

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22541

研究課題名（和文）新たな駆動メカニズムを用いた有機結晶アクチュエータの開発

研究課題名（英文）Development of Organic Crystal Actuators with New Mechanisms

研究代表者

姉帯 勇人（ANETAI, Hayato）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYS研究員

研究者番号：80880286

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、人工筋肉に必要な条件を満たす、軽量で新たなメカニズム「エレクトロサリエント効果」により駆動される有機結晶アクチュエータの開発である。そこで本研究では、バネ状分子として報告されているo-phenyleneに着目し、これに水素結合部位を導入することで、電圧で駆動する、マイクロバネを作製する。また、アクチュエータに応用する際の障壁となり得る、有機結晶の脆さという問題を克服するため、モデル分子であるベンゼン誘導体の単結晶を用いて、耐久性が向上する置換基の検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バネ状分子を用いた研究では、これまで系統だった分子設計が確立されてこなかったサリエント結晶研究に新たな分子設計を提供した点で、学術的に意義のある研究であったと考える。一方、メチル基やハロゲンを導入したベンゼン誘導体に関する研究では、これらの結晶がワイヤーの様に曲がる事が明らかとなった。これは、有機結晶の「壊れやすい」という欠点を、置換基によって克服し得る可能性を示唆しており、有機結晶の材料としての価値を見出した点から、社会的にも意義のある研究であったと考える。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to develop an organic crystal actuator driven by a new mechanism, the electro-salient effect, which fulfills the requirements for an artificial muscle. In this study, we focus on o-phenylene, which has been reported as a spring-like molecule, and fabricate a microscopic spring driven by voltage by introducing hydrogen bonding moieties into it. In addition, to overcome the problem of brittleness of organic crystals, which may be a barrier to the application to actuators, we investigated substituents that improve durability using a single crystal of a benzene derivative, which is a model molecule.

研究分野：固体有機化学

キーワード：サリエント効果 バネ状分子 機械的柔軟性 水素結合 分子間相互作用 分子内相互作用

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、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

自然災害が多発している昨今、二次災害防止の観点から、人工筋肉を持つロボットが開発されている。しかし、どのロボットも生物の様にスムーズには動けなく、これはアクチュエータのサイズやパワー等の性能が、筋肉よりも劣っている事に起因する。これら問題が解消されれば、ソフトロボット開発は大きく前進する。一方、申請者はこれまで、電場に応答した分子運動に着目し、有機強誘電体の開発を行ってきた。強誘電体は圧電性を併せ持つため、アクチュエータへの応用も可能だが、圧電体の変位量は  $10^{-3}\%$  と非常に小さく、人工筋肉への応用には不利であると考えられてきた。

### 2. 研究の目的

近年注目を浴びている瞬発的な動きを示す「サリエント効果」に着目し、申請者が得意とする「電場に応答した分子運動の要素」を組み込むことで、電場で瞬発的に動く有機結晶『エレクトロサリエント結晶』を着想した。本研究の最終的な目標は、有機分子に着目した新しい駆動機構の材料を作成し、ソフトアクチュエータの開発に新たな指針を与える事である。

一方、有機結晶は壊れやすいという欠点があり、これが有機結晶の応用の足枷となっている。そこで、有機結晶の柔軟性を向上させるのに最適な置換基を検討した。

### 3. 研究の方法

サリエント現象を発現するには、分子が外部刺激によって歪むことが必要不可欠である。そこで、本研究では、バネ状分子である *o*-phenylene に着目し、この分子に外部電場で動く水素結合部位を導入することで、目的物である『エレクトロサリエント結晶』の作製を試みる。また、得られた分子の構造や物性を評価する。

一方、有機結晶の柔軟性に関する研究では、モデル分子としてハロゲンとメチル基を導入したベンゼン誘導体を選択し、これらの単結晶の機械的柔軟性を評価することで、バネ状分子に導入すべき置換基を検討した。

