研究報告 2019(KISTEC Annual Research Report,2019)

【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…… 217
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。有機分子は化学的手法による多様な修飾が可能であり、この高い設計性を利用して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機構で発現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。最終的には、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・強弾性挙動を探索した。その結果、自発的形状回復能を持たない有機強弾性体において、(1)変形応力や散逸エネルギー密度を向上させる設計指針の提案、(2)結晶性を維持した大きな曲げ変形を可能とする新たな機構”晶帯多重双晶”の提唱、につながった。有機結晶の変形性に関してはさらに、(3) 結晶性を保ったまま数百%以上の大きな変形が可能な新しい固体変形の仕組み”有機超塑性”を見出した。これらに加え、(4)脂肪酸の柔かい結晶における超弾性の実現にも成功した。このように、平成 30 年度内においては有機結晶の変形性に関して新たな概念を提唱するとともに、有機超弾性体の化合物種の拡張を達成した。これらは、5 件の原著論文、2 件の招待講演、1 件の一般講演として結実した。以下に詳細な研究実施内容および研究成果を示す。

(1) 有機強弾性体における変形応力および散逸エネルギー密度の向上

自発的な歪み（永久歪み）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、もろく壊れやす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 2017 年に、マクロとミクロ両方の視点から有機強弾性体の機械的特性と変形機構の解明を行う手法を確立した (Angew. Chem. Int. Ed. 56, 15882-15885 (2017).)。この手法に基づき、これまでにいくつも有機強弾性体の特性評価を行ってきた。そこで得られた知見をもとに、結晶変形時の応力の向上や大きな散逸エネルギー密度をもつ有機強弾性体を探索した。

その結果、シクロヘキサンという嵩高い部位を持った *trans*-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸結晶が、これまでに見出した有機強弾性体の中で最も大きな変形応力(ca. 0.7 MPa)を示すことがわかった(図 1)。強弾性変形した結晶について、X 線結晶構造解析を行ったところ、双晶変形時にシクロヘキサン部位がフリップしていることが分かった。すなわち、シクロヘキサン環の嵩高さのためにフリップに必要な力が大きくなったと考えられる。本研究成果に関しては、結晶研究における重要性から、イギリスの学術機関王立化学会(RSC)の結晶専門誌である CrystEngComm(IF: 3.304)に掲載され、表紙を飾った。(CrystEngComm 20, 3807-3811 (2018))。

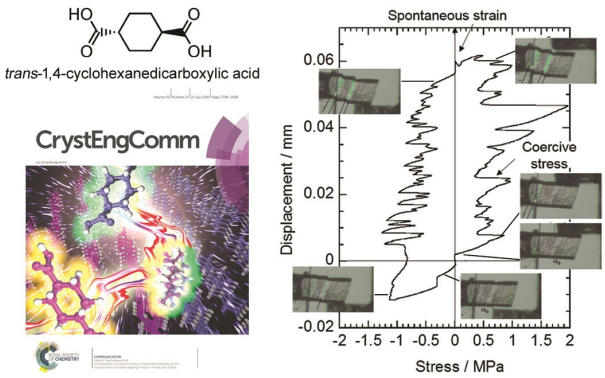

図 1. *trans*-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の構造式と強弾性変形における応力試験の結果および CrystEngComm の表紙.

また、2-メチル-5-ニトロ安息香酸結晶においては、θ=64度もの大きな屈曲角をもった有機強弾性が確認できた(図2)。tanθで表される最大歪みは200%を超えており、この値はこれまでに報告されている有機強弾性体の中で最も大きい。この大きな屈曲角(最大歪み)を反映し、σ tanθ(σ:変形応力)で計算される散逸エネルギー密度(E_d)は、E_d=1000 kJ m^{-3}と、典型的な有機結晶よりも数倍から数十倍大きく、合金にも匹敵するほどである。このように、屈曲角の増加は散逸エネルギー密度を向上させ、機械的減衰材としての性能向上につながる。本成果は、RSC Advances(IF: 2.936)に掲載された(RSC Adv. 8(39), 21933-21936 (2018))。

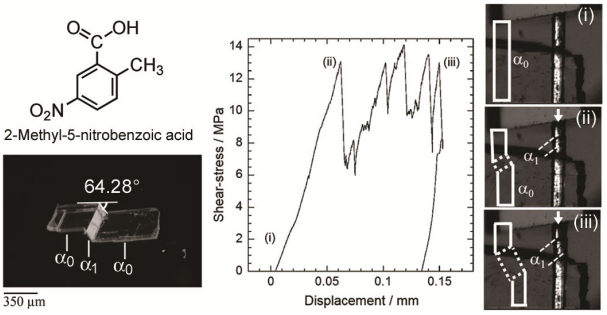

図2. 2-メチル-5-ニトロ安息香酸の構造式と強弾性変形の様子および応力試験の結果.

