



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	定常光で駆動するアゾベンゼン誘導体含有結晶の機械的自励振動の創出
Author(s)	池上, 智則
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13231号
Issue Date	2018-03-22
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13231
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69930
Type	doctoral thesis
File Information	Tomonori_Ikegami.pdf



定常光で駆動するアゾベンゼン誘導体含有結晶の
機械的自励振動の創出

池上 智則

北海道大学大学院 総合化学院

液体化学研究室

目次

第1章 序論	1
1.1 分子マシンによる巨視的かつ継続的な運動の創出における課題	1
1.2 化学-力学エネルギー変換を示す生体分子モーター	3
1.3 合成分子マシンの動作と分類	4
1.3.1 刺激の切り替えによって可逆的に動く分子マシン	4
1.3.2 一定の刺激によって一方向へ継続的に動く分子マシン	7
1.4 合成分子マシンの動きを巨視的動きにつなぐ機構	9
1.4.1 可逆的な巨視的動きにつなぐアプローチ	9
1.4.2 継続的な巨視的動きにつなぐアプローチ	11
1.5 本研究の目的と内容	15
第2章 アゾベンゼン誘導体-オレイン酸混合結晶の巨視的自励振動の発現とその機構	16
2.1 緒言	16
2.2 結果	19
2.2.1 C4AC6-オレイン酸分子集合体のキャラクタリゼーション	19
2.2.2 C4AC6 の光化学物性	22
2.2.3 振動運動のキャラクタリゼーション	25
2.2.3.1 板状集合体の光応答	25
2.2.3.2 振動の特徴と光量依存性	26
2.2.3.3 波長 470 nm の光照射下での振動運動	30
2.2.3.4 光照射後の緩和挙動	30
2.2.3.5 振動の偏光依存性	31
2.2.4 青色光照射下での相転移	33

2.3	考察	34
2.3.1	振動を形成する協同的化学現象.....	34
2.3.2	光異性化方向が切り替わる理由.....	35
2.3.3	光異性化に起因した相転移による結晶の形状変化.....	36
2.4	結論	38
2.5	実験の部	40
第3章	自励振動する結晶における構成分子の効果	45
3.1	緒言	45
3.2	結果	47
3.2.1	両親媒性アゾベンゼン誘導体 C4AC6 結晶の振動発現.....	47
3.2.2	C4AC6 の単結晶 X 線構造解析.....	49
3.2.2.1	C4AC6-SC I : エタノールから再結晶した C4AC6 の結晶構造	49
3.2.2.2	C4AC6-SC II : 緩衝水溶液から再結晶した C4AC6 の結晶構造.....	51
3.2.3	両親媒性アゾベンゼン誘導体の側鎖長と振動発現の関係	56
3.3.3.1	アゾベンゼン誘導体の単一成分結晶.....	56
3.3.3.2	アゾベンゼン誘導体-脂肪酸の混合結晶.....	62
3.3.3.3	C4AC6-オレイン酸-ステアリン酸の 3 成分混合結晶	77
3.3	考察	81
3.3.1	自励振動する結晶形成における脂肪酸の効果.....	81
3.3.2	振動の形態と集積構造の分類.....	81
3.3.2.1	Class I の特徴.....	82
3.3.2.2	Class II の特徴	84
3.4	結論	86
3.5	実験の部	88

第 4 章 結論	98
参考文献	101

第 1 章 序論

1.1 分子マシンによる巨視的かつ継続的な運動の創出における課題

マイクロメートルスケールで働く機械であるマイクロマシンや分子できた自律駆動するシステムである分子ロボットの実現に向け、数多くの機能性分子の設計と合成が行われてきた。この目的における機能性分子は、分子マシンや分子モーターと称される。ただし、分子マシンや分子モーターという用語の定義は明確ではない。例えば、*Nature* 誌に基づく定義では、分子マシンと分子モーターをともに「化学エネルギーを機械的な力・動きに変換する天然または合成分子」と定義している。¹ 一方、Leigh らは両者の定義を区別している。² すなわち、分子マシンとは「刺激によって機械的に動く分子」であり、分子マシンの中で、刺激の切り替えによって動くものを「分子スイッチ」、一定の刺激によって反復的かつ漸進的に動くものを「分子モーター」と分類している。本論文では、Leigh らの定義を基に、分子マシンを「入力エネルギーにより機械的動きを出力する分子」と定義し、分子モーターを「定常的な入力エネルギーであっても継続的に方向性のある機械的動きを出力する分子マシン」と定義する。

分子マシン研究の中で、エンジンのような継続した力学的エネルギー変換機構の構築は、現在、化学の課題である。これまで、光エネルギーを利用して分子レベルで一方向回転する分子モーターが Feringa によって実現された。^{3,4,5} このようなナノスケールで働く動力を発生する分子モーターは新たな基盤技術へ発展する可能性を秘めている。その流れの中で、このナノスケールの動力を巨視スケールの動力へ発展させることが次の目標となる (Fig. 1.1)。

しかしながら、次の二つの課題から巨視スケールでの継続した力学的エネルギー変換は容易ではない。一つは個々の分子マシンの動きを巨視スケールの動きへ変換することが困難な点である。分子の構造変化はナノからサブナノメートルの小さな動きであり、巨視スケールでは個々の分子マシンの動きが平均化されてしまうため、仕事として取り出せない。

もう一つは、巨視スケールでは反応を継続させることが困難な点である。化学反応は巨視的には、平衡に向かって進行し、平衡へ到達後には見かけ上反応が止まるため、継続しない。

これらの課題の解決には、「分子の動きを連動させる協同的な仕組み」と「反応の方向を制御する仕組み」が必要となる。本論文では、これらの2つの仕組みを有した巨視的かつ継続的な運動を創り出す機構の構築について論じる。本章では分子マシンによる継続的で方向性を持った運動について、生体系の例や人工的に実現しようとするこれまでのアプローチを概説した後、本研究の目的を述べる。

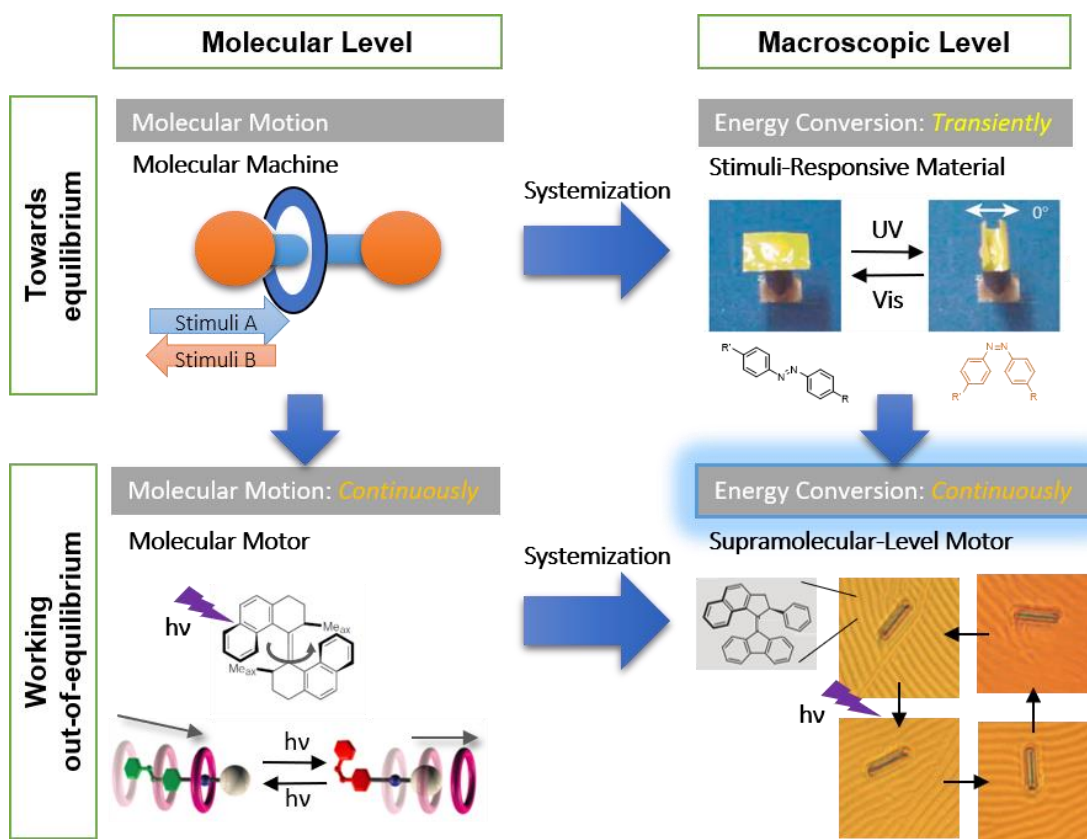


Figure 1.1 Bottom-up approach to continuous convertor. Figures are adapted with permission from ref. 3 (Copyright 1999 Springer Nature); ref. 20 (Copyright 2015 Springer Nature); ref. 21 (Copyright 2003 Springer Nature); ref. 30 (Copyright 2006 Springer Nature).

1.2 化学-力学エネルギー変換を示す生体分子モーター

生体の運動を作る源は生体分子モーターである。回転分子モーターの例として F_0F_1 -ATPase が、リニア分子モーターの例として筋肉の構成要素であるミオシンが挙げられる。^{6,7} このような生体分子モーターは ATP の加水分解反応とタンパク質の構造変化が段階的に連動して、分子レベルにおいて一方向に動くことができる (Fig. 1.1)。⁸ 化学反応と分子集合体の構造変化が協同して継続したエネルギー変換を行う仕組みは、合成分子モーターの設計においても重要な指針である。

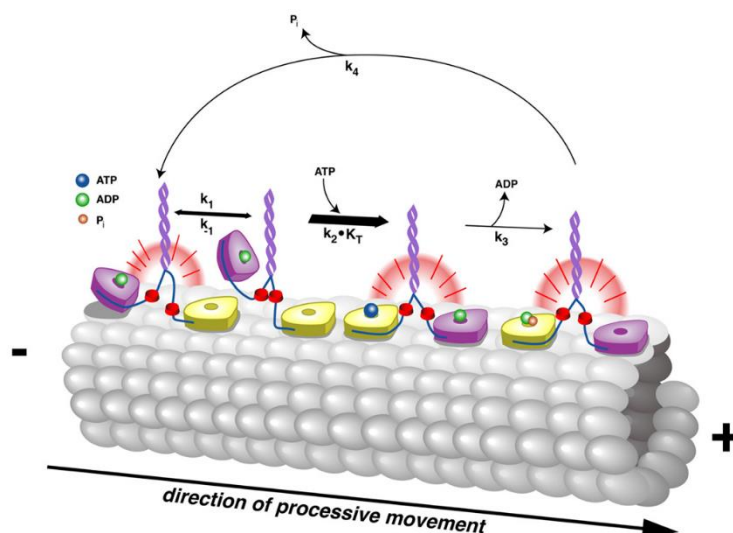


Figure 1.2 Schematic image of the mechanochemical cycle of kinesin. Reprinted with permission from ref. 8 (Copyright 2009 National Academy of Sciences).

