photomechanical materials consisting of siloxane compounds and photoresponsive organic compounds was synthesized. Diarylethene or azobenzene derivatives were attached to one corner of a cage-type siloxane compound with a cube shaped Si-O-Si framework via a Si-C bond. The resulting compounds formed molecular crystals with a needle-like morphology and exhibited reversible bending behaviors upon ultraviolet and visible light irradiation.

研究分野：無機合成化学

キーワード：シロキサン フォトメカニカル材料 無機-有機ハイブリッド

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

フォトメカニカル材料は、光刺激により可逆的に形状が変化する材料であり、センサーやアクチュエーターなど幅広い応用が期待されている。一般に、光応答性のジアリールエテンやアゾベンゼン等の有機化合物が利用される。光異性化による分子形状やサイズ変化をトリガーとして材料のマクロな形状変化を誘起するためには、分子の規則的な配列が重要である。そのため、液晶エラストマーや分子結晶を中心に研究が展開されてきた。しかしながら、従来のフォトメカニカル材料の多くは有機材料であり、熱的安定性の向上や機械的特性の制御には限界がある。この課題を克服するには、光応答性有機化合物を無機物と分子レベルで複合化することが有効であると考えられる。特に、シロキサン(Si-O-Si)系の無機-有機ハイブリッド材料は、高い化学的・熱的安定性に加え、構造や形態制御が容易であるなどの特徴を有することから有望である。

### 2. 研究の目的

本研究では、光応答性の有機化合物とシロキサン化合物を分子レベルで複合化することで、新しい無機-有機ハイブリッド型のフォトメカニカル分子結晶を創出することを目的とする。

### 3. 研究の方法

シロキサン化合物としてカゴ型シルセスキオキサン( $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$ , POSS)を用いた。POSSは剛直かつ対称性の高いSi-O-Si骨格を有する化合物であり、頂点Siに様々な有機化合物を導入することができる。そこで、POSSの一つの頂点にジアリールエテンまたはアゾベンゼンをアミド結合を介して修飾し、分子間水素結合を利用して分子結晶を作製した。得られた結晶に対して紫外光、可視光照射を行い、フォトメカニカル挙動を調査した。

### 4. 研究成果

#### (1) ジアリールエテン-POSS系フォトメカニカル分子結晶の創製

カルボキシル基を有するジアリールエテン CalBTF6 に塩化チオニルを作用させて酸塩化物へ変換した後、1頂点にアミノプロピル基、7頂点にイソブチル基を有する Amino-iBuPOSS を作用させて、アミド結合形成反応により iBuPOSS-BTF6 を合成した(図1)。この分子は、紫外光照射によって閉環体へ、また可視光照射によって開環体に戻る可逆的な光異性化反応を示した。

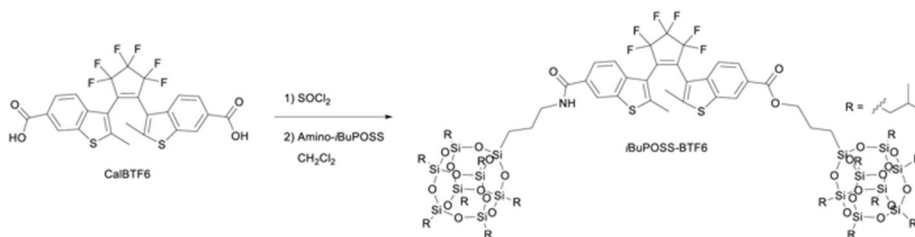


図1 iBuPOSS-BTF6の合成スキーム

開環体の iBuPOSS-BTF6 溶液( $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ )から溶媒を徐々に揮発させることで、太さ約 1-2  $\mu\text{m}$ 、長さ最大数十  $\mu\text{m}$  の針状結晶からなる粉末試料が得られた。この粉末に対して紫外光および可視光を照射すると、紫外光の照射に伴って閉環体由来する吸収( $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ )の強度が増大し、可視光照射により元の強度に戻る様子が観測され、iBuPOSS-BTF6 は固体状態でも可逆的に光異性化することが確認された。

