

2017年度研究報告 (KISTEC Annual Research Report, 2017)

【研究開発部】

戦略的研究シーズ育成事業

研究テーマ：有機超弾性材料の導出

◆総括・業績..... 219

研究代表者 横浜市立大学 高見澤 聡

有機超弾性材料の導出

研究代表者 横浜市立大学 高見澤 聡

【基本構想】

本プロジェクトは、研究代表者が見出した有機結晶における超弾性現象の実用化を目指す。超弾性は塑性変態した固体が自発的に構造回復する特性である。この特性を活かし、超弾性合金・形状記憶合金はメガネのフレームや歯列矯正器具などに用いられてきた。しかし、超弾性は特殊な合金でのみ見られる特異な物理特性と考えられており、その発展は極めて限定的であった。有機物での超弾性や形状記憶の機能実現は、開発しうる新規素材の種類を格段に増やし、その応用範囲もまた大きく広がる。有機分子の高い設計性を利用し、超弾性と有機分子の特異な機能との複合化を行うことで、単に合金代替でない新たな使用方法に繋がる有機超弾性材料を創出する。

1. 研究目的

本研究は、有機物の柔軟性・透明性・軽量性・機能性を活かした超弾性現象の実用化を目的としている。合金に比べ、有機物では多様な分子が超弾性を発現する。これは、分子性結晶の超弾性が合金における超弾性の機構を逸脱したしていることが一因と考えられる。そこで戦略的研究シーズ育成事業では、超弾性を示す有機物材料を設計・合成・評価し、物質一般で超弾性発現に必要な条件を明らかにする。これにより、新規素材創出や用途開発の基盤となる基礎的な知見を蓄積する。究極的には、実用可能な有機超弾性材料の創出を目指す。

2. 研究成果

戦略的研究シーズ育成事業では、入手容易な有機化合物における超弾性挙動の探索を行った。その過程で、自発的形狀回復能を持たない有機強弾性体を見出した。有機強弾性は超弾性と変形機構において高い類似性を有しており、現在不明瞭な有機超弾性発現機構の解明への寄与が期待できるだけでなく、効率的なエネルギー散逸性によるエネルギー吸収材として利用できる可能性がある。有機化合物は球形で近似できない明確な立体構造を有しており、本研究で対象とする有機結晶の固体変形は結晶を構成する分子構造や分子運動性とカップルして発現する可能性があった。強弾性そのものは金属結晶・特殊な無機結晶で既知の現象ではあるが、分子構造変化を媒介とする発現機構はこれまでに報告されていない新規な機構であったため、我々は観測した有機結晶の強弾性を“有機強弾性”と名付けた。以下に詳細な研究実施内容および研究成果を示す。平成29年度内においては、3件の原著論文、6件の招待講演(内国際会議2件、国内学会・講演会4件)として結実した。

(1) 有機強弾性評価法の確立と分子配向変化による有機強弾性

自発的なひずみを示す現象である強弾性は、固くて丈夫な原子性固体において研究されてきた。これに対して、もろい有機結晶では機械特性の評価が困難であり、詳細な研

究がなされてこなかった。我々は、有機化合物における超弾性挙動の探索の過程で、5-クロロ-2-ニトロアニリン結晶が強弾性を示すことを見出した。これまでに培ってきた有機超弾性体評価法をさらに発展させることで、マクロとマイクロ両方の視点から有機強弾性体の特性を解明することに成功した。本研究成果に関しては、その新規性と重要性から有力な化学系国際誌である *Angewandte Chemie* (IF: 11.9) の Very Important Paper に選ばれ、内表紙を飾った (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 15772; 15882-15885)。

本研究では、有機強弾性体である5-クロロ-2-ニトロアニリン結晶の応力測定(図1)およびX線結晶構造解析(図2)を行った。結晶をせん断すると、双晶ドメインの生成により結晶が変形する(図1右)。力を除荷しても結晶の形状は戻らず、ひずみが残留する。この結晶に逆方向から力を加えることで、双晶ドメインが縮小・消失し、結晶が元の形状に戻る。この過程での応力-ひずみ曲線は典型的な強弾性ループとなっていた。