生体分子モーターを階層的に集積した筋肉を利用することで、生体は分子モーターのナノスケールの動きを巨視的な運動へ変換している。⁹ さらに高次の階層性をもつ例としてハチの飛翔筋がある。飛翔筋は、筋肉が結晶とみなせるほど規則的な配列で集積することで、筋肉間の相互作用が働き、100 Hz 以上の高い周波数の羽ばたきを可能にしている。¹⁰ このような生体システムを見ると、合成分子モーターを用いたエネルギー変換においても、集合体の階層構造により、分子マシンの動きを集合体の特徴的な巨視的運動へと変換することが可能なはずである。

1.3 合成分子マシンの動作と分類

これまで、刺激に応答して可逆的に動く精巧な分子マシンが数多く合成されてきた。¹¹ 刺激としては化学物質、光、電気、金属イオン、pH 等が利用されてきた。これらの刺激は、分子マシンの異性化反応や金属イオンの配位部位の変化等を誘起する。これらの過程に付随した分子レベルの屈曲、回転、滑り運動、結合の開裂・形成等により、合成分子マシンは駆動される。

1.3.1 刺激の切り替えによって可逆的に動く分子マシン

光で駆動する分子マシンとして、可逆に立体構造が変化するフォトクロミック分子が研究されてきた。¹² ジアリールエテン、¹³ アゾベンゼン、スピロピランなどが知られている。特にアゾベンゼンの異性化反応に伴う構造変化は、数々の分子マシンの駆動部として用いられてきた。例えば「分子はさみ」¹⁴ は、アゾベンゼンを駆動部、フェロセンを軸、ベンゼン環を刃とした分子マシンである (Fig. 1.3)。アゾベンゼン部位の光異性化を駆動力として、鉄イオン上でのフェロセンの回転が誘起され、末端のベンゼン環まで動きが伝搬する。紫外光照射によりベンゼン環部分、すなわち刃が開き、可視光照射により刃が閉じる。光の切り替えによって、はさみのような開閉運動を可逆的に制御できる。

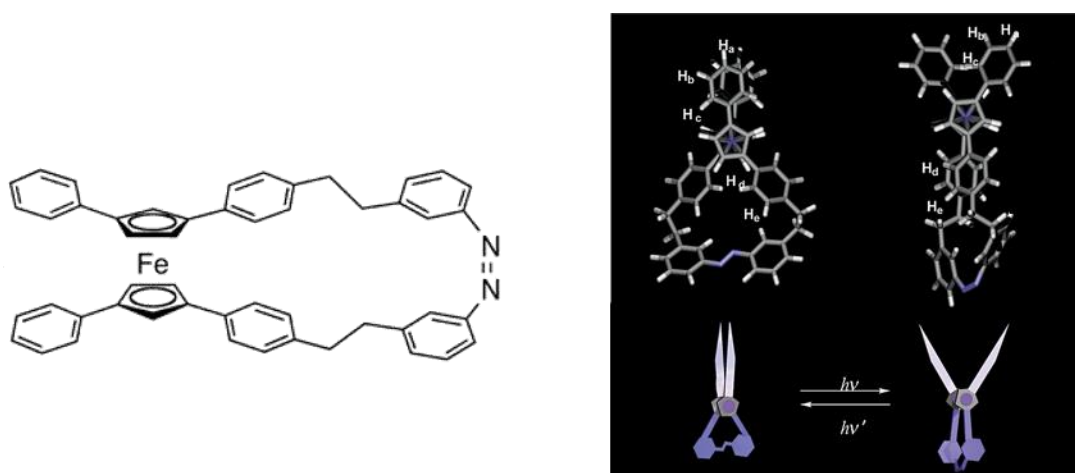


Figure 1.3 Molecular scissors. Reprinted with permission from ref. 14 (Copyright 2003 The American Chemical Society).

またロタキサンは最も基本的な分子マシンの構成要素の一つである。ロタキサンは、ダンベル状分子が環状分子を貫いた形状をしており、環状分子がダンベル状分子の軸上を滑り運動および回転運動をする。この性質を刺激応答で制御した「分子シャトル」^{15,16} が合成された (Fig. 1.4)。分子シャトルのダンベル状分子は環状分子と比較的相互作用の強い部位 (ステーション) を複数有する。このことが双安定性を生み、環状分子が刺激の切り替えに応じてステーション間を行き来できる。

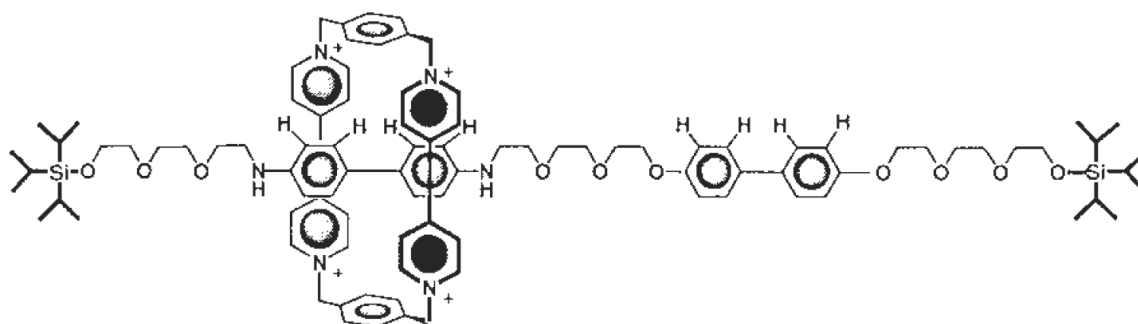


Figure 1.4 Switchable molecular shuttle. Reprinted with permission from ref. 16 (Copyright 1994 Springer Nature).

ロタキサン構造を基に、筋肉の収縮・弛緩を分子レベルでモデル化した「デイジーチェーン」も提案された。^{17, 18} デイジーチェーンは、分子内に環状分子と軸分子を有する化合物が、二つ互いに連結することで形成される。デイジーチェーンは滑り運動によって、分子長が変化する。筋肉は滑り運動による収縮・弛緩を利用しており、この合成分子マシンにおいても、筋肉に類似した運動を作り出せることが示された (Fig. 1.5)。これらの分子マシンは、刺激の切り替えによって、運動を可逆的に発現させることができるものの、分子モーターとして機能させるには、より高度な分子設計が必要になる。

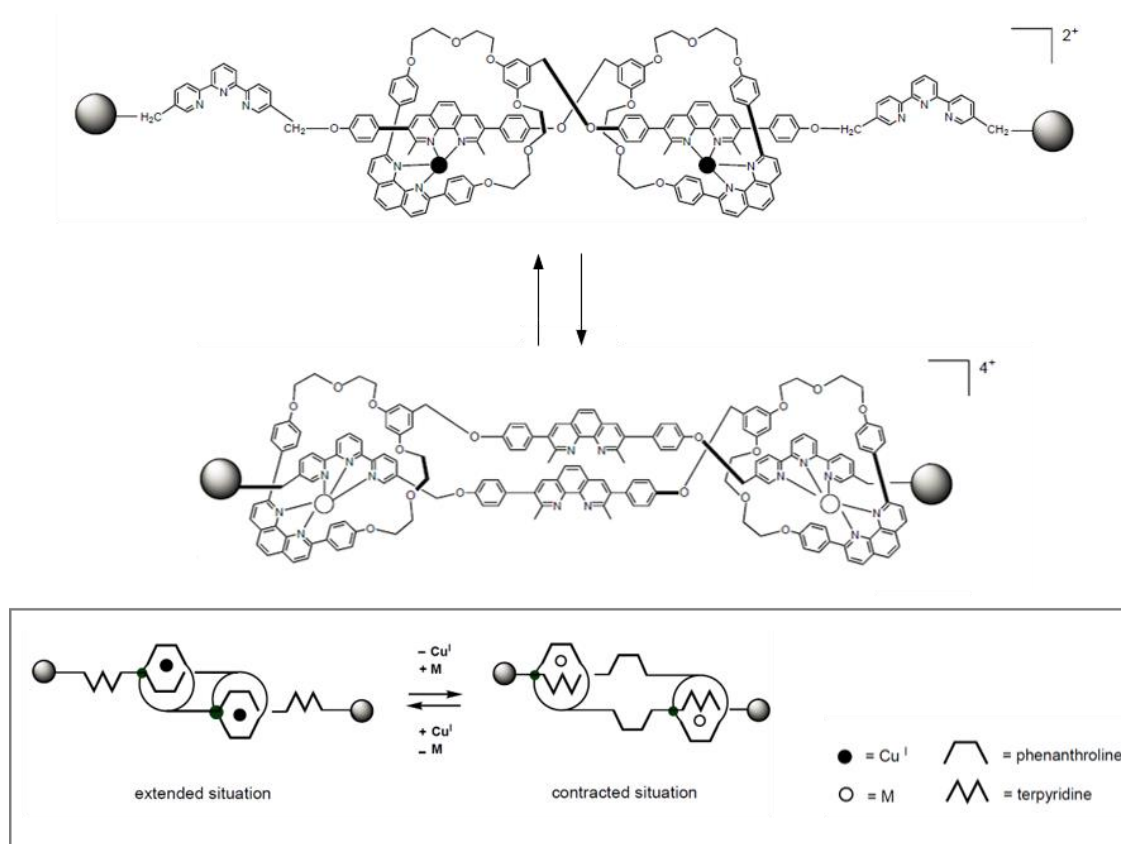


Figure 1.5 Molecular muscle based on daisy-chain rotaxane. Reprinted with permission from ref. 17 (Copyright 2000 John Wiley and Sons).