(2) 晶帯多重双晶による有機結晶の大変形

これまで有機強弾性体では、1つの化合物の結晶につき1種類の双晶変形のみが観測されていた。そのため、有機結晶は決まった角度でのみ屈曲していた。これに対し、1,4-ジエトキシベンゼン結晶では、複数の双晶が晶帯軸周りに連続的に生成する”晶帯多重双晶”により、結晶性を維持したまま自由な屈曲角で結晶を変形可能なことが分かった(図3)。

屈曲角が決まっている従来の有機超弾性体・有機強弾性体では、厳密な結晶の変形が可能という点では優れている。一方で、材料としての応用を考えたとき、結晶性を維持したままで自由に変形できれば、結晶を必要な形に成形できるという利点が生まれる。本成果は、実用化における有機結晶の大きな障害であった成形性の低さを乗り越える新たな可能性を示している。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: 12.102)の Very Imporant Paper に選ばれ、表紙を飾った(Angew. Chem. Int. Ed. 57(37), 11888-11892 (2018))。

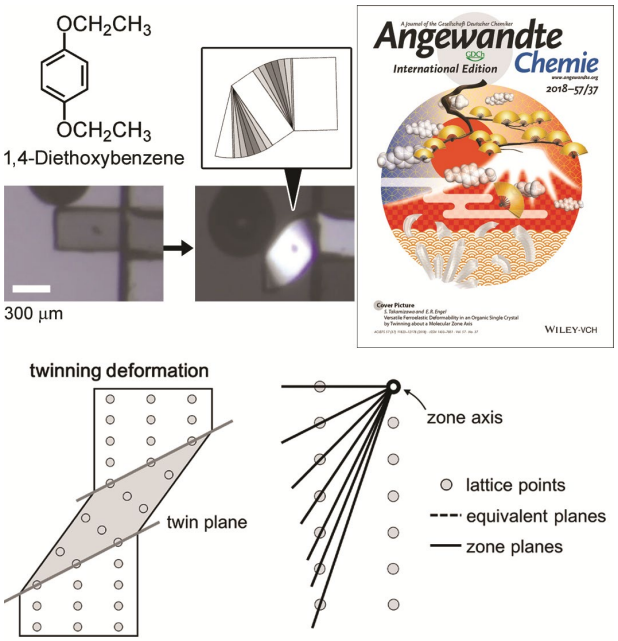

図3. 1,4-ジエトキシベンゼンの構造式と晶帯多重双晶による結晶の自由変形および Angewandte Chemie International Edition の表紙.

(3) 有機超塑性による超弾性結晶の大変形

一般に分子性結晶はもろく、成型性・加工性に乏しいことが知られている。これに対し、*N,N*-ジメチル-4-ニトロアニリン結晶が、1軸方向への引張に対して500%以上もの変形性(歪み)を示すことが分かった(図4)。このような大変形性は、金属では超塑性として知られており、有機化合物単結晶での超塑性を”有機超塑性”と名付けた。

通常、金属では高温に加熱することで超塑性変形が達成されるのに対し、*N,N*-ジメチル-4-ニトロアニリン結晶では、室温で超塑性変形が可能であった。このような超塑性現象は、*N,N*-ジメチル-4-ニトロアニリンが層状構造の形成とその集積による結晶を構築しており、層間ですべりが生じることに基づいている。このとき、層間に働くニトロ基とメチル基との間の弱い水素結合が層のすべりに伴って切断と再結合を繰り返す。すなわち、室温での超塑性では、層間の相互作用の弱さが1つの重要なカギとなっている。

さらに重要なことに、このような大変形の後であっても、単結晶性が維持されていた。実際、超塑性変形後の結晶について単結晶X線構造解析が可能であるのに加え、双晶変形による超弾性挙動も観測できた。すなわち、再結晶によって得られる結晶がプレート状であっても、超塑性変形によってファイバー状に成形することも可能となる。有機超塑性のような変形性は、先ほどの晶帯多重双晶と同様に有機結晶の成形性・加工性を大きく向上させるものであり、材料開発における大きな利点となる。

本成果は結晶性に由来する優れた機能を利用する有機材料の応用可能性を大きく広げる発見であり、材料科学に多大なインパクトを与えるものとなっている。このような重要性と新規性から、生物学、物理学、化学および地球科

学のあらゆる領域における高品質な研究を出版するオープンアクセスジャーナルである Nature Communications（IF: 12.353）に掲載され、Organic Chemistry and Chemical Biology 部門のハイライトにも選ばれた（Nat. Commun. 9, 3984 (2018)）。

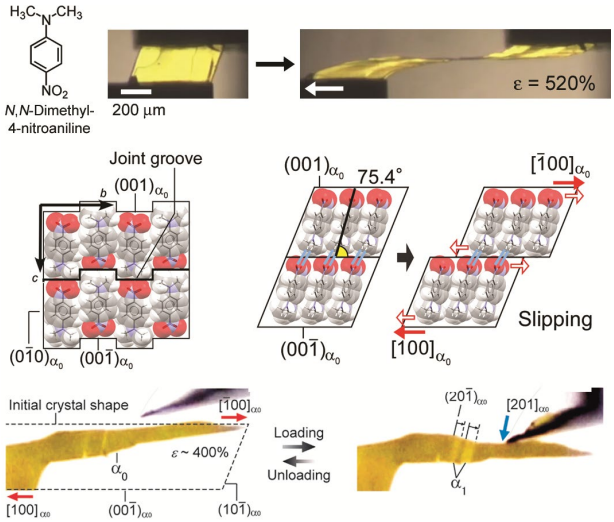

図 4. N,N-ジメチル-4-ニトロアニリンの構造式と超塑性挙動（上段）、超塑性における層のすべりの模式図（中段）、および超塑性変形後の結晶における超弾性挙動（下段）.

