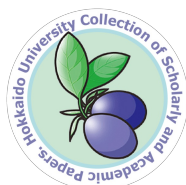




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	熱や光によって「ジャンプ」する有機結晶：アクロバティックな結晶の振る舞い
Author(s)	関, 朋宏
Citation	化学と工業, 68(3), 254-255
Issue Date	2015-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58149
Type	journal article
File Information	ci15p254_255.pdf





熱や光によって「ジャンプ」する有機結晶

アクロバティックな結晶の振る舞い

関 朋宏 Tomohiro SEKI

一部の有機結晶は、温度変化や紫外光の照射により結晶内部の分子配列が変化した際に、「ジャンプ」することがある。この現象は、一般に「Salient効果」と呼ばれ、各種エネルギーを瞬発的な動きに変換するアクチュエータへの応用に期待が持たれている。ごく最近までは、Salient効果を示す分子の報告は散発的であり、それらも現象論的な報告がほとんどを占めていた。このような状況下、2013年ごろからNaumovらの研究グループを中心に精力的な研究が展開されるようになった。その結果、結晶がジャンプする際に結晶内で起こる典型的な分子の配列変化およびそのメカニズムが明らかになってきた。本稿では、Salient効果に関する最近の研究動向を概論する。

有機結晶は動く

有機分子からなる結晶は、温度変化や紫外光照射によって結晶外形の変形や結晶の屈曲を示すことが知られている。例えば、入江、小島らは、ジアリールエテンの結晶に紫外光を照射すると、結晶の外形が変形することを報告している¹⁾。これは、結晶内部のジアリールエテン分子が光異性化することで結晶内部の分子配列が変化することに由来している。これらの結晶では、種々のエネルギーを力学的パワーに変換可能なため、アクチュエータや分子機械の基礎研究として注目されている。

一方、上記に関連した現象として、温度変化や紫外光の照射によって結晶が飛び跳ねる現象が知られている（図1）。これらはそれぞれThermosalient効果、Photosalient効果と呼ばれている。上述の有機結晶の変形や屈曲は、比較的ゆっくりと結晶の外形に変化が現れるのに対して、Salient効果を示す有機結晶では「ジャンプ」するほどの瞬発的な力学的パワーが発生する点が大きく異なる。Salient効果を示す結晶は、変形や屈曲を示す結晶よりも報告例が少なく、現在までに20例足らずしか知られていない²⁾。

せき・ともひろ

北海道大学大学院工学研究院フロンティア化学教育研究センター 特任助教

〔経歴〕2012年千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻博士後期課程修了。博士（工学）。同年より現職。〔専門〕機能性材料化学、超分子化学、錯体化学。〔趣味〕休日の運動。〔連絡先〕060-8628 札幌市北区北13条西8丁目（勤務先）

E-mail: seki@eng.hokudai.ac.jp

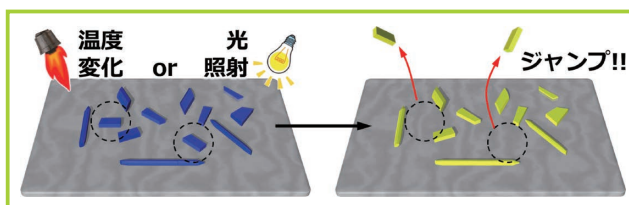


図1 Salient効果の模式図

Thermosalient効果とそのメカニズム

Thermosalient効果は、1983年にアゾベンゼンが配位したパラジウム錯体で初めて報告されている³⁾。その後、Salient効果の報告は数年に一度単発的になされた程度であり、その多くが現象論的な報告であった。そんな中、Daveyらは単結晶X線構造解析によってテトラプロモベンゼン結晶のThermosalient効果に関するメカニズムの解明を試み、結晶中での水素結合の組み替えが鍵であることを明らかにした⁴⁾。一方近年、ニューヨーク大学アブダビ校のNaumovらがSalient効果に関し、極めて精力的な研究を展開している²⁾。彼らは、既報のThermosalient活性な分子の再調査から始め、単結晶X線構造解析、熱分析、ハイスピードカメラによるジャンプ現象の詳細な観察（図2）などを行っている⁵⁾。これらをもとにSalient効果のメカニズムや分子レベルの配列・相互作用との関連を包括的に考察している。彼らによると、Salient効果が起こる要因は結晶に対して特定の外部刺激を与えることで結晶内部の分子配列が変化し、ひずみが生じることに由来する。このひずみのある瞬間一気に外部にリリースすることで、瞬発的に力学的なパワーが生じ結晶が宙を舞うことになる。

