

## 研究課題別評価書

## 1. 研究課題名

光機能性有機分子結晶の固体物性制御

## 2. 氏名

小島誠也

## 3. 研究のねらい

分子の構造を制御し、ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズの材料の物性を思いのままに制御することが材料科学者の夢と研究の醍醐味であり、原子あるいは分子の反応を利用してマクロレベルな材料物性を変化させることがボトムアップナノテクノロジーの研究課題の一つである。本研究のねらいは、光に応答して固体物性が変化する光機能性有機分子結晶を創製することである。特に、有機結晶の形状変形、キラリティー、導電率、誘電率、屈折率、蛍光特性などの物性を光によって可逆的に変化させ制御することを目指した。

## 4. 研究成果

本研究では、結晶形状変形、キラリティー、導電率、誘電率、屈折率、蛍光特性などの物性を光によって可逆的に変化させることのできる光機能性有機分子結晶の創製を目指した(図1)。すなわち、光によって可逆的に分子構造が変化するフォトクロミックジアリールエテンのマイクロメートルサイズの微小結晶を作製し、高反応率までフォトクロミック反応が可能であり、かつ固体物性が大きく変化する有機分子結晶群の創製を行った。特に、以下にその研究成果をまとめる。

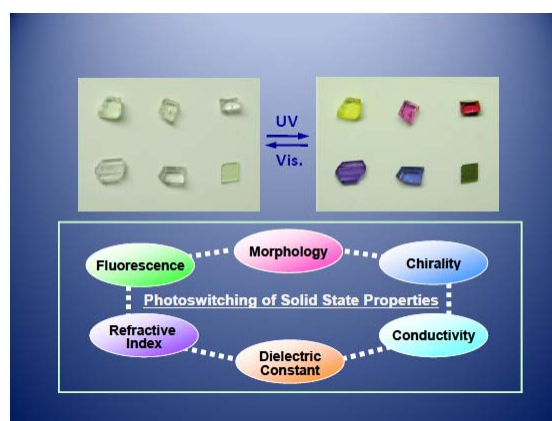


図1 本研究の目的である固体物性の光スイッチング

### 光にตอบสนองした結晶形状変化

何らかの外部刺激によって伸縮や屈曲するアクチュエーターは、マイクロマシンに代表されるように、光学分野、通信情報機器分野、バイオ分野、ロボット分野、医用分野などさまざまな分野で応用が期待される。外部刺激の中でも光を用いれば、直接配線を必要とせず遠隔操作でアクチュエーターを動かすことができる。光によって可逆的に分子構造を変えることのできるフォトクロミックジアリールエテンの微小結晶に、適切な波長の光を当てることにより可逆にかつ高速に伸縮あるいは屈曲することを見いだした(図2)。結晶変形は数十回以上繰り返しが可能であり、自重の90

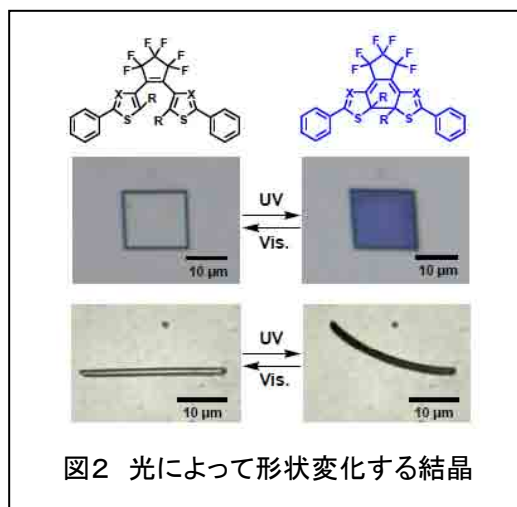


図2 光によって形状変化する結晶

倍もの重さの物体を動かすこともでき、真にメカニカルな機能を発揮したフォトアクチュエーターとして機能した。

さらに、大きな動き、高速な変形、特異な変形を目指して一連の誘導体を合成した。すなわち、ジアリールエテン分子の片側あるいは両側に分子間相互作用の予想される芳香族置換基を導入した。数秒間紫外光を照射し続けるとフォトクロミック反応が進行し、結晶から一定方向に細かなファイバー結晶が生成した。ファイバー結晶の直径は約 $2\mu\text{m}$ であり、紫外光照射により照射方向に向かって屈曲の様子が観察された。屈曲により結晶先端の動作距離は $100\mu\text{m}$ 以上であり、大きな動きを示した。また、分子構造あるいは結晶構造の違いにより、結晶の光切断、ねじれ現象、スネーク現象などを見いだした。これらの結晶は、X線構造解析の結果、分子が層状にパッキングし、光反応によって $\pi$ - $\pi$ 相互作用が生まれたと考えられる。このように、高速応答性を有する屈曲現象、大きな動きを伴う屈曲現象、特異な結晶変形を分子構造あるいは結晶構造によって制御することに成功した。