1.3.2 一定の刺激によって一方向へ継続的に動く分子マシン

1.3.1 で述べた分子の動きは、刺激の切り替えによって可逆的に発現させることができる。これに対して、一定の刺激によって継続して方向性のある動きを繰り返す分子マシン、すなわち、分子モーターも提案された。

回転型の分子モーターは、現時点で2種類が報告されている。一つは光駆動回転分子モーターである (Fig. 1.6a)。Feringa らが報告したこの分子モーターは、アルケンの異性化反応とキラリティが連携して、一方向の回転運動を達成している。^{3, 4, 5} もう一つは Leigh らが報告した酸・塩基反応が駆動する分子モーターである。この分子モーターはカテナン型であり、化学反応により環状分子がもう一つの環の周りを一方向に滑り運動する (Fig. 1.6b)。¹⁸

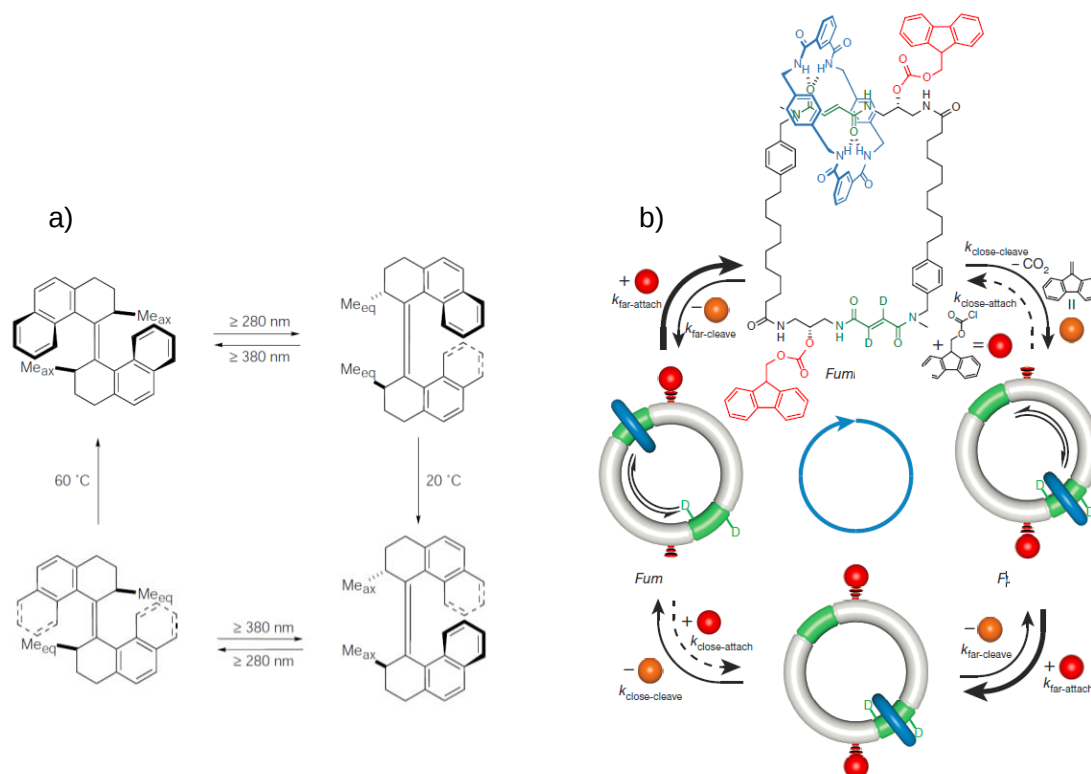


Figure 1.6 a) Light-powered rotary motor. b) Chemically fuelled rotary motor. Figure a) is reprinted with permission from ref 3 (Copyright 2000 Springer Nature). Figure b) is reprinted with permission from ref. 19 (Copyright 2016 Springer Nature).

リニア型の合成分子モーターとして、光照射下で分子を継続的かつ一方向的に輸送する分子マシンも報告された (Fig. 1.7)。²⁰ Credi らが報告したこの分子マシンは、アゾベンゼン部位と環状分子を認識する部位を有する軸分子と、環状分子であるクラウンエーテルから構成される。アゾベンゼンの光異性化反応により環状分子を一方向に輸送し続ける。

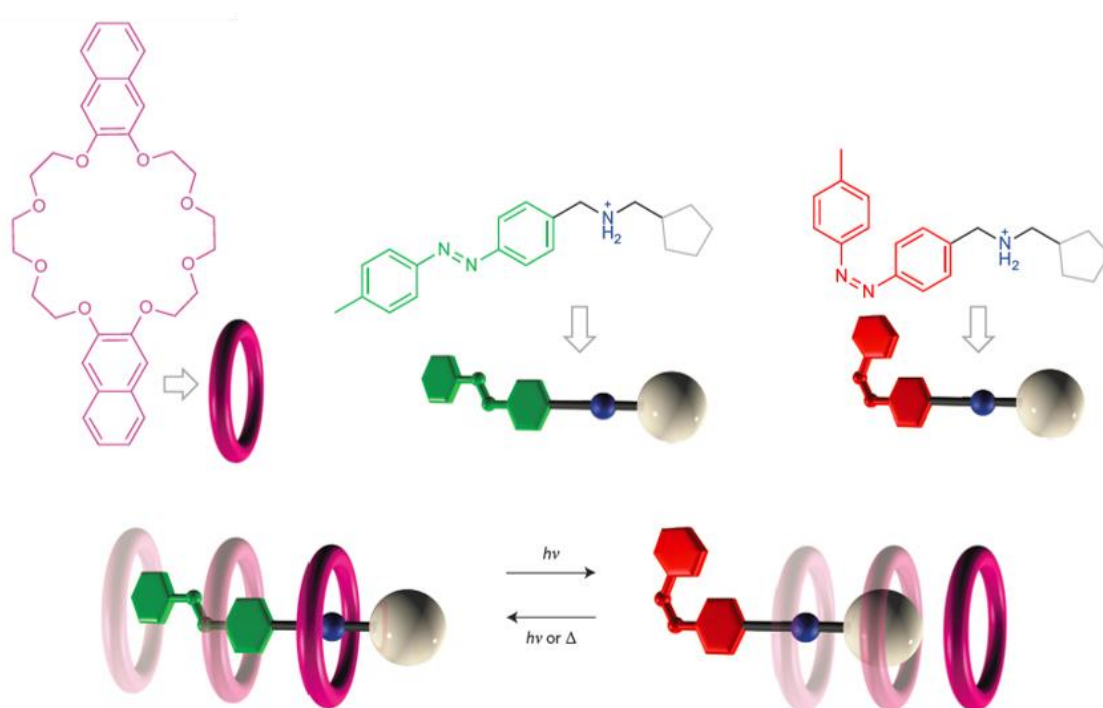


Figure 1.7 Light-driven unidirectional translation of axis of pseudo-rotaxane. Reprinted with permission from ref. 20 (Copyright 2015 Springer Nature).

1.4 合成分子マシンの動きを巨視的動きにつなぐ機構

1.3 節で取り上げた分子マシンは個々の分子としては機械的に動くものの、巨視スケールの運動へそのままつなげることはできない。分子マシンの動きから巨視的な動きを生み出すためには、分子レベルの小さな動きを巨視的な動きに繋ぐ協同的な仕組みが必要である。そこで有用なのが秩序構造をもつ液晶や結晶といった分子集合体の利用である。分子集合体中で、分子は秩序構造に応じた協同性を発現すると考えられる。

1.4.1 可逆的な巨視的動きにつなぐアプローチ

池田らはアゾベンゼンをポリマー鎖に導入したポリマーフィルムを作製し、偏光を照射することで巨視スケールでの屈曲を達成した (Fig. 1.8)。²¹ フィルムの動きは偏光の向きに依存する。また相田らは空間的異方性を持ったアゾベンゼンポリマーフィルムの屈曲を報告した。²² 規則的な集積構造により、フィルムの巨視的な運動の誘起に非偏光を用いて成功した例である。これらのように分子マシンのポリマー化は、分子マシンの動きを巨視的にするためのアプローチとして採用されてきた。

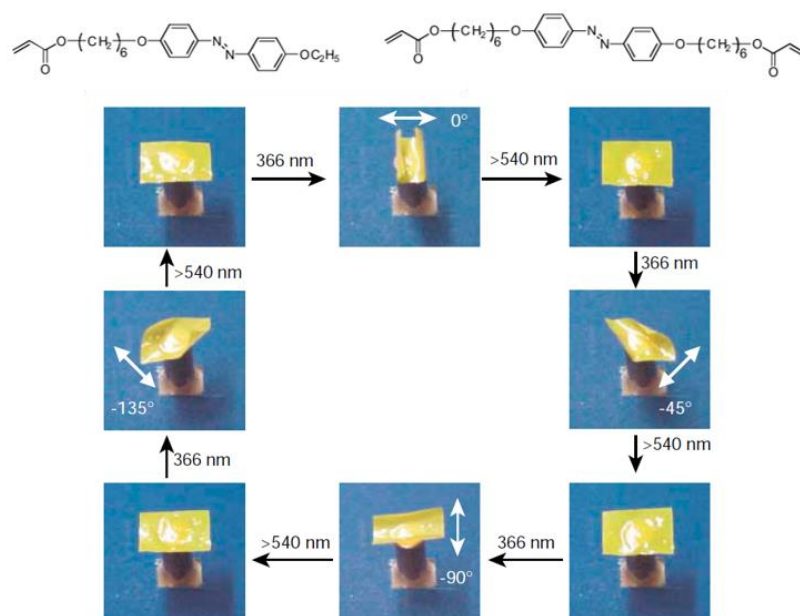


Figure 1.8 Photographs of bending and unbending behavior of an azobenzene film under linearly polarized light irradiation. Reprinted with permission from ref. 21 (Copyright 2003 Springer Nature).