結晶化の際の溶媒を t-BuOMe に変えることによって、太さ 20-30 $\mu\text{m}$ 、長さ数 mm の比較的大きな針状結晶の集合体を得られた。この針状結晶に対して側面から紫外光を照射すると、光源から

離れる方向に屈曲し、その後可視光を照射すると元の形状に戻る様子が観測された(図2)。また、紫外光照射後暗闇で静置しても形状は変化しなかった。このような屈曲挙動は少なくとも10回以上繰り返すことが可能であった。

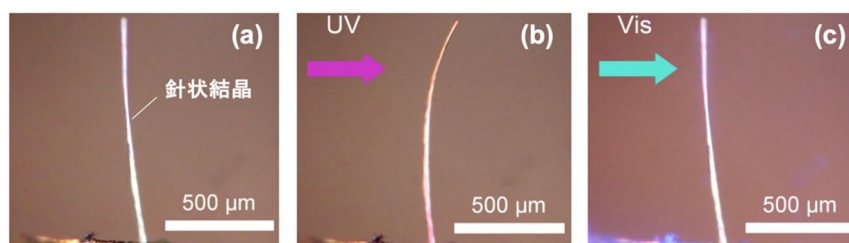


図2 iBuPOSS-BTF6 針状結晶の光屈曲挙動：(a)光照射前、(b)紫外光照射後、(c)可視光照射後(それぞれ矢印の方向から光を照射)

このような光屈曲挙動は、紫外光の照射された表面近傍で開環体から閉環体への光異性化反応が進行し、結晶の表面が膨張することで引き起こされていると推測された。実際に、iBuPOSS-BTF6 結晶に対して周囲全方向から紫外光を照射すると、結晶は屈曲せず、約0.1%伸長することが確認された。その後、結晶に可視光を照射すると結晶が元の長さに戻った。

iBuPOSS-BTF6 の分子結晶は200 °Cのホットプレート上でも可逆的な光屈曲挙動を示した。さらに、TG-DTA 測定の結果、iBuPOSS-BTF6 は空気中で240 °Cまで酸化分解せず、窒素中では269 °Cまで融解しないことが確認された。POSS 修飾前のジアリールエテン BTF6 は157 °Cで融解するため、POSS の修飾により結晶の耐熱性が向上したといえる。従来報告されているフォトメカニカル挙動を示すジアリールエテン結晶のなかで、250 °C以上の融点を持つものは稀であることから、この結晶は高温下での応用が期待される。

## (2) アゾベンゼン-POSS系フォトメカニカル分子結晶の創製

4-(フェニルアゾ)安息香酸 に塩化チオニルを作用させ酸塩化物へと変換した後、Amino-iBuPOSS と反応させることで Azo-iBuPOSS を合成し(図3) NMR および質量分析により同定した。

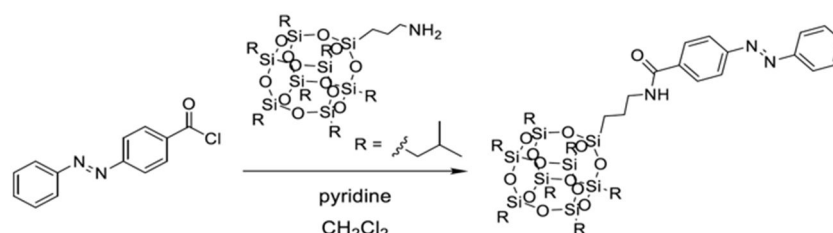


図3 Azo-iBuPOSS の合成スキーム

Azo-iBuPOSS も iBuPOSS-BTF6 と同様に針状結晶を形成し、FT-IR によりアミド結合の水素結合形成が確認された。紫外光照射によって吸収スペクトルにおけるトランス体のピーク(333 nm)が減少し、シス体によるピーク(454 nm)が増大した。また、可視光照射によってシス体からトランス対への逆異性化が確認され、結晶中での可逆的な光異性化が確認された。

t-BuOMe 溶液から Azo-iBuPOSS をゆっくり結晶化させることで比較的長い針状結晶が得られ、光照射によって屈曲挙動が観測された(図4)。ジアリールエテンの場合と同様、紫外光照射により光源から離れる方向に結晶が屈曲し、可視光照射によって元の形状に戻ったことから、トラ