また, Salient 活性分子に共通する結晶構造の特徴を以下のようにまとめている。ジャンプ前後の結晶構造は互いに非常によく似ており, 分子の空間的な相対位置がわずかにしか変わらない (これをマルテンサイト変態と呼ぶ)。それゆえ, 空間群は変わらず, 結晶パラメータの V/Z 値の変化 ($\Delta_{V/Z}$) も非常に小さい ($\Delta_{V/Z} < 25 \text{ \AA}^3$)。一方では, 特定の方向の格子定数がわずかに伸長し, その他の格子定数がわずかに収縮するという異方的な結晶格子のサイズ変化が生じる。その結果, 分子配列変化に伴い局所的に発生する微小なひずみが, 全体として打ち消しあうことなく外部に放出されると提案している。

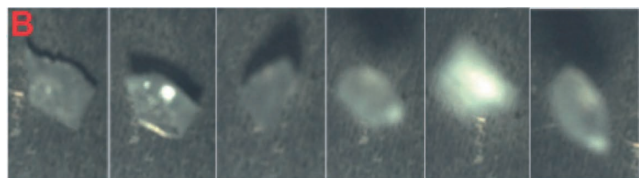


図2 Salient 効果を示す結晶の時分割写真の一例²⁾

Photosalient効果

Photosalient 効果の最初の報告は 1800 年代とされているが, 筆者の知る限り 5 例しか報告 (Naumov らはそのうちの 2 例⁶⁾ を報告) がなく, Thermosalient 効果よりも珍しい。ジアリールエテンの光異性化やオレフィンの光環化など, 結晶中の分子構造の変化により分子配列が変化し結晶のジャンプが誘起されている。

最近筆者らは, 金イソシアニド錯体の研究を行う過程で, Photosalient 効果を示す錯体を発見した (図3)⁷⁾。この錯体は紫外光の照射により, 発光色の変化を伴いながら単結晶-単結晶相転移を示す (図3)。この系では, 分子間相互作用の一種である金原子間相互作用が光により増強することで, 結晶相転移が誘起され結晶がジャンプする。分子間相互作用が光応答部位であり, 分子内/間で生じる化学結合の変化を伴わない Photosalient 効果は初の例である。しかし, 筆者らの系でも Salient 活性分子に共通の結晶構造の特徴をすべて満たしており ($\Delta_{V/Z} = 6.8 \text{ \AA}^3$; 異方的な格子軸長の変化), Naumov らの考察の妥当性を

裏付ける 1 つの例である。上記の構造的特徴を有する結晶をお持ちの方は, Salient 効果を示すか否か精査されてはどうだろうか。

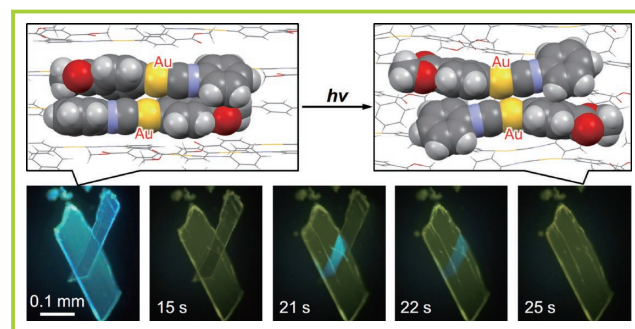


図3 金イソシアニド錯体の光誘起結晶構造変化と Photosalient 効果の時分割写真 (光照射時間を表示)

おわりに

Salient 活性な有機結晶の構成単位やメカニズムのシンプルさは特筆すべき点である。食虫植物として有名なハエトリグサは, 昆虫などがその葉に触れると瞬時に葉を閉じ昆虫を捕食する。ハエトリグサは筋肉や神経こそ持たないが, 多様な細胞によって構成されている。また, 葉に外部因子が触れた刺激を電気信号に変換し細胞内のタンパクの構造を変えるという複雑なメカニズムによって瞬発的に葉が動くことが知られている。一方, Salient 効果を示す有機結晶の構成単位は 1 種類の有機分子である。またジャンプのメカニズムは, 特定の刺激に応答した分子の配列のわずかな変化による。自然界の動く植物に比べ, Salient 活性な有機結晶の構成単位やメカニズムは驚く程シンプルであり, それにもかかわらずジャンプするという点は興味深いと言える。

- 1) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, 446, 778.
- 2) N. K. Nath, M. K. Panda, S. C. Sahoo P. Naumov, *CrystEngComm* **2014**, 16, 1850.
- 3) M. C. Etter, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 641.
- 4) H. Lieberman, R. Davey, D. Newsham, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 490.
- 5) S. C. Sahoo, M. K. Panda, N. K. Nath, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12241.
- 6) P. Naumov, S. C. Sahoo, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9990.
- 7) T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto H. Ito, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 1491.

© 2015 The Chemical Society of Japan