

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：32686

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14668

研究課題名(和文)光駆動型構造相転移を示す有機分子結晶の創出と形状記憶機能への展開

研究課題名(英文) Construction of photo-triggered structural phase transition of organic molecular crystal and its extension to shape memory effect.

研究代表者

西村 涼 (Nishimura, Ryo)

立教大学・理学部・助教

研究者番号：00908634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、光応答性有機結晶材料に対して、光照射をすることで、形状記憶効果や超弾性現象の発現、コントロールすることを目指したものである。超弾性現象を示しうる結晶を構築するために、分子設計、合成、結晶作成を行ったが、目的の現象を実現することはできなかった。しかし、結晶であるにも関わらず力学的にグネグネ曲げることが出来る結晶を見出し、その柔軟性を光照射によって可逆的にコントロールすることが出来た。これらの結果は、分子の形と結晶の柔軟性に関する新たな知見を与え、光機能有機結晶材料の新たな機能構築に向けた重要な足掛かりになる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題の研究結果では、分子の形と結晶中での分子の配置や、それらと結晶の柔軟性に関する知見を得ることが出来た。また、光による結晶の柔軟性の可逆的なスイッチング現象を新たに見出し、そのメカニズムを解析すると、紫外光によって亀裂が入り脆性化、可視光によって亀裂が回復し柔軟性を取り戻していることが分かった。これらの成果は、次世代の機能性材料開発の足がかりとなり、持続可能な材料としての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we focused on the creation of photoreactive molecular crystal showing shape memory effect and super elasticity.

We carried out the designing of molecules, synthesis, and crystallization to construct the functional crystal showing such functions, but we could not find such functional crystals. However, we found that the crystal showing elastically and plastically bending, in addition, its flexibility is switched by UV and visible light irradiation between flexible and brittle. These results provide new insights into molecular shape and crystal flexibility and are an important foothold toward building new functions for photofunctional organic crystal materials.

研究分野：有機光機能性材料

キーワード：フォトクロミズム ジアリアルエテン 有機結晶 光セルフヒーリング 機械刺激

1. 研究開始当初の背景

本研究では、光にตอบสนองする有機材料の結晶に対して、光照射及び機械刺激によって形状記憶効果や超弾性現象の発現、コントロールを目指したものである。形状記憶効果は、合金で度々観察される現象であるが、低温下(マルテンサイト相)では柔らかい状態で自在に変形可能であるが、高温下(オーステナイト相)では変形前の形状に自発的に戻る現象である。有機結晶においては、高見澤らによってせん断応力による形状変形と変態温度以上の加熱による形状回復挙動のような形状記憶効果を報告している(引用①)。しかしそれらは、形状回復温度が100℃以上と高温であることから、熱源の必要性や危険性が生じる。

一方研究代表者らは、光によって可逆的に異性化反応を示す、フォトクロミック化合物であるジアリールエテンの結晶が、室温で光照射によってマルテンサイト相に構造相転移することを見出した(引用②)。これは、結晶中で光異性化反応が起きることで、分子のある部分が回転することに起因している。光照射によってマルテンサイト相へと転移する例は無く、また室温下で起こることから熱源を必要としない形状記憶材料としての応用が期待される。

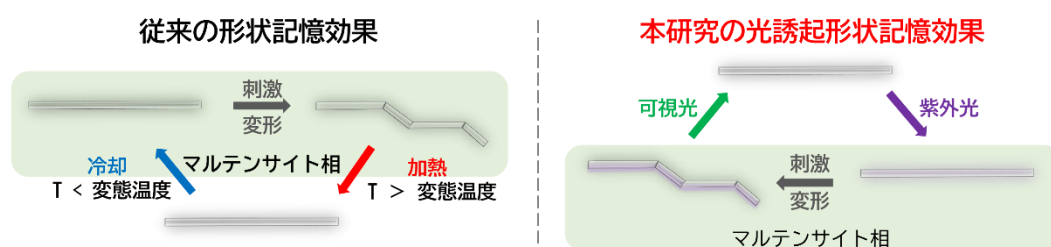


図1. 従来と本研究の形状記憶効果の発現機構の違い。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで熱によってのみコントロールされてきたマルテンサイト相への構造相転位を、光照射のみで、室温でコントロール可能な光応答性分子結晶を創出し、形状記憶機能へと展開する事である。また、積極的に構造相転移を誘起しうる置換基(長鎖アルキル基、分子間相互作用を示す置換基等)を導入し、相転移と分子構造との関係性を明らかにするとともに、光以外の刺激、例えば、力学的刺激、溶媒蒸気などの刺激応答性と組み合わせることで、マルチステップ形状記憶などのこれまでにない多階層システムの実現も目指す。