ンス体からシス体への光異性化による結晶表面の膨張が屈曲の駆動力であると考えられた。

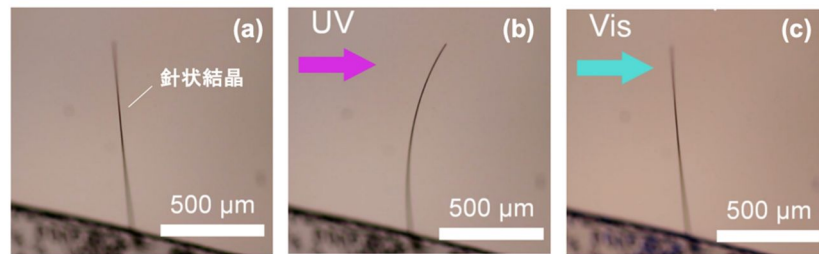


図 4 Azo-*i*BuPOSS 針状結晶の光屈曲挙動: (a) 光照射前、(b) 紫外光照射後、(c) 可視光照射後 (それぞれ矢印の方向から光を照射)

POSS を未修飾のカルボキシアゾベンゼンの分子結晶は光異性化を示さないことから、POSS の存在はフォトメカニカル機能の発現に重要な役割を果たしていることが示唆された。しかしながら、アゾベンゼンの両末端に POSS を修飾した場合、水素結合によって同様の針状結晶が得られるものの、結晶状態での光応答性は観測されなかった。ジアリールエテンと比較して、アゾベンゼンの光異性化に伴う分子形状の変化は大きいことから、アゾベンゼンの両端にかさ高い POSS が修飾されることで、光異性化が抑制されたと考えられる。

以上、無機成分と有機成分が分子レベルで複合化された新しいタイプの結晶性フォトメカニカル材料の創出に成功した。無機成分に由来するユニークな特性を活かして今後さまざまな展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryota Kajiya, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima	4. 巻 49
2. 論文標題 Inorganic-Organic Hybrid Photomechanical Crystals of Azobenzene-modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 327-329
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.190926	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 Ryota Kajiya, Seiya Sakakibara, Hanako Ikawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima	4. 巻 31
2. 論文標題 Inorganic-Organic Hybrid Photomechanical Crystals Consisting of Diarylethenes and Cage Siloxanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 9372-9378
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.9b02941	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 針ヶ谷壮啓、鍛冶屋良太、和田宏明、黒田一幸、下嶋敦
2. 発表標題 アゾベンゼン修飾ジ-及びトリアルコキシシランを用いた有機シロキサン系フォトメカニカル材料の作製
3. 学会等名 第39回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下嶋敦
2. 発表標題 動的機能を有するシロキサン系ナノ材料の創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下嶋敦
2. 発表標題 シリカ系無機-有機ハイブリッド材料のナノ構造制御に基づく機能性材料の創製
3. 学会等名 日本化学会R&D懇話会211回
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryota Kajiya, Seiya Sakakibara, Hanako Ikawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Photomechanical Crystals Consisting of Diarylethenes Modified with Cage-type Silsesquioxanes
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramics Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下嶋敦
2. 発表標題 有機シロキサン <small>の</small> ナノ構造制御に基づく機能性材料の創製
3. 学会等名 無機高分子研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Design of Stimuli-responsive Silsesquioxane-based Nanomaterials by Self-assembly
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Silsesquioxanes-based Functional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Sufang Guo, Atsushi Shimojima (Ed. Hideko Koshima)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley VCH	5. 総ページ数 19
3. 書名 Organic-Inorganic Hybrid Materials with Photomechanical Functions (in "Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics")	

〔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
---------	---------