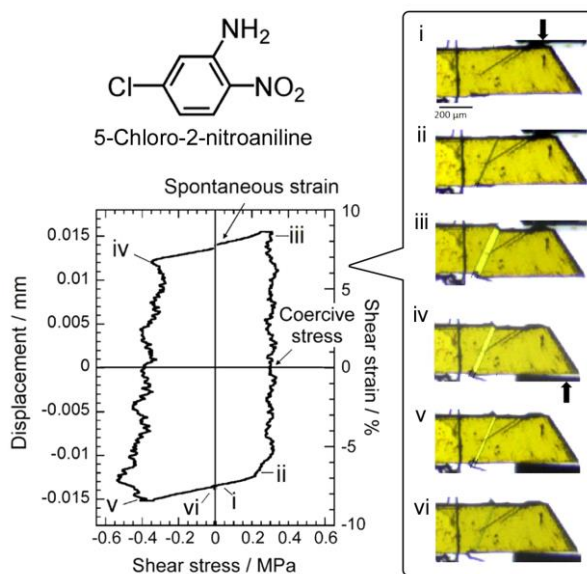


図1 5-クロロ-2-ニトロアニリン結晶の応力-ひずみ曲線

続いて、結晶変形機構を明らかにするため、変形状態の結晶について単結晶 X 線結晶構造解析を行った(図 2)。その結果、元の結晶ドメイン(α_0)と新たに生じた双晶ドメイン(α_1)の界面は $(10\bar{1})_{\alpha_0} // (-101)_{\alpha_1}$ と決定された。2種のドメイン中の分子を比較したところ、界面で分子配向が変化することで双晶変形が進行していることが分かった。このような機構は原子性固体ではあり得ない機構であり、有機分子の構造異方性に基づくものである。

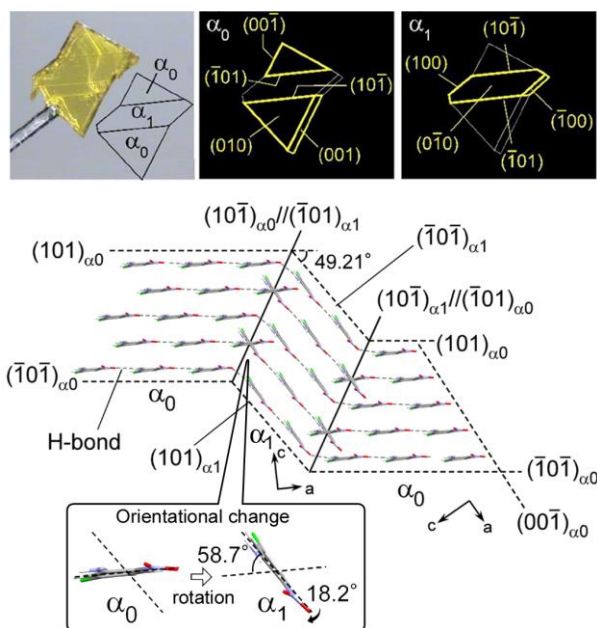


図 2 5-クロロ-2-ニトロアニリン結晶の強弾性変形と分子配向変化の様子

(2) 芳香族分子のコンフォメーション変化に基づく有機強弾性

安息香酸 2 分子がエーテル結合により連結された非平面構造を持つ 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル結晶においても、双晶変形による強弾性的挙動を確認した。(1)で確立した有機強弾性体の評価法を適用し、芳香族分子のコンフォメーション変化による双晶変形の機構を明らかにした。本研究成果は、Royal Society Open Science 誌(IF:未発表)に掲載された(R. Soc. open sci. 2018, 5, 171146)。

強弾性的挙動を示した 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル結晶について応力測定を行った(図 3)。せん断による双晶ドメインの生成と消失が確認され、得られた応力-ひずみ曲線は典型的な強弾性ループであった。

この結晶における双晶変形機構を解明するため、双晶変形した結晶について単結晶 X 線結晶構造解析を行った(図 4)。その結果、元の結晶ドメイン(α_0)と新たに生じた双晶ドメイン(α_1)の界面は $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\alpha_0} // (111)_{\alpha_1}$ と決定された。この双晶界面では、 α_0 と α_1 ドメイン中の分子がカルボキシル基間のねじれた水素結合で連結されていた。また、双晶変形の際、ベンゼン環のフリップによる分子のコンフォメーション変化が誘起されていることが示唆された。