### 金ナノ粒子のプラズモン共鳴の光スイッチング

フォトクロミック化合物は光によって分子構造が可逆的に変化するため、分子の持つ性質に反映し、色だけでなく屈折率、誘電率、幾何構造なども変化する。一方、ナノメートルサイズの金属微粒子は量子サイズ効果によってバルク状態とは異なる特異な性質を示す。例えば、金や銀のナノ粒子は局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる現象によって可視光とカップリングし、鮮やかな色

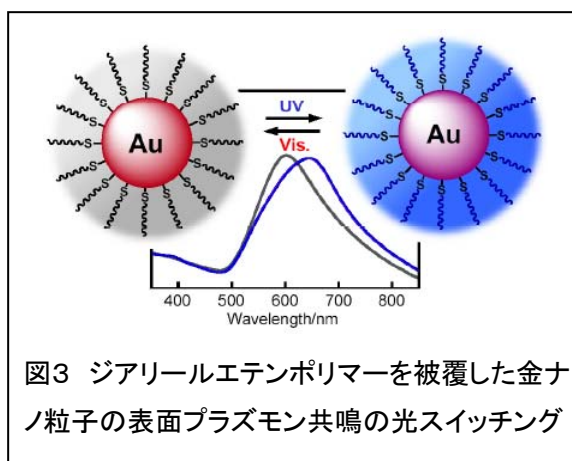


図3 ジアリールエテンポリマーを被覆した金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の光スイッチング

を呈することが知られている。このLSPRに由来する吸収バンドは粒子の大きさや形、粒子間距離、粒子周辺の屈折率に大きく依存することから、物理化学を初めとした様々な分野で研究が行われており、バイオセンシングなどにも応用されている。

被覆分子の屈折率変化に基づく、金属ナノ粒子のLSPRバンドの光スイッチングの設計として、以下の3点が必要不可欠である。(1)被覆するスイッチング分子を高密度でかつ、数10 nmのシェルに導入すること、(2)LSPRバンドの波長領域と大きな屈折率変化を示す波長領域をマッチングさせること、(3)フォトクロミック分子が固体状態でも高反応率まで反応すること。その結果、フォトクロミックジアリールエテンポリマーを金ナノ粒子に被覆することによって目的とする金ナノ粒子のLSPRバンドの可逆な変化に成功した。すなわち、様々な合成法を用いて種々の粒径を有する金ナノ粒子・ジアリールエテンポリマー複合体を合成し、溶液中およびキャストフィルム中において評価した。小さな粒径の金ナノ粒子では、LSPRバンドの変化は認められなかったが、粒径が20 nm以上の金ナノ粒子では、図3に示すようにフォトクロミック反応に伴いLSPRバンドのシフトが観察され、プラズモン共鳴の光スイッチングに成功した。

## 5. 自己評価

本研究は、光に応答して固体物性が変化する光機能性有機分子結晶を創製し、次世代ナノデバイス創製に向けた卓越すべき挑戦研究である。特に、有機結晶の形状変形、キラリティー、導電率、誘電率、屈折率、蛍光特性などのこれまでにない固体物性を光によって可逆的に変化させ制御することを目指した。研究当初は、広い範囲にわたる物性制御に着手を試みたが、その中でも特に形状変形で新しい現象を見いだした。これまで光による物体の形状変形はゲルやアゾベンゼン液晶エラストマーで知られていたが、その変形は数秒の時間を要しており、強い力を生み出すことができなかった。本研究での結晶変形は、数十マイクロ秒の時間のオーダーでの変化であり、分子自身の構造変化に伴い結晶自身が変形するものであり、世界で初めて高速での結晶変形に成功した。さらに、分子間相互作用に着目し、一連の結晶変形するジアリールエテン誘導体の創製に成功した。

## 6. 研究総括の見解

光に応答して結晶の形状、キラリティー、導電率、誘電率、屈折率、蛍光特性などの固体物性を可逆的に変化させ、制御することを目指した研究である。既に知られているジアリールエテンの光特性を活用しているが、随所に独自アイデアによる新しい展開が見られ、結晶の変形と運動、金ナノ粒子プラズモン共鳴などに関して興味深い成果を得ており、さきがけ研究として十分に評価できるし、今後さらに大きく発展することが期待できる。

## 7. 研究成果リスト

### (1)【論文(原著論文)発表】

1. [Seiya Kobatake](#), Shizuka Takami, Hiroaki Muto, Tomoyuki Ishikawa, Masahiro Irie  
Rapid and Reversible Shape Changes of Molecular Crystals on Photoirradiation  
*Nature*, **446**, 778–781 (2007).