別のアプローチとして結晶が用いられた。例えば、入江らはジアリールエテンのマイクロ単結晶が光異性化反応による結晶相転移で、巨視的な結晶外形の変化を起こすことを初めて見出した(Fig. 1.9a)。²³ この他、小島らはアゾベンゼンの薄い板状結晶が光照射により屈曲することを報告している (Fig. 1.9b)。²⁴ 結晶を用いた系は、その他にも数多く報告されている。²⁵

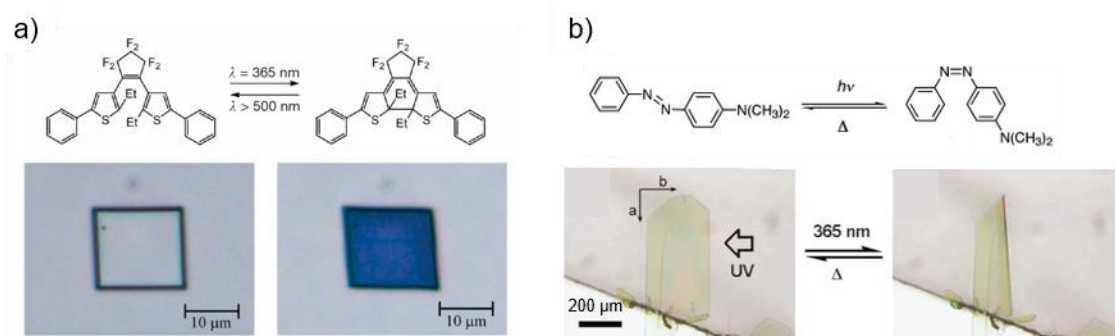


Figure 1.9 a) Shape changes of a crystal of a diarylethene derivative by photoinduced crystal-crystal phase transition. b) Photoinduced bending behavior of a crystal of an azobenzene derivative. Figure a) is reprinted with permission from ref. 23 (Copyright 2007 Springer Nature). Figure b) is reprinted with permission from ref. 24 (Copyright 2009 The American Chemical Society).

一部の分子の動きで巨大な分子集合体を動かすことも試みられてきた。市村らは少量の分子の配向変化が液晶全体の配向変化に増幅されるコマンドサーフェスと呼ばれる現象を報告した (Fig. 1.10)。²⁶ 基盤上に配向させたアゾベンゼン分子の光異性化反応が、ネマチック液晶分子の配向変化を誘起する。さらに高次の協同効果を示した例に、光異性化に伴う酸解離と相挙動が協同することで実現されたオレイン酸螺旋状集合体の回転運動が挙げられる。²⁷ この研究では、アゾベンゼン誘導体をゲストとして 10%導入したオレイン酸螺旋状集合体が、光照射により可逆的に秩序だった回転運動を起こす。アゾベンゼンの光異性化に誘発されたオレイン酸分子の酸解離と、それに引き続く集合体の安定形状の変化という、協

同的かつ階層的な変化によって螺旋状集合体の回転運動が引き起こされる。

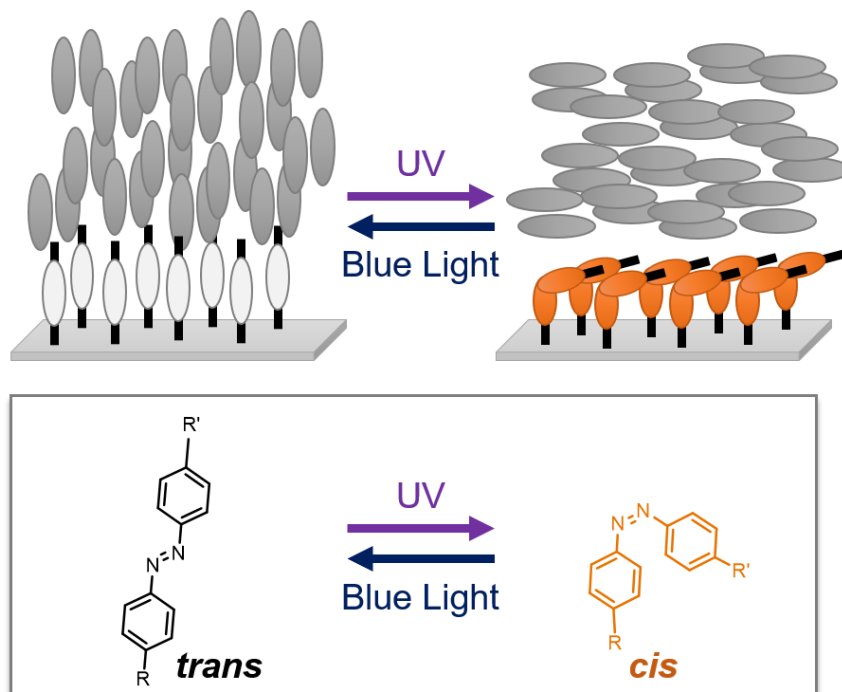


Figure 1.10 Schematic illustration of photoalignment of liquid crystal molecules by photoisomerization of an azobenzene.

1.4.2 継続的な巨視的動きにつなぐアプローチ

一方で、巨視スケールでの継続的な運動の発現も検討されている。一方向的に動く分子マシン、すなわち、分子モーターの動きを協同させるアプローチにより、継続的な運動の創出が目指された。

多辺らはキラリティを有するプロペラ型分子を液晶分子膜に埋め込み、一方向に回転する分子膜アクチュエータを構築した。²⁸ 分子膜に水分子を透過させると、プロペラ型分子のキラリティに起因した一方向回転が誘起される。この回転が液晶のトルクにより同期され、偏光顕微鏡下で配向パターンの形成が観察された。ただし、このパターン形成は、液晶分子膜に歪みが溜まることで、最終的には停止する。また Giuseppone らは、Feringa らが合

成した回転型分子モーターをポリマー鎖に組み込み、光照射によって収縮するゲルを報告した (Fig. 1.11)。²⁹ 分子モーターの一方向回転がポリマー鎖をねじり、絡ませ、光照射によってゲルが収縮し続ける。この収縮は、ポリマー鎖に歪みが蓄積され、ポリマー鎖の切断が起こることで、最終的には停止する。これら 2 つの系では、継続して巨視的に動くものの、最終的には動きが停止する。

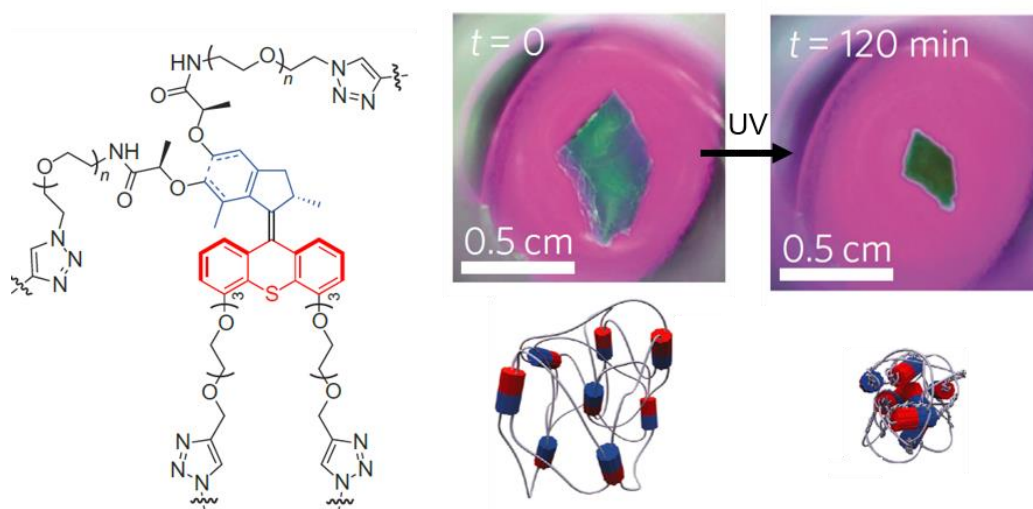


Figure 1.11 Macroscopic contraction of a gel driven by rotary motion of molecular motors.

Reprinted with permission from ref. 29 (Copyright 2014 Springer Nature).

これに対して Feringa らは、光駆動回転分子モーターを液晶分子膜に導入し、永続的な巨視的動きを実現した (Fig. 1.12)。³⁰ この系では、分子モーターの一方向回転により、液晶分子膜の回転が誘起され、膜表面上に置いたガラス棒を一方向に回転させる。

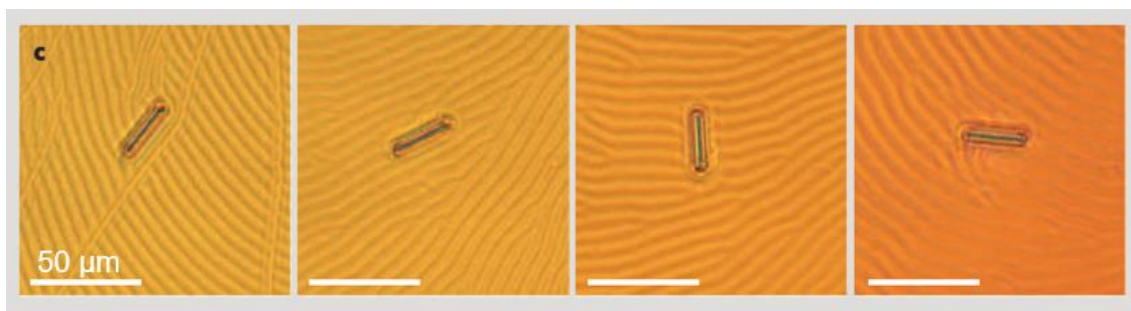


Figure 1.12 Rotation of a glass rod on a liquid crystal driven by rotary motion of a molecular motor under UV-light irradiation. Reprinted with permission from ref. 30 (Copyright 2006 Springer Nature).

これらの報告では分子マシンの動きの方向性が、継続的な巨視的動きの要因であった。これに対し、分子マシンの動きの方向性ではなく、刺激の方向性を利用して、継続的な巨視的動きを実現するアプローチも行われた。

その一つは二方向からの刺激を利用した方法である。例えば、池田らはアゾベンゼンポリマーのベルトを作製し、このベルトを用いたベルトコンベア状モーターを報告している (Fig. 1.13)。³¹ ベルトの片側から紫外光を、反対側から可視光を照射することで、ベルトが回転する。また、二つの方向から紫外光、可視光の照射によりアゾベンゼン結晶が一方向に移動する系が則包らによって報告されている。³²

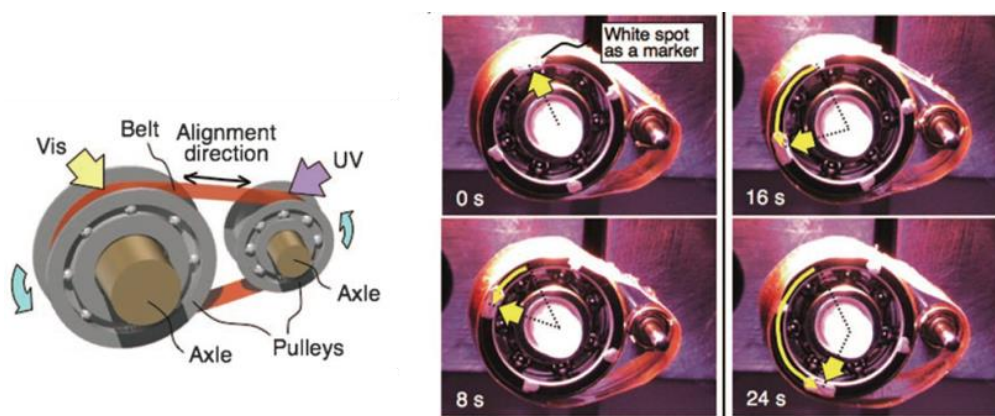


Figure 1.13 Rotation of a light-driven plastic motor under UV and visible light irradiation. Reprinted with permission from ref. 31 (Copyright 2008 John Wiley and Sons).