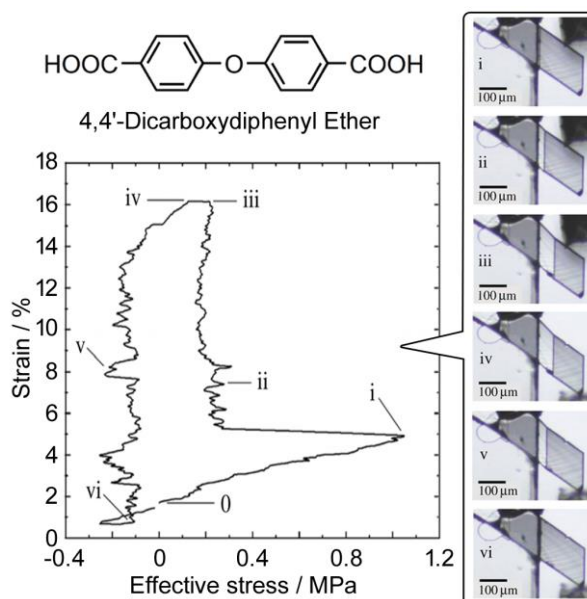


図 3 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル結晶の応力-ひずみ曲線

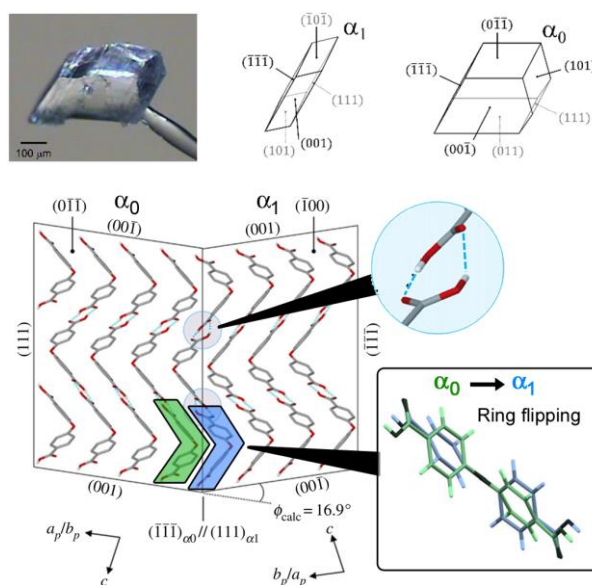


図 4 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル結晶の強弾性変形とベンゼン環のフリップの様子

(3) 脂肪族分子のコンフォメーション変化に基づく有機強弾性

芳香族分子に加えて、直鎖脂肪族分子：アジピン酸、においても双晶変形による強弾性的挙動を確認した。原子性固体に比べて小さな力で駆動でき、かつ効率的なエネルギー消散が見られた。本研究成果は、Physical Chemistry Chemical Physics 誌(IF:4.123)に掲載された(Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 4631-4635)。

これまでの有機強弾性体と同様に、応力-ひずみ曲線は典型的な強弾性ループを示した(図5)。単結晶X線結晶構造解析の結果、この双晶変形は界面でのアルキル鎖のコンフォメーション変化に帰属できた(図6)。本成果により、有機結晶の双晶変形では有機分子の異方性のみならず分子構造柔軟性が強弾性発現に寄与するのが明らかとなった。

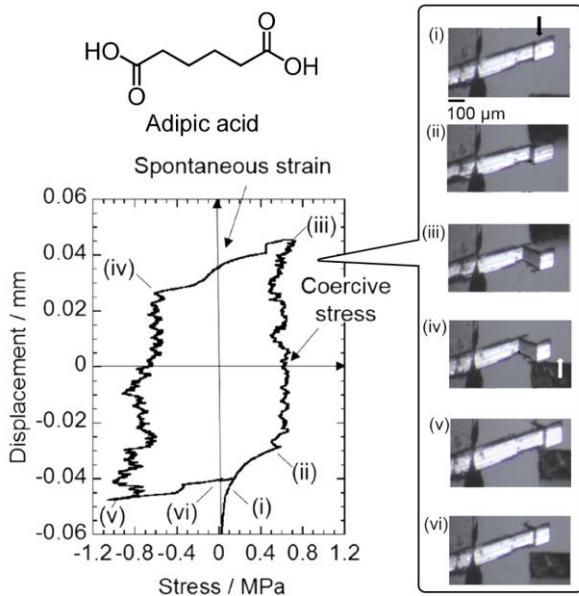


図5 アジピン酸結晶の応力-ひずみ曲線

3. まとめと今後の展望

戦略的研究シーズ育成事業では、有機化合物における超弾性挙動の探索と結晶構造解析を主とした超弾性発現条件の絞り込みを行ってきた。平成29年度においては、有機強弾性体の評価法を確立し、分子性結晶における結晶変形機構を明らかにすることができた。ここに、自発的形狀回復を誘起する因子を導入することで、有機超弾性体の設計が可能になる。