2. Seiya Kobatake, Yuko Terakawa  
Acid-induced Photochromic System Switching of Diarylethene Derivatives Between P- and T-types  
*Chem. Commun.*, (17), 1698–1700 (2007).
3. Seiya Kobatake, Shunpei Kuma, Masahiro Irie  
Single-crystalline Photochromism of Diarylethene Dimers Bridged by a Spiro Structure  
*J. Phys. Org. Chem.*, **20**(11), 960–967 (2007).
4. Hiroyasu Nishi, Seiya Kobatake  
Photochromism and Optical Property of Gold Nanoparticles Covered with Low-polydispersity Diarylethene Polymers  
*Macromolecules*, **41**(11), 3995–4002 (2008).
5. Hiroyasu Nishi, Tsuyoshi Asahi, Seiya Kobatake  
Light-Controllable Surface Plasmon Resonance Absorption of Gold Nanoparticles Covered with Photochromic Diarylethene Polymers  
*J. Phys. Chem. C*, **113**(40), 17359–17366 (2009).

## (2)【著書】

1. 小島誠也  
有機フォトクロミック化合物を用いたリライタブルフルカラー表示材料(第5章・第1節分担), 最新『機能性色素』大全集, 技術情報協会, 151–164 (2007).
2. 小島誠也, 森本正和, 入江正浩  
第3章 第2節 16. 光機能性有機分子結晶, 超分子サイエンス&テクノロジー —基礎からイノベーションまで—, 国武豊喜監修, (株)エヌ・ティー・エス, 657–666 (2009).
3. Seiya Kobatake, Masahiro Irie  
Morphology Changes of Photochromic Single Crystals, in *Molecular Nano Dynamics Vol. 2*, Ed. by H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, K. Uosaki, Wiley-VCH, pp. 443–457 (2009).

## (3)【総説・解説】

1. 小島誠也  
光によりフルカラーに色が変わる有機分子単結晶  
*化学工業*, **58**(3), 201–206 (2007).
2. 小島誠也, 入江正浩  
光で屈伸・屈曲するフォトクロミック分子結晶  
*日本結晶学会誌*, **49**(4), 238–243 (2007).
3. 小島誠也, 入江正浩  
光で形を変える分子結晶—超小型アクチュエーターの誕生  
*化学*, **63**(2), 32–36 (2008).
4. 小島誠也, 入江正浩  
光に応答して可逆に変形する有機結晶  
*化学と工業*, **61**(5), 506–509 (2008).
5. 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ー  
*光化学*, **39**(2), 72–77 (2008).

## (4) 学会発表

## 【国際】

1. Seiya Kobatake, Yuko Terakawa

- Acid-induced Photochromic System Switching of Diarylethene Derivatives Between P- and T-types  
5th International Symposium on Photochromism (ISOP-07) (Vancouver, Canada, October 7-10, 2007)
2. Seiya Kobatake, Itsuka Yamashita  
Photoinduced Phase Transition between Polymorphic Crystals of a Photochromic Diarylethene  
XXII IUPAC Symposium on Photochemistry (Gothenburg, Sweden, July 28-August 1, 2008)
  3. Seiya Kobatake, Itsuka Yamashita  
Photoinduced Phase Transition Between Polymorphic Crystals of a Photochromic Diarylethene  
XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2008) (Osaka, Japan, August 23-31, 2008)
  4. Seiya Kobatake, Itsuka Yamashita  
Photoinduced Phase Transition of Polymorphic Crystals of a Photochromic Diarylethene  
New Horizons of Photochromism: From Design of Molecules to Applications (Arras, France, October 12-15, 2008)
  5. Hiroyasu Nishi, Tsuyoshi Asahi, Seiya Kobatake  
Control of Local Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticle by Photochromic Reaction of Diarylethenes  
XXIV International Conference on Photochemistry (Toledo, Spain, July 19-24, 2009)