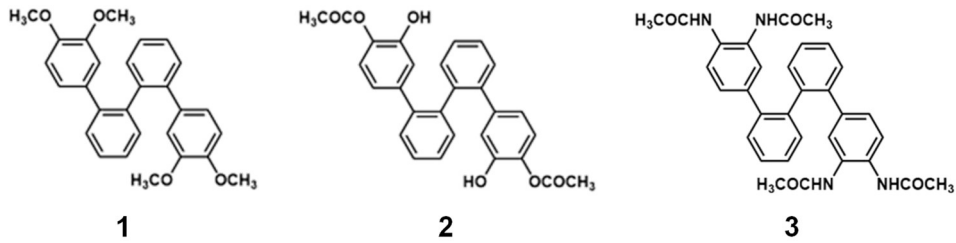
### 4. 研究成果

#### (1) バネ状分子の合成とその物性評価

これまで、バネ状分子(*o*-phenylene)の合成は、*n*-BuLi を用いた反応が報告されてきた。しかし、本研究では、様々な置換基をバネ状分子に導入する観点から、鈴木-宮浦反応に着目し、鈴木-宮浦反応でもバネ状分子の合成が可能か検討した。ビフェニル誘導体とジメトキシベンゼン誘導体を出発原料に、鈴木-宮浦反応を行った所、メトキシ基を導入したバネ状分子(**1**)を得る事に成功した。結果、バネ状分子は鈴木-宮浦反応でも合成出来る事が明らかとなった。また、<sup>1</sup>H NMR 測定では、**1**の末端のベンゼン環のプロトンが、**1**の部分構造である 3,4-Dimethoxy-1,1'-biphenyl (*Mater. Adv.* **2020**, *1*, 2074.) のベンゼン環のプロトンよりも高磁場シフトしている事が確認され、溶液中でのバネ構造の構築が示唆された。そこで次に、**1**の立体構造の同定ため、**1**の単結晶 X 線構造解析を行った。単結晶中の **1** は、ベンゼン環 3 つで 1 ピッチのバネ構造を形成しており、NMR 測定の結果を支持した。しかしながら、スタックした **1**の末端のベンゼン環の距離と二面角は 3.618 Å, 22.3° で一般的なπ-π相互作用で観測されるそれよりも大きな値であり、弱い相互作用、つまり伸びたバネ状構造を形成していた。

更に、水素結合が与えるバネ状分子への影響を調べるため、ヒドロキシ基とエステル基もしくはアミド基を導入したバネ状分子(**2**, **3**)も、鈴木-宮浦反応によって合成した。単結晶 X 線構造解析の結果から、**2**, **3**もバネ状構造を形成していた。また、**2**, **3**は分子内水素結合を形成しており、末端のベンゼン環の面間距離と二面角はそれぞれ、3.120 Å, 3.272 Å と 6.37°, 11.84° であり、これはいずれも **1**のそれよりも小さい値であった (Figure 1a)。つまり、水素結合部位を導入することで、縮んだバネ状構造を形成出来る事が明らかとなった。更に、**3**の結晶は、加熱によってジャンプや伸縮運動を示す、サーモサリエント結晶であることが明らかとなった (Figure 1b)。これは、加熱によるジクロロメタンの脱離に伴い、結晶構造と **3**の分子構造が変化したことが原因であると考えられる。よって、バネ状分子はサリエント効果を発現し得る分子であることが明らかとなった。

本研究では、バネ状分子の新たな作製法の確立とバネ状分子がサーモサリエント現象を示す事が明らかとなった。サーモサリエント現象がバネ状分子の分子内水素結合の解離による場合、バネ状分子はエレクトロサリエント分子になり得る可能性があり、エレクトロサリエント結晶の開発に大きな影響を与える結果であると言える。