もう一つは、一方向からの刺激と巨視的な形状変化の連動を利用した方法である。例えば、White らが報告した青色偏光の照射によるアゾベンゼンポリマーフィルムの自励振動現象が挙げられる (Fig. 1.14)。^{33, 34, 35} この系は一端を固定したフィルムを用い、入射光の方向を最適化することで、フィルムの屈曲が入射光の当たる位置を変化させ、振動を継続する。またその他には Kumar らは 2 波長の光を同時に一方向から照射することで、カオス的に自励振動するアゾベンゼンポリマーフィルムを報告している (Fig. 1.15)。³⁶

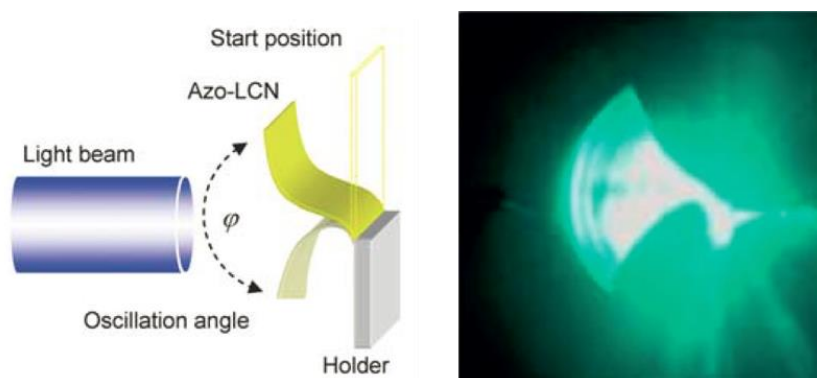


Figure 1.14 Oscillating motion of an azobenzene-containing film driven by blue-light laser.

Reprinted with permission from ref. 34 (Copyright 2010 The Royal Society of Chemistry).

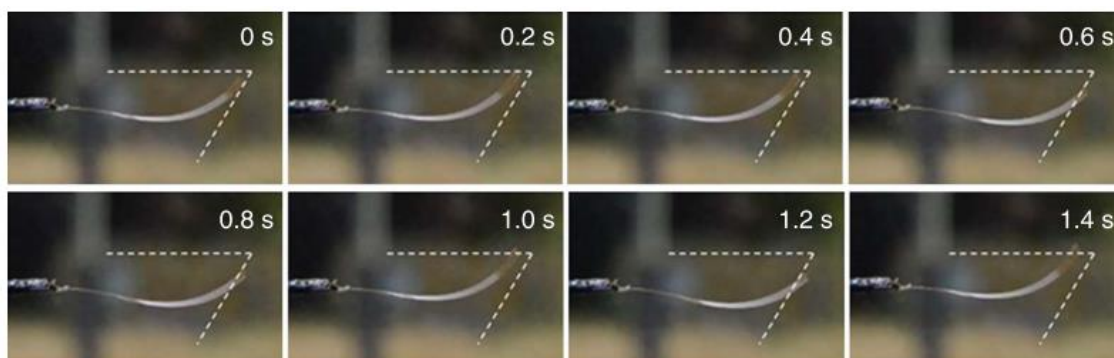


Figure 1.15 Oscillating motion of an azobenzene polymer film driven by sunlight. Reprinted

from ref. 36 with CC BY License.

1.5 本研究の目的と内容

これまでの巨視スケールでの継続的な運動の創出を検討した研究では、分子マシンの動きの継続的な一方向性、あるいは、刺激の方向性を利用していた。現在、開発されている分子マシンの多くは、その動きに継続的な方向性を持たない。動きに継続的な方向性を持たないこれらの分子マシンと、方向性のない刺激を用いて、巨視スケールでの継続的な運動への変換機構が構築できれば、分子マシン研究の躍進につながる新たなアプローチとなる。

本論文では新たに見出したオレイン酸とアゾベンゼン誘導体から形成される板状集合体が、青色定常光の照射によって、巨視的自励振動を発現する現象を報告する。本現象ではアゾベンゼンの周期性のない光化学反応から分子集合体の周期性のある運動が実現されている。はじめに述べた分子マシン研究の課題の解決策である「分子の動きを連動させる協同的な仕組み」と「反応の方向を制御する仕組み」の二つを有する。本現象の振動機構を解明すれば、分子マシンの動きをマクロな力学的仕事に変換する方法論構築の手掛かりを得ることができると期待される。

本論文ではアゾベンゼン誘導体の青色光照射下での光異性化が駆動する機械的自励振動の報告とその機構の解明を目的とした。さらに自励振動する分子集合体の設計方法の構築を目指した。第2章では、アゾベンゼン誘導体-オレイン酸混合分子集合体で実現した自励振動現象の詳細とその自励振動の発現機構について述べた。第3章では、分子集合体を構成する分子種の数・種類・組み合わせを変え、自励振動する結晶が形成されるか否かを検討した結果を述べた。また振動する結晶の結晶構造の特徴、および振動する結晶における脂肪酸の効果について考察した。さらに自励振動を発現するアゾベンゼン誘導体の単結晶 X 線構造解析結果から、結晶構造と自励振動との関連を考察した。第4章で以上を総括した。

第 2 章 アゾベンゼン誘導体-オレイン酸混合結晶の

巨視的自励振動の発現とその機構

2.1 緒言

アゾベンゼンは光を機械的応答へ変換する素子として最も利用されてきた分子の一つである。³⁷ 第 1 章に例示したように、その光異性化を利用し、可逆的に作動可能な屈曲するポリマーフィルム²²や、屈曲する結晶²⁴が報告されてきた。これらの光による機械的応答はフォトメカニカル効果と呼ばれ、光-力学エネルギー変換機構を有することから光駆動アクチュエータへの展開が期待されている。アゾベンゼン誘導体の多くは、波長の切り替えまたは熱により、棒状の *trans* 体と屈曲状の *cis* 体を可逆的に変化させることができる。すなわち、紫外光により *trans*→*cis* の反応が進行し、青色光または熱により *cis*→*trans* の反応が進行する。この異性化に伴い、アゾベンゼン誘導体は、その分子の有効体積変化や配向変化が起こり、外場による制御が可能なフォトメカニカル効果を発現する。

trans 体、*cis* 体のいずれも吸光可能な青色光照射下での光定常状態では、*trans* 体から *cis* 体と、*cis* 体から *trans* 体の双方への光異性化が繰り返す。この性質を利用し、液晶分子膜上に配向波が伝搬する現象³⁸や、ポリマー薄膜表面に凹凸のレリーフ構造が形成する現象³⁹が、偏光や二光束干渉露光といった光を用いることで実現されている。さらに、照射光の入射方向を調整した偏光を用いて、一定の光照射によりポリマーが継続的に屈曲する振動現象も報告された。^{33, 34, 35}

一方で著者は、アゾベンゼン誘導体とオレイン酸 (Fig. 2.1) の分子集合体が、非偏光の青色光の定常的な照射下で機械的な自励振動を発現することを見出した (Fig. 2.2)。水中で形成した板状集合体が青色光照射下で羽ばたくように、曲がる動きと元に戻る動きを自律的に繰り返す。均一な溶液などの媒体中においては、アゾベンゼン誘導体の光異性化反応には周期性がなく、光照射を続けるといずれ *trans* 体と *cis* 体の比が一定の光定常状態となる。

これに対して、本系では周期的な運動が観察された。均一な照射光とランダムな化学反応から、分子集合体の周期的な運動が生じる起源に興味を持たれる。

そこで本章では、この自励振動の詳細について述べる。具体的には、試料調製法と集合体の静的構造の評価、そして様々な照射光量・照射光波長下における集合体の巨視的な振動運動の動画解析結果と、光照射下での集合体の構造評価を示す。これらの結果を通して導出された自励振動の発現機構を考察する。

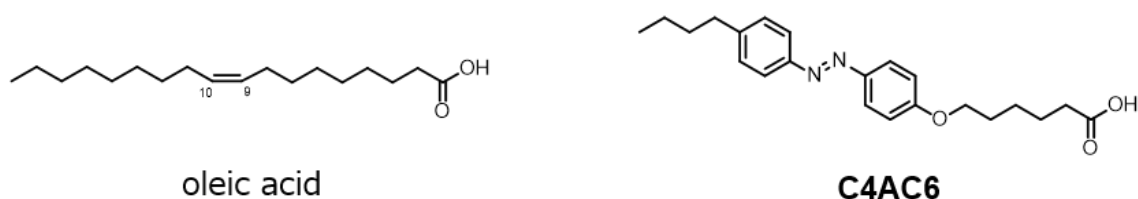


Figure 2.1 Molecular structures of oleic acid and **C4AC6**.