## 【国内】

1. 小島誠也, 宮村健太郎, 石川智之, 入江正浩  
ジアリールエテン単結晶の高反応率までのフォトクロミック反応  
第15回有機結晶シンポジウム(愛媛大学, 2006年11月24-25日)
2. 小島誠也, 西 弘泰  
ジアリールエテンマイクロファイバー結晶の作製と光誘起形状変化  
第16回有機結晶シンポジウム(千葉大学, 2007年9月6-7日)
3. 小島誠也, 山下いつか  
フォトクロミックジアリールエテン結晶の光誘起結晶多形相転移  
第1回有機フォトクロミズムシンポジウム(東京大学山上会館, 2007年11月16日)
4. 小島誠也, 西 弘泰  
フォトクロミックジアリールエテンの光誘起可逆結晶形状変形 –高速かつ特異な結晶形状変化–  
日本化学会第89春季年会(日本大学, 2009年3月27-30日)
5. 小島誠也, 西 弘泰  
ジアリールエテン結晶の高速かつ特異な光誘起結晶形状変化  
2009年光化学討論会(桐生市民文化会館, 2009年9月16-18日)

## (5) 招待講演等

## 【国際】

1. Seiya Kobatake  
Single-crystalline Photochromism of Diarylethenes with High Conversion  
Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism –Switches and Memories–  
(Hayama, Kanagawa, October 15-18, 2006)
2. Seiya Kobatake  
Photoresponsive Property Changes of Organic Photochromic Crystals

- 11th OCU International Symposium (Osaka City University, August 3, 2007)
3. Seiya Kobatake  
Photoreversible Property Changes of Photochromic Diarylethene Crystals  
2007 Korea–Japan Symposium on Frontier Photoscience (Gyeongju, Korea, November 22–25, 2007)
  4. Seiya Kobatake  
Photoreversible Property Changes of Photochromic Diarylethene Crystals  
JAPAN–KOREA Polymer Young Scientist Symposium (New Green–pia Tsunan, Niigata, Japan, October 22–25, 2008)
  5. Seiya Kobatake  
Photoinduced Reversible Crystal Shape Changes of Photochromic Diarylethenes  
18th ISPPCC Satellite Symposium on Photochemistry and Photobiology of Supramolecular Systems and Coordination Compounds (PPC2009) (Ritsumeikan University, July 9–11, 2009)

【国内】

1. 小島誠也  
光機能性固体材料の新展開  
第 68 回高分子若手研究会[関西] (神戸市セミナーハウス, 2007 年 7 月 28–29 日)
2. 小島誠也  
可視光安定・加熱消去型フォトクロミック化合物を用いた光プリント表示材料への可能性  
『電子ペーパー』における研究・用途開発のトレンド(東京・大井町・きゅりあん, 2007 年 8 月 29–31 日)
3. 小島誠也  
光機能性有機固体材料の新展開  
高分子講座, 高分子学会中国四国支部 (徳島大学工業会館, 2007 年 11 月 9 日)
4. 小島誠也  
光で形を変える結晶材料  
2008 年度 第2回 光材料・応用技術研究会 (機械振興会館, 東京, 2008 年 10 月 3 日)

(6) 【新聞記事等】

- 「大阪日日新聞」(4月12日)
- 「時事通信社」(4月12日)
- 「日刊工業新聞」(4月12日)
- 「神戸新聞」(4月12日)
- 「高知新聞」(4月12日)
- 「読売新聞」(東京版)(4月12日)
- 「フジサンケイビジネスアイ」(4月12日)
- 「毎日新聞」(夕刊、東京版)(4月14日)
- 「Chemical & Engineering News」(4月16日)
- 「朝日新聞」(東京版)(4月16日)
- 「The New York Times」(4月17日)
- 「産経新聞」(5月14日)
- 「日経産業新聞」(5月21日)

(7) 【展示会等】

1. 小島誠也  
新規な光機能材料を応用した秘匿情報の記録・読取りシステム  
イノベーションジャパン2008—大学見本市 (東京国際フォーラム, 2008年9月16–18日)



2. 小島誠也  
新規な光機能材料を応用した秘匿情報の記録・読取りシステム  
大阪市立大学ニューテックガイド2009（大阪産業創造館, 2009年1月14日）
3. 小島誠也  
光機能性有機分子結晶の固体物性制御 — 光で伸縮・屈曲する有機結晶材料  
nano tech 2009 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（東京ビッグサイト, 2009年2月18-20日）
4. 小島誠也  
光機能性フォトクロミック材料の新しい可能性  
大阪府立大学・大阪市立大学 新技術説明会（JSTホール, 2009年7月1-3日）
5. 小島誠也  
光と熱を利用した秘匿情報の記録・読み取り・消去システムの開発  
イノベーションジャパン2009—大学見本市（東京国際フォーラム, 2009年9月16-18日）