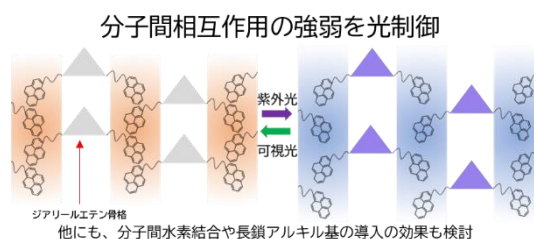


図2. 分子間相互作用の強弱を光制御するための分子設計指針。

3. 研究の方法

本研究の一連の流れとしては、構造相転移を示しやすい分子の設計、有機合成技術を駆使した分子合成、再結晶法や昇華法を用いた単結晶の作成、単結晶 X 線構造解析による結晶中での分子の配列や分子間相互作用の有無の確認、刺激応答性とそれに伴う相転移の有無の確認、発現しなければ、分子設計から始めるというサイクルで行った。

4. 研究成果

一連のサイクルにより、分子の合成と解析、刺激応答性を確認したが、これまでに目的の機能を示す結晶を見出すことはできていない。以前報告したマルテンサイト相へと相転移する分子の置換基をマイナーチェンジした分子も合成したが、結晶構造が変わってしまい、同様な機能を示すことは無かった。現在も分子の設計合成、結晶作成を引き続き実施している。

一方その中で、形状記憶や超弾性現象ではないが、光と機械刺激にตอบสนองし、新しい機能を示した光応答性分子をいくつか見出した。

(1) 機械刺激を加えた瞬間に発光し、すぐに消光する応力応答性発光分子結晶

本来の研究課題達成のために、分子間相互作用の強弱を光でスイッチングする指針を立てた(図2)。まず考えた分子間相互作用は平面性のπ共役分子の分子間π-π相互作用である。図2に示しているように、ジアリールエテンの末端に平面構造をもつπ共役分子であるピレン環を導入した分子を設計、合成した。このピレン環は分子間でπ-π相互作用を形成する骨格として有名であり、一方、蛍光性の分子であることも良く知られている。この分子を合成し、単結晶を

作成してみると、結晶中では想定外に、ピレン環同士の相互作用（重なり）がほとんど確認されなかった。これは、ジアリールエテンとピレン環の間のアミド基を介した分子間水素結合の方が強く、それが優先的に組まれることで π - π 相互作用が効いていないと考えられた。しかし、この結晶に対して、紫外光照射下でスパチュラで擦るように機械刺激を加えると、擦った瞬間発光し、1秒以内に消光する現象を確認した（図3）。応力発光と呼ばれる現象があるが、それとは機構が異なり、機械刺激によってピレン環の相互作用が強くなった発光種の発生と、紫外光照射によって生成した異性体への励起エネルギー移動による消光という機構で起こっていることが示唆された。また、この瞬間的な発光は励起光の波長や機械刺激の強度によって発光時間を制御することが可能であり、時々刻々と情報が変化するセキュリティー材料としての応用例も示すことが出来、ドイツの出版社であるWilleyの雑誌に論文として掲載された（引用③）。

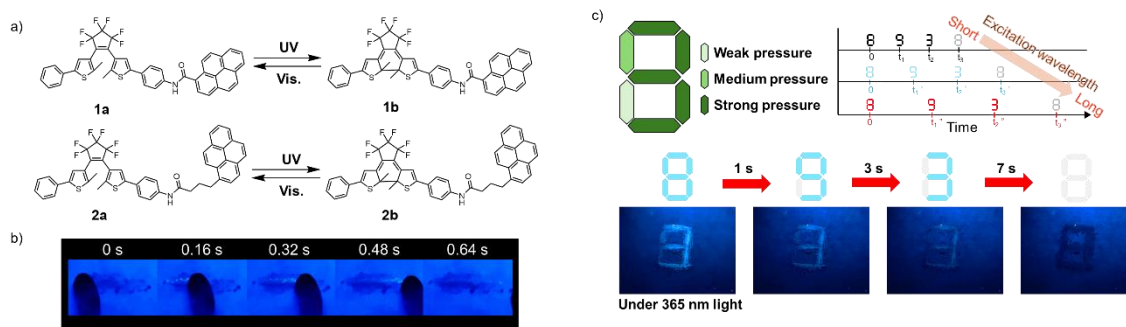


図3. 機械刺激により瞬間的な発光を示すジアリールエテンの分子構造とその現象の写真。a) ジアリールエテンの分子構造。b) ジアリールエテン 1a の結晶に紫外光照射下で機械刺激を加えた時の時間変化の様子。c) 1a の結晶を用いたセキュリティー材料としての実施例。