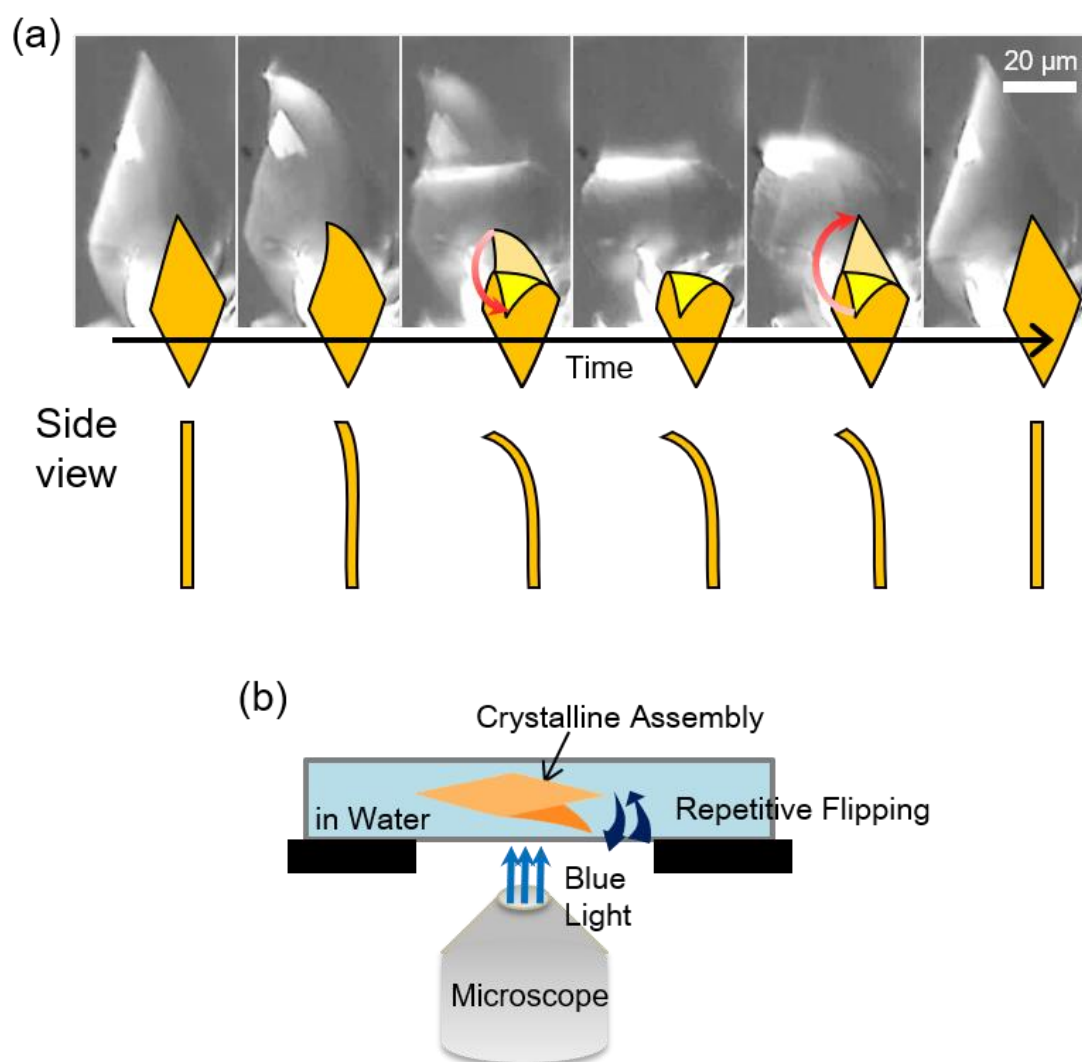


Figure 2.2 (a) Sequential micrographs of one cycle of self-oscillation of an assembly composed of **C4AC6** and oleic acid under 435-nm light. (b) Schematic illustration showing setup for the observation.

2.2 結果

2.2.1 C4AC6-オレイン酸分子集合体のキャラクタリゼーション

6-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid (**C4AC6**) とオレイン酸ナトリウムを 4:6 のモル比で混合し、ここに 75 mM の中性リン酸緩衝水溶液を加えた。55°C で超音波照射を行い、原料を緩衝水溶液に分散させた後、25°C で静置した。以上の操作により、厚さ 1 μm 程の板状集合体を得た (Fig. 2.3a)。板状集合体は六角形のものが多く、辺の長さは 10–50 μm であった。

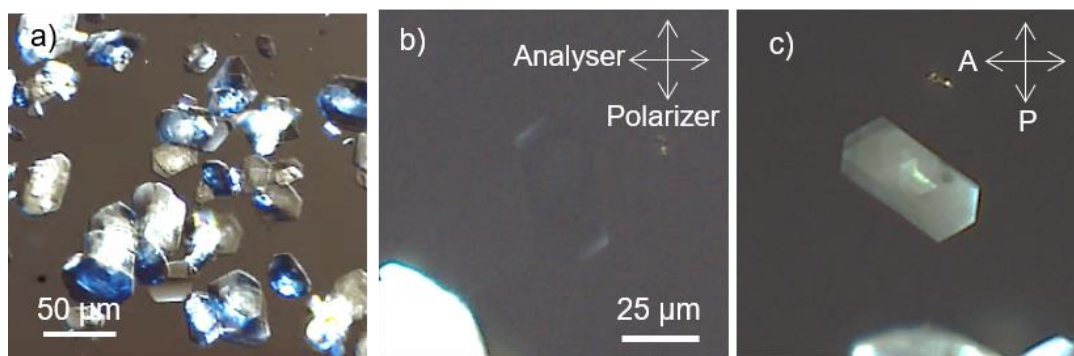


Figure 2.3 (a) DIC micrograph of assemblies composed of **C4AC6** and oleic acid. (b, c) Crossed nicols polarized micrographs of an assembly composed of **C4AC6** and oleic acid, (b) the long axis of the assembly is parallel to the polarizer angle and (c) the long axis of the assembly is oriented at a 45-degree to the polarizer angle.

偏光顕微鏡を用いたクロスニコル下でこの板状集合体を観察すると、板状集合体を 45° 回転させるごとに像の明暗が繰り返した (Fig. 2.3b および 2.3c)。これはこの板状集合体が光学的異方体であることを意味する。粉末 X 線回折装置を用いて計測した板状集合体の X 線回折パターンを Fig. 2.4 に示す。2 θ =2.1°、5.9°、9.75° に回折ピークが観測された。これは 1 次、3 次、5 次の回折ピークと推定された。小角 X 線回折測定により、最も低角に観測された回折ピークの *d*-spacing は 4.7 nm と求めた (Fig. 2.5)。一方で単結晶 X 線回折は、十分な回折像を得ることができなかった。HPLC による分析から、板状集合体の組成は **C4AC6**

とオレイン酸が 6:4 であることが判明した (Fig. 2.6)。C4AC6 とオレイン酸の仕込み比をモル比で 2:8 と 1:9 として調製した板状集合体のどちらにおいても、*d*-spacing は 4.7 nm であり、C4AC6 とオレイン酸の組成比は 6:4 であった。これらの結果は C4AC6 とオレイン酸の板状集合体の構造や組成は仕込み比に依らず、一定であることを示す。得られた板状集合体の顕微赤外吸収スペクトルを計測したところ、波数 1706 cm⁻¹ に鋭い吸収ピークが観測された (Fig. 2.7)。このピークは二量体カルボキシ基の C=O 伸縮振動に帰属される。板状集合体中のカルボキシ基は水素結合を形成していることを示す。以上の結果から C4AC6 とオレイン酸の板状集合体は構造に高度な秩序がある結晶であると推定される。

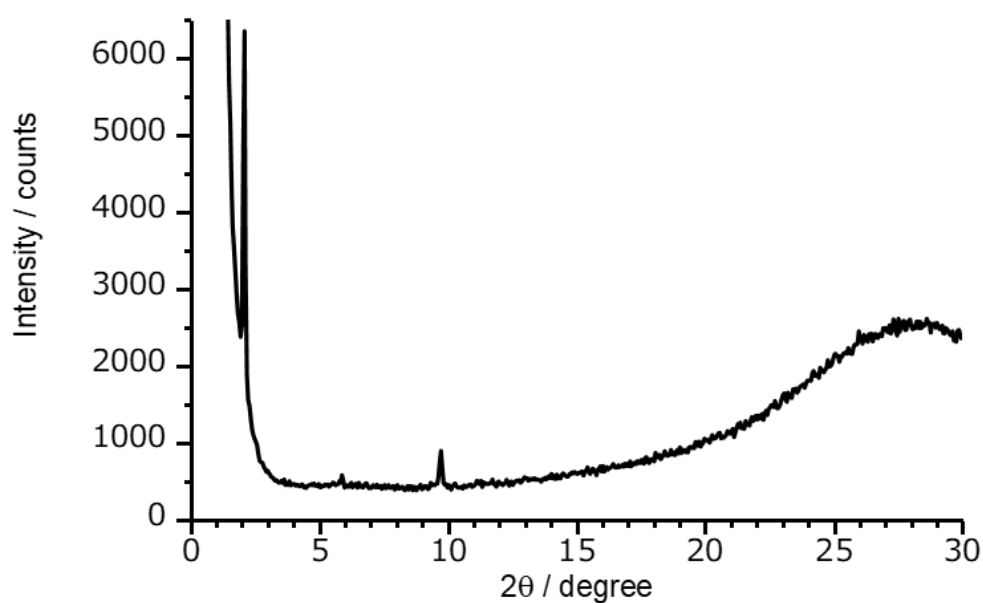


Figure 2.4 XRD pattern of assemblies composed of **C4AC6** and oleic acid.

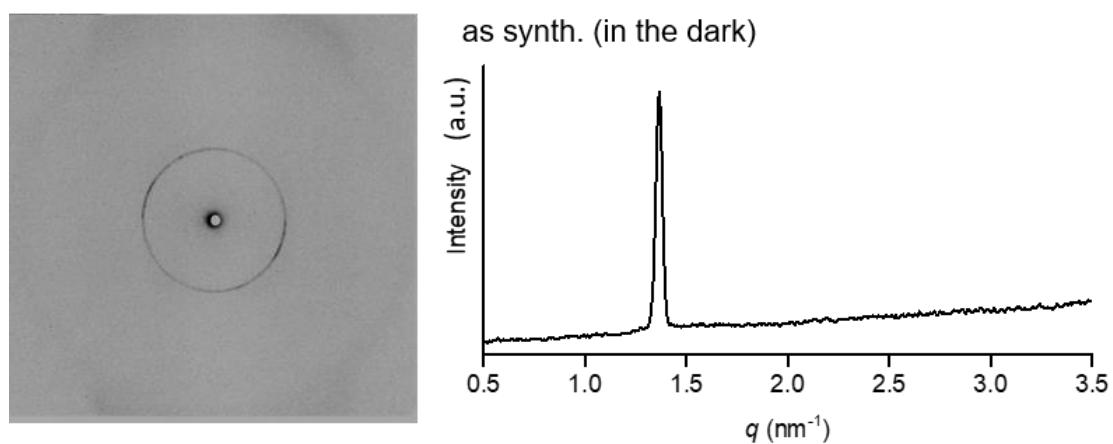


Figure 2.5 In-situ SAXRD fringe image and profile of assembly composed of **C4AC6** and oleic acid, measured in the dark.