今後は本研究で得られた結晶変形に関する知見を基に有機超弾性体を設計していく予定である。特に、光・磁気・電気といった物性と超弾性のカップリングにも着手しつつ、機能化の観点もとりいれながら有機超弾性材料の実用化に向けた開発基礎研究を加速させる予定である。

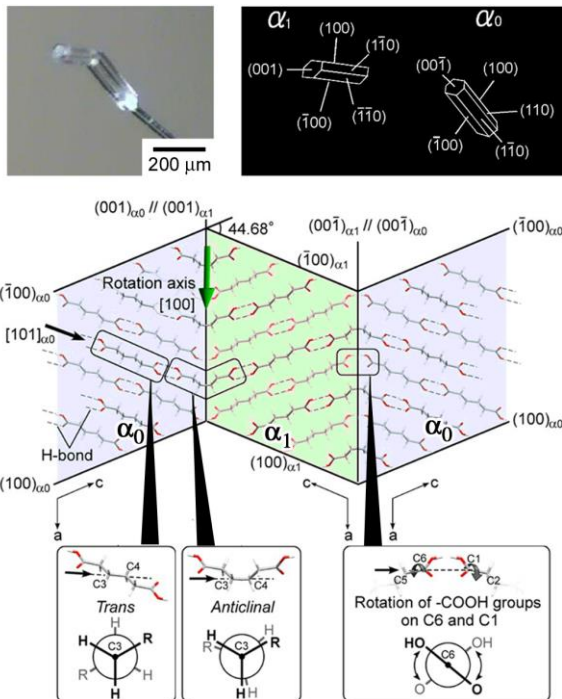


図6 アジピン酸結晶の強弾性変形とコンフォメーション変化の様子

業 績

【原著論文】

1. S. H. Mir, Y. Takasaki, E. R. Engel, S. Takamizawa*,
Ferroelasticity in an organic crystal: a macroscopic and
molecular level study,
Angew. Chem. Int. Ed. 56(50), 15882-15885 (2017). (VIP,
inside cover)
2. E. R. Engel, Y. Takasaki, S. H. Mir, S. Takamizawa*,
Twinning ferroelasticity facilitated by the partial flipping of
phenyl rings in single crystals of 4,4'-dicarboxydiphenyl
ether, R. Soc. open sci. 5, 171146 (2018). [6 pages]
3. S. H. Mir, Y. Takasaki, S. Takamizawa*,
An organoferroelasticity driven by molecular
conformational change,
Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 4631-4635 (2018). (First
published on 04 Dec 2017) (Cover)

【口頭発表】

1. S. Takamizawa (Invited)
Organosuperelasticity: New physical element in chemistry
ICCOSS XXIII (23rd International Conference on
Chemistry of the Organic Solid State) (Stellenbosch, South
Africa, Apr. 2-7, 2017)
2. S. Takamizawa (Invited)
Discovery of Superelasticity and Shape-memory Effect in
Organic Crystals
ICOMAT 2017 (International Conference on Martensitic
Transformations) (Chicago, US, Jul. 9-14, 2017)
3. 高見澤聡 (招待講演)
有機超弾性研究の紹介
ソフトロボット：メカニカル材料シンポジウム (2017
年 5 月 27 日、早大西早稲田キャンパス)
4. 高見澤聡 (招待講演)
ソフトクリスタルにおける超弾性の潜在性と可能性
科研費ソフトクリスタル：高秩序で柔軟な応答系の学
理と光機能 第 1 回公開シンポジウム (青山学院大学
2017.9.25)
5. 高見澤聡 (招待講演)
有機超弾性研究の発見
学術研究活性化委員会企画シンポジウム「単結晶金属
錯体の構造と電子状態の転移ダイナミクス」日本化学
会 第 98 春季年会 (日大船橋 2018.3.21)

6. 高見澤聡 (招待講演)

有機超弾性の発見と意義そして研究の現状
エポキシ樹脂技術協会特 別講演会(グランドヒル市ヶ谷
2018.3.27)

【特許】

- (1) 国内特許出願 (作業中) 1 件