(2) 弾性・塑性変形を示すジアリールエテン結晶の結晶柔軟性の光スイッチング

本来の研究課題達成のために、図2に示しているように分子内に長鎖アルキル基を導入した分子をいくつか設計、合成した。その中のいくつかの結晶に対して、金属の針でつくように機械刺激を与えると、超弾性ではないが、弾性変形と塑性変形を示した。弾性変形は荷重がかかっているときは折れずに曲がるが、除荷するとすぐに真っ直ぐの結晶に戻る可逆的な現象であり、塑性変形は荷重がかかると、かかった部分が局所的にぐねっと曲がり、除荷後もその変形が保たれる不可逆な現象である。一般的に、有機分子の結晶は機械刺激を加えると破壊されることが多いが、その双方の現象が同じ結晶から見られることは珍しい。加えて、この結晶に紫外光を照射すると、その柔軟な変形を示さなくなり、可視光照射によってその柔軟性が回復することが確認された。更にこの現象は、紫外光照射により結晶に亀裂が発生し、可視光照射で亀裂が回復するという光誘起自己修復現象であることが顕微鏡観察によって確認された。このように結晶の柔軟性を光照射で制御した例や、光誘起自己修復結晶はこれまで世界で報告されておらず、秩序構造を有する次世代ソフトマテリアルの可能性を切り拓くものとなる。