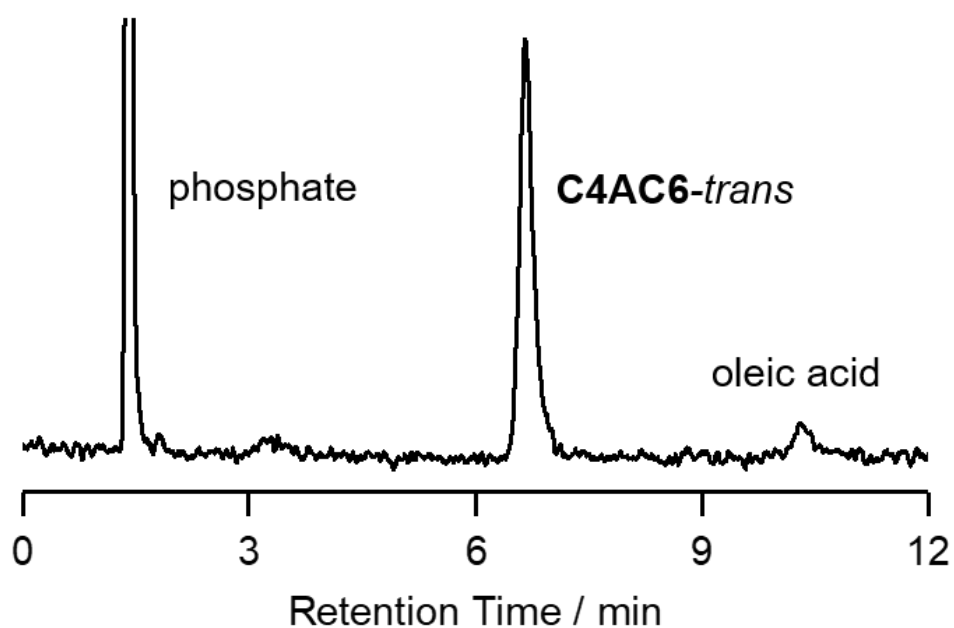


Figure 2.6 HPLC chart of assembly composed of **C4AC6** and oleic acid before photoirradiation.

(ELS detection, C18-column, 9:1 mixture of MeOH and 0.05% TFA aqueous solution)

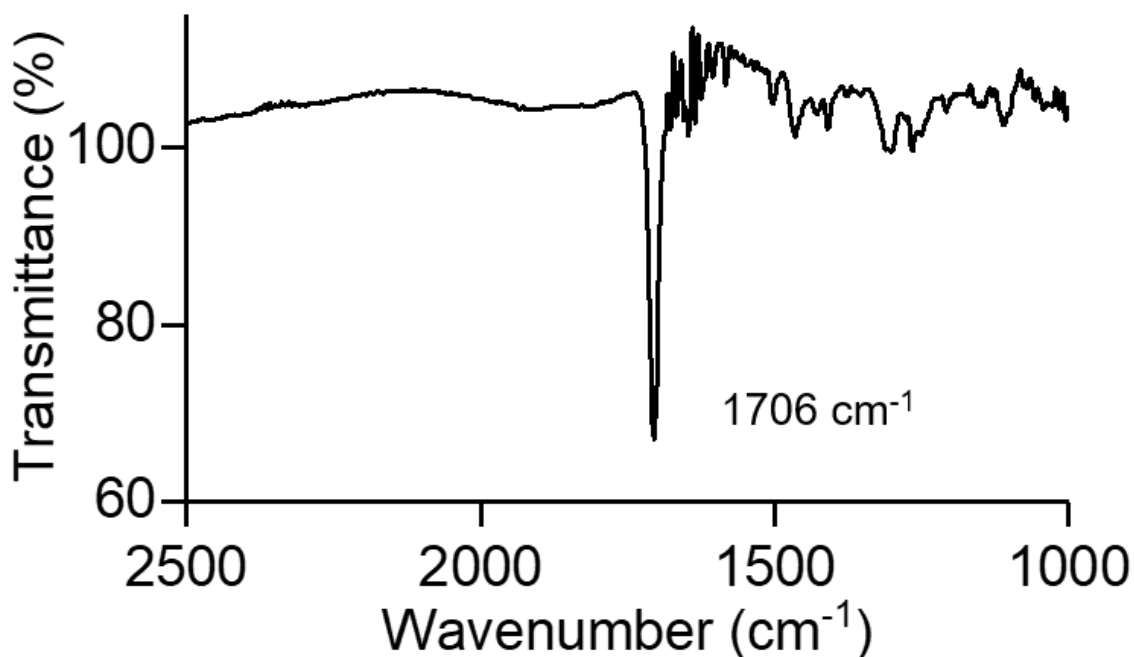


Figure 2.7 FTIR spectrum of an assembly composed of **C4AC6** and oleic acid obtained by microspectrometry.

2.2.2 **C4AC6** の光化学物性

C4AC6 の *trans* 体と *cis* 体それぞれのメタノール溶液中における紫外可視吸収スペクトルを Fig. 2.8 に示す。**C4AC6** の *trans* 体は波長 350 nm と 425 nm に極大を持つ吸収ピークを有し、それぞれのモル吸光係数は $3.38 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $1.57 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。**C4AC6** の *cis* 体は波長 310 nm と 445 nm に極大を持つ吸収ピークを有し、それぞれのモル吸光係数は $9.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $3.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と計算された。その他の波長でのモル吸光係数を Table 2.1 に示した。波長 400–500 nm の青色光を **C4AC6** の *trans* 体と *cis* 体のいずれもが吸収する。

HPLC を用いた組成分析により、青色光照射下での板状集合体に含まれている **C4AC6** の *trans-cis* 組成比を測定した。暗所では、*trans* 体を 99.8%、*cis* 体を 0.2%含んでいた (Fig. 2.9a)。十分時間の波長 455 nm の青色光照射後では、板状集合体中の **C4AC6** の異性体の比率は、

trans 体が 96.5%、*cis* 体が 3.5%であった (Fig. 2.9b)。これに対し、メタノール中では、波長 455 nm の青色光照射下の光定常状態 (PSS) における **C4AC6** の異性化の比率は *trans* 体が 75%、*cis* 体が 25%であった (Fig. 2.9c)。板状分子集合体中では、青色光照射下で *trans* 体から *cis* 体への光異性化が進行するものの、メタノール中と比較すると、その光定常状態での *cis* 体の生成比率は低く、異性化が抑制されていることがわかる。なお、455 nm の光源には LED ライトを用いた。

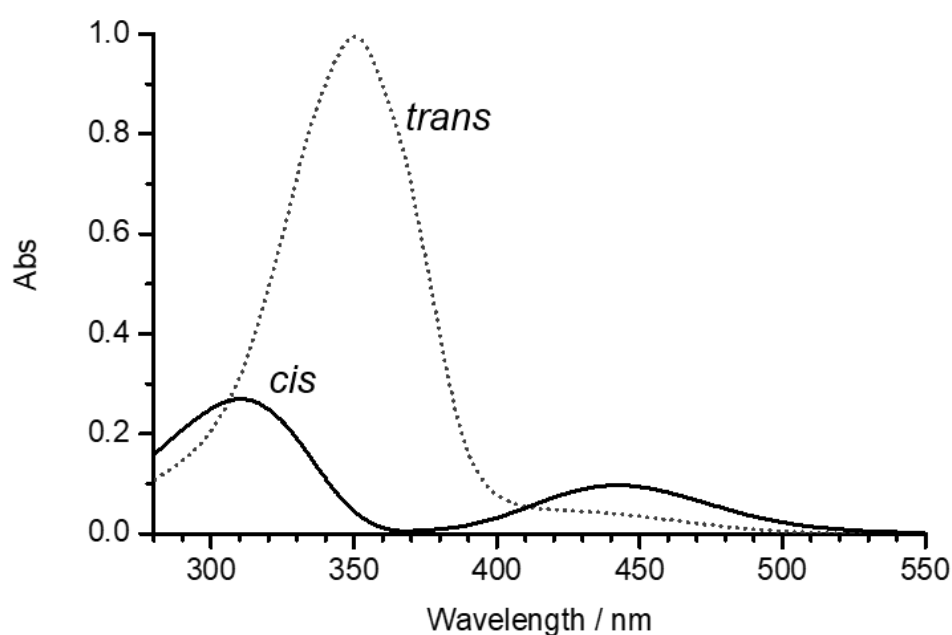


Figure 2.8 UV-Vis absorption spectra of *trans*- and *cis*-isomer of **C4AC6** in a methanolic solution (2.94×10^{-5} mM).

Table 2.1 Photochemical properties of **C4AC6** in a methanolic solution.

Wavelength	ϵ_{trans} [$M^{-1} cm^{-1}$]	ϵ_{cis} [$M^{-1} cm^{-1}$]	<i>trans</i> – <i>cis</i> ratio in PSS*
435 nm	1.44×10^3	2.8×10^3	72:28
455 nm	1.10×10^3	2.7×10^3	76:24
470 nm	0.75×10^3	2.0×10^3	78:22

*Xe-arc lamp was used for light source.

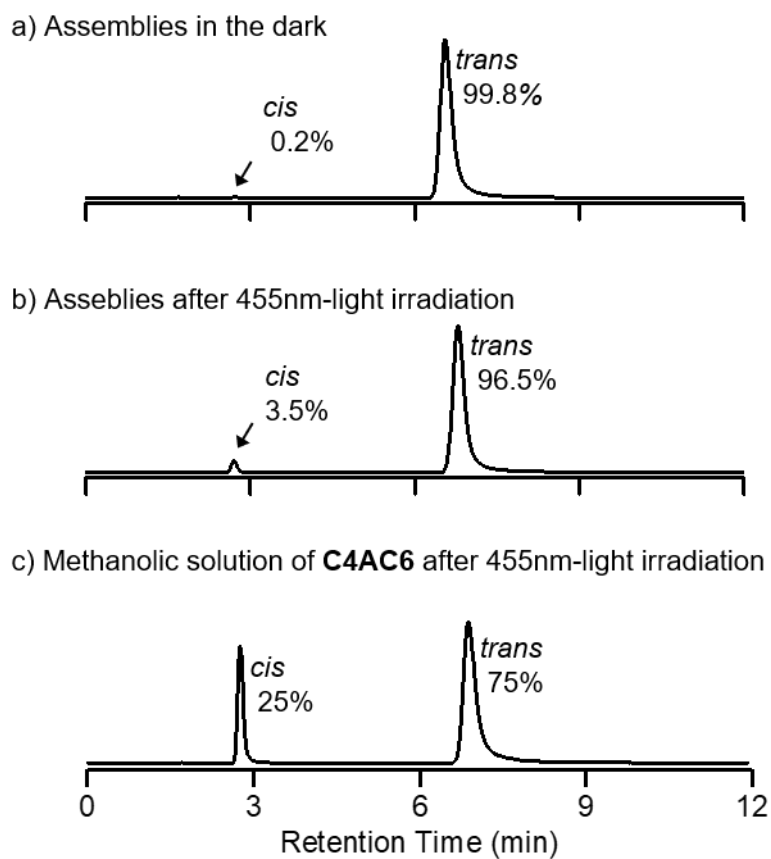


Figure 2.9 HPLC charts of assembly (a) in the dark and (b) after 455-nm LED light irradiation.