(4) 脂肪酸の柔かい結晶における超弾性

長鎖アルキルカルボン酸である脂肪酸は、主にファンデルワールス力によって自己集合し、柔らかい結晶を形成する。また、脂肪酸は生体内で脂質の代謝物としても存在することから、生体毒性も低い。このような特徴を持つ脂肪酸の結晶において、強弾性や超弾性、さらには形状記憶効果が発現することを見出した(図 5)。特異な機械特性を利用して幅広い応用がなされている形状記憶合金において、生体毒性は 1 つの大きな課題となっているが、本研究成果はこの問題を解決した形状記憶材料開発の可能性を示すものとなっている。

炭素数が 15 のペンタデカン酸では、34 度以上で高温相結晶が安定である。この結晶に応力を負荷すると低温相が生じて結晶が変形し、力を除くと低温相が消失するという超弾性を示す。このときの形状回復力は、低温相と高温相のギブスエネルギー差から生じている。そのため、十分な形状回復力が生じない温度では、応力負荷によって生じたひずみが残り、強弾性的挙動となる。実際、33 度より下の温度では低温相が安定であるが、低温相結晶に応力を負荷して生じさせた高温相は、応力を除荷しても過冷却状態として残存し、強弾性的挙動となる。この結晶を加熱して高温相へと転移させると、低温相が消失して高温相のみの結晶となるため、形状が回復する（形状記憶効果）。

本研究成果は結晶研究におけるその重要性から、アメリカ化学会(ACS)の結晶専門誌である Cryst. Growth Des. (IF: 3.972)に掲載された。（Cryst. Growth Des. 19(3), 1912-1920 (2019)）。

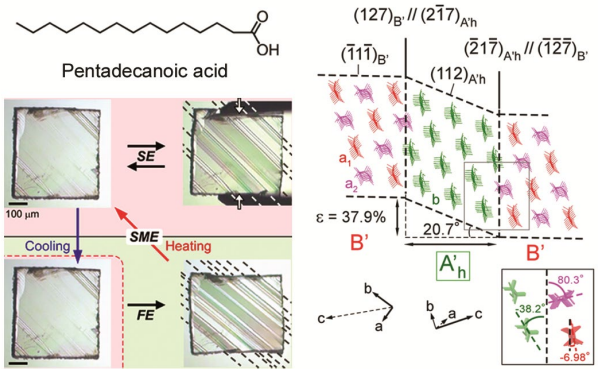

図 5. ペンタデカン酸の構造式と結晶変形挙動および変形時の分子配列変化の様子.

業　績

【原著論文】

1. S. H. Mir, Y. Takasaki, E. R. Engel, S. Takamizawa
   Controllability of Coercive Stress in an Organoferroelasticity by Incorporation of Bulky Flipping Moiety in Molecular Crystal
   CrystEngComm, **20**, 3807–3811 (2018). (Cover)

2. S. H. Mir, Y. Takasaki, E. R. Engel, S. Takamizawa
   Enhancement of Dissipated Energy by Large Bending of an Organic Single Crystal Undergoing Twinning Deformation
   RSC Adv., **8**(39), 21933–21936 (2018).

3. E. R. Engel, S. Takamizawa
   Versatile Ferroelastic Deformability in an Organic Single Crystal by Twinning about a Molecular Zone Axis
   Angew. Chem. Int. Ed., **57**(37), 11888–11892 (2018). (VIP, Cover)

4. S. Takamizawa, Y. Takasaki, T. Sasaki, N. Ozaki
   Superplasticity in an Organic Crystal
   Nat. Commun., **9**, 3984 (2018). [6 pages]

5. S. Takamizawa, Y. Takasaki
   Versatile Shape Recoverability of Odd-Numbered Saturated Long-Chain Fatty Acid Crystals
   Cryst. Growth Des., **19**(3), 1912–1920 (2019).

【口頭発表】

招待講演

1. **高見澤聡**
   有機超弾性材料の開発
   KISTEC Innovation Hub 2018 in EBINA, 2018 年 10 月, 海老名

2. **高見澤聡**
   有機超弾性の発見
   高分子学会 : 第３３回茨城地区「若手の会」交流会, 2018年 11 月, つくばみらい市

一般講演

3. 坂元駿一, 高見澤聡, 佐々木俊之, 尾崎仁亮
   双晶超弾性を示す 1,4-ジシアノベンゼン結晶の変形応力の時間依存
   日本化学会第 99 春季年会 2019, 2019 年 3 月, 神戸

【特許】

国内特許出願　1 件