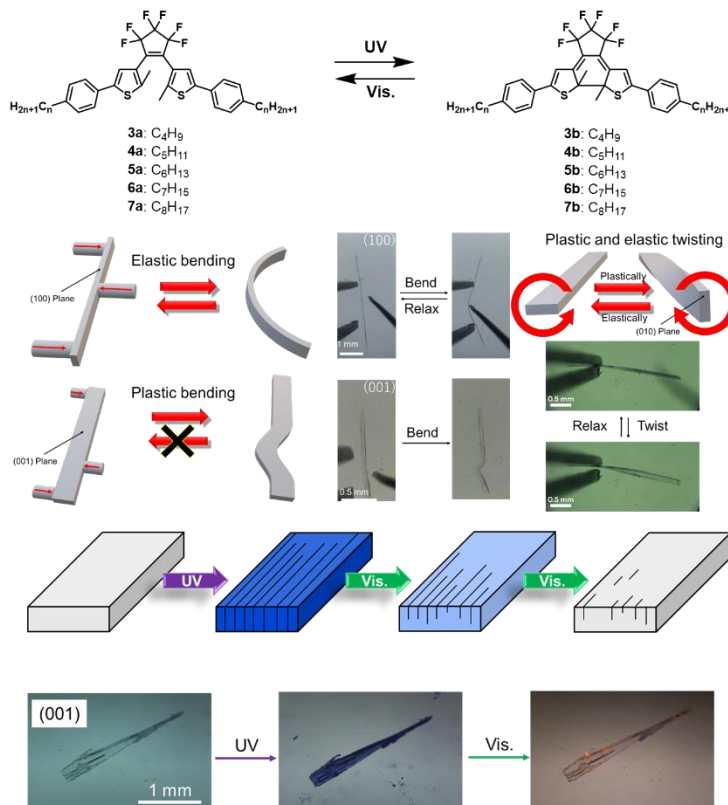


図4. 弾性・塑性変形を示すジアリールエテン結晶の写真と模式図。

<引用文献>

- ① S. Takamizawa, Y. Takasaki, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 1527-1534.
- ② A. Fujimoto, N. Fujinaga, R. Nishimura, E. Hatano, L. Kono, A. Nagai, A. Sekine, Y. Hattori, Y. Kojima, N. Yasuda, M. Morimoto, S. Yokojima, S. Nakamura, B. L. Feringa, K. Uchida, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 12307-12315.
- ③ R. Nishimura, Y. Kogbayashi, H. Sotome, H. Miysaka, M. Morimoto, *Adv. Optical Mater.* **2024**, 2400143.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Takaku Shota, Nishimura Ryo, Morimoto Masakazu | 4. 巻 216 |
| 2. 論文標題 A turn-on mode fluorescent diarylethene having an azacrown ether receptor: Metal-ion-gated enhancement of the photoreactivity and fluorescence | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Dyes and Pigments | 6. 最初と最後の頁 111354 ~ 111354 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2023.111354 | 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 Nishimura Ryo, Nagakawa Yurika, Morimoto Masakazu | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Multicolor Photochromism of Two-Component Diarylethene Crystals Containing Oxidized and Unoxidized Benzothiophene Groups | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Crystals | 6. 最初と最後の頁 1730 ~ 1730 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst12121730 | 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 Nakagawa Yuma, Nishimura Ryo, Morimoto Masakazu, Yokojima Satoshi, Nakamura Shinichiro, Uchida Kingo | 4. 巻 95 |
| 2. 論文標題 Phototunable Golden Luster Microcrystalline Film of Photochromic Diarylethene | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 1438 ~ 1444 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220169 | 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 Nakagawa Yuma, Kinoshita Kuon, Kasuno Megumi, Nishimura Ryo, Morimoto Masakazu, Yokojima Satoshi, Hatakeyama Makoto, Sakamoto Yuki, Nakamura Shinichiro, Uchida Kingo | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 White light emission generated by two stacking patterns of a single organic molecular crystal | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Materials Advances | 6. 最初と最後の頁 6466 ~ 6473 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00670G | 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 Nishimura Ryo, Fujisawa Eri, Ban Ifu, Iwai Ryota, Takasu Shoya, Morimoto Masakazu, Irie Masahiro | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Turn-on mode fluorescent diarylethene containing neopentyl substituents that undergoes all-visible-light switching | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 4715 ~ 4718 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00554A | 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 Nishimura Ryo, Kobayashi Yuka, Sotome Hikaru, Miyasaka Hiroshi, Morimoto Masakazu | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Mechanically Induced Transient Fluorescence of Photochromic Diarylethene Crystals for Sensing and Security Material | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Optical Materials | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202400143 | 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10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 西村 涼・藤澤 衣里・東城 進輔・伴 威風・岩井 良太・高須 翔也・森本 正和・入江 正浩 |
| 2. 発表標題 蛍光性ジアリールエテンの光反応量子収率に対する反応点アルキル置換 基の効果 |
| 3. 学会等名 2022年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 西村涼・小林 優加・森本 正和 |
| 2. 発表標題 ピレン環を有するジアリールエテン結晶のメカノフルオロクロミズム |
| 3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 西村涼・小林 優加・森本 正和 |
| 2. 発表標題 新奇なメカノフルオロクロミズムを示すジアリールエテン結晶 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 西村 涼 ・ 小林優加 ・ 五月女 光 ・ 宮坂 博 ・ 森本 正和 |
| 2. 発表標題 動的メカノフルオロクロミズムを示すジアリールエテン結晶の発見と機構解明 |
| 3. 学会等名 2023年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 西村涼・森本 正和 |
| 2. 発表標題 ジアリールエテン結晶の動的メカノフルオロクロミズムの機能とその耐久性の向上指針 |
| 3. 学会等名 第31回有機結晶シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryo Nishimura, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Masakazu Morimoto |
| 2. 発表標題 Dynamic mechanofluorochromism of photochromic molecular crystal |
| 3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryo Nishimura, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Masakazu Morimoto |
| 2. 発表標題 Dynamic mechanofluorochromism of diarylethene crystal |
| 3. 学会等名 10th International Symposium on Photochromism, ISOP 2023 (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 福地 純・西村 涼・森本 正和 |
| 2. 発表標題 弾性・塑性変形を示すジアリールエテン結晶の光制御 |
| 3. 学会等名 第31回有機結晶シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 古仙愛美・金子響・西村涼・森本正和 |
| 2. 発表標題 Synthesis and Photophysical Properties of Diarylethene having Thienothiophene Rings with Extended π -Conjugation |
| 3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会 (2024) |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 福地純・西村涼・森本正和 |
| 2. 発表標題 機械刺激により弾性・塑性を示すジアリールエテン結晶の光制御 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会 (2024) |
| 4. 発表年 2024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 |
|---------|---------|
|---------|---------|