Scheme1. 本研究で作成したバネ状分子の分子構造

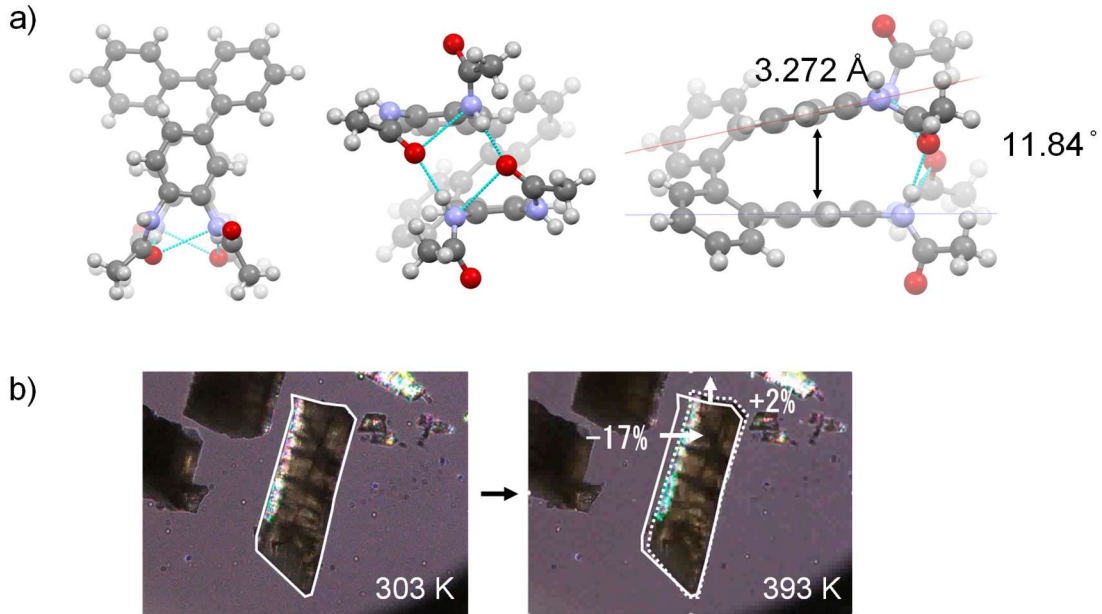


Figure1. (a)3の結晶構造。ただし、溶媒であるジクロロメタン分子は表示していない。(b)3のサーモサリエント現象の顕微鏡写真。

## (2) 曲がる結晶

ハロゲンとメチル基を導入したベンゼン誘導体(Figure2)の単結晶は、外力によってしなやかに曲がったが、その曲がり方は2種類存在した。この違いは、置換基の数や種類の違いが、結晶中に形成される分子間力の占有率を変化させるために起きる事が、Hirshfeld 表面解析より明らかになった。また、ハロゲン数の増加は、ハロゲン-ハロゲン相互作用を強くするため、室温で有機結晶を曲げるにはメチル基の導入が有利であることが分かった。また、ナノインデンテーション測定で、異なる曲がり方を示した分子結晶の硬さを比較した所、曲がり方に因らず、同程度の硬さであった。これは、DFT 計算の結果から、曲がり方が異なる場合でも、分子が滑り新たな分子間力を形成する際の活性化エネルギーに差が無い事が原因であることが明らかとなった。以上より、バネ状分子にもハロゲンやメチル基を導入することで、壊れにくい有機結晶になり得る可能性がある事が示された。

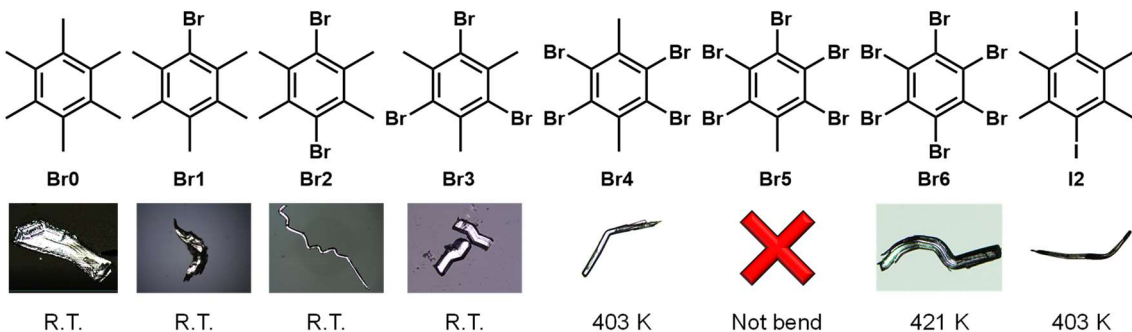


Figure2. メチル基とハロゲンを導入したベンゼン誘導体の分子構造と、その結晶の曲げ試験後の結晶の写真。

## 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 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshino Keisuke, Sakai Hayato, Shoji Yoshiaki, Kajitani Takashi, Anetai Hayato, Akutagawa Tomoyuki, Fukushima Takanori, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 124
2. 論文標題 Room-Temperature Pentacene Fluids: Oligoethylene Glycol Substituent-Controlled Morphologies and Singlet Fission	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 11910 ~ 11918
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09754	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 該当する

1. 著者名 姉帯勇人	4. 巻 23
2. 論文標題 芥川先生から学んだこと：有機強誘電体開発と「かん」	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター	6. 最初と最後の頁 19 ~ 21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hayato Anetai, Yoshitaka Matsushita, Kazunori Sugiyasu, Masayuki Takeuchi
2. 発表標題 Bent Molecular Crystals of Benzene Derivatives with Bromo, Iodo and Methyl Groups
3. 学会等名 MANA International Symposium 2021 jointly with ICYS (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hayato Anetai, Yoshitaka Matsushita, Masayuki Takeuchi
2. 発表標題 Investigation of mechanically flexible crystals of benzene derivatives with halogen or methyl groups
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 姉帯 勇人・星野 哲久・芥川 智行・竹内 正之
2. 発表標題 機械的刺激で発光色が変化するバネ状分子
3. 学会等名 高密度共役の科学・第5回若手会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 姉帯 勇人・松下 能孝・大村 孝仁・竹内 正之
2. 発表標題 ハロゲンとメチル基を有するベンゼン誘導体結晶の曲がるメカニズムの解明
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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