(c) HPLC chart of a methanolic solution of **C4AC6** after 455-nm LED light irradiation.

(UV detection, monitored at 306 nm, an isosbestic point of **C4AC6-*trans*** and *cis*, C18-column, 9:1 mixture of MeOH and 0.05% TFA aqueous solution)

2.2.3 振動運動のキャラクタリゼーション

2.2.3.1 板状集合体の光応答

顕微鏡の落射蛍光照射ユニットに装備した水銀ランプを光源として、微分干渉顕微鏡下で **C4AC6** とオレイン酸の板状集合体の光応答を観察した。波長 435 nm の青色光を照射すると、平らな板状集合体が曲がる動きと元の平らな形状に戻る動きを自律的に繰り返す機械的自励振動が観察された (Fig. 2.2)。振動のペースは照射光量が大きいほど速くなった。また板状集合体が水中を泳ぎ、移動する挙動も観察された。波長 470 nm の青色光を照射した場合にも波長 435 nm の場合と類似した屈曲型の振動が観察された。一方で波長 365 nm の紫外光を照射した場合には、板状集合体が崩壊した (Fig. 2.10)。

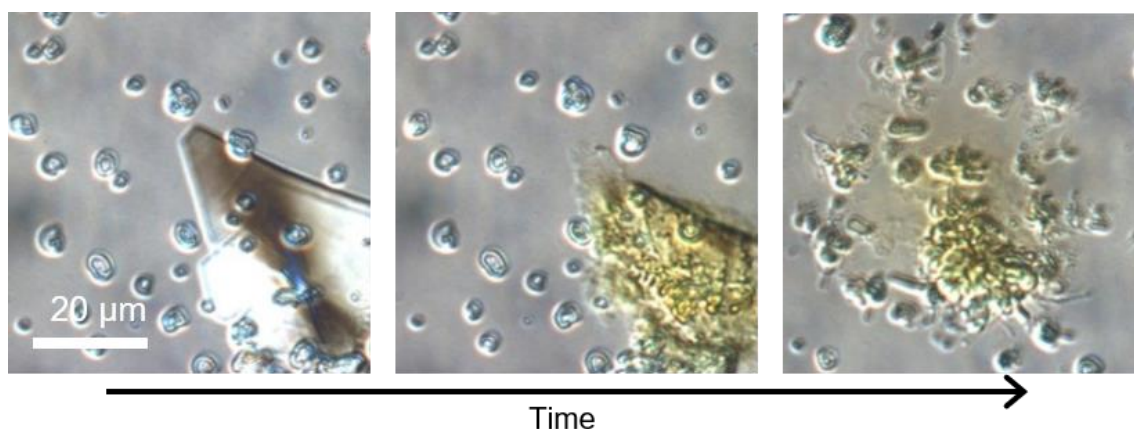


Figure 2.10 Sequential micrographs of collapsing behavior of an assembly composed of **C4AC6** and oleic acid under 365-nm light.

2.2.3.2 振動の特徴と光量依存性

動画解析により、板状集合体の振動の運動的特徴を調査した。光は板状集合体全体に照射されている。振動運動の動画を 1000 fps の分解能を持つハイスピードカメラにより記録した。板状集合体の運動による顕微鏡像の輝度変化を、板状集合体の運動の変位量とみなし、振動の時間プロファイルを得た (Fig. 2.11)。振動の周期は一定であり、その 1 周期は Step1 から Step4 の 4 つの段階的過程に分けることができた。Step1 では変位プロファイルが緩やかなカーブを描いた。これは平らな板状集合体がゆっくりと曲がる過程であることを示す。Step2 は板状集合体の形状が、曲板状へ急激に大きく変化する過程である。Step3 は変位プロファイルが緩やかなカーブを描いた。このことは曲板状集合体の曲率がゆっくりと小さくなっていく過程であることを示す。Step4 は曲板状集合体が、元の平板状へ急激に大きく変化する過程である。ここで Step1、Step2、Step3、Step4 の所要時間をそれぞれ τ_1 、 τ_2 、 τ_3 、 τ_4 と定義する。Step1 から Step4 のそれぞれの過程で板状集合体の曲がる変位量は、照射光量に依存せず一定であった。Step2 と Step4 での急速な形状変化に要する時間 τ_2 、 τ_4 は、照射光量に依存せず 3 ± 1 ミリ秒であった。一方で照射光量の増加に伴い、振動数、 $1/\tau_1$ と $1/\tau_3$ の値は増加した。

Fig. 2.11 の解析に用いたもの（集合体 I）とは別の板状集合体（集合体 II）も、青色光照射下で、Step1 から Step4 の 4 つの過程を有する規則的な振動様式を示した（Fig. 2.12a）。ただし、曲がる変位量や、Step1 から Step4 の所要時間は異なった。集合体 II の振動数および、 $1/\tau_1$ と $1/\tau_3$ を照射光量に対しプロットした結果を Fig. 2.12b に示す。 $1/\tau_1$ と $1/\tau_3$ の値が照射光量に比例し、両対数グラフ上での $1/\tau_1$ と $1/\tau_3$ の直線の傾きはどちらも 1 であった。 τ_2 , τ_4 は照射光量に依存せず、 3 ± 1 ミリ秒であり、Fig. 2.11 の結果と同じ時間スケールであった。以上の結果は、Step1 と Step3 での緩やかな形状変化は一光子過程により進行しているのに対し、Step2 と Step4 での急速な形状変化は、光子が直接関与する過程ではないことを示す。

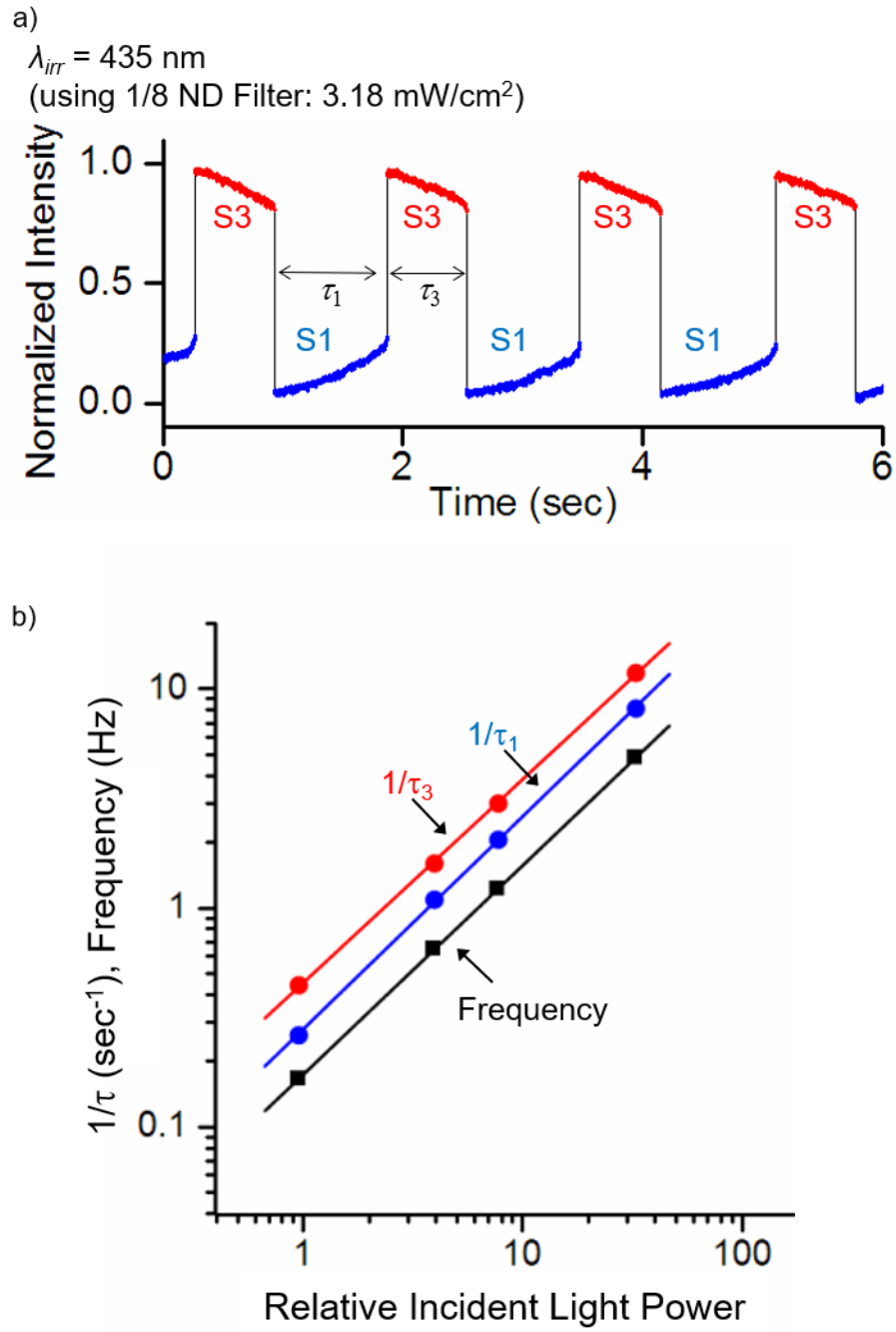


Figure 2.12 (a) Time profile of mechanical oscillation of an assembly under 435-nm light.

(b) Light power dependency of frequency, $1/\tau_1$ and $1/\tau_3$.

2.2.3.3 波長 470 nm の光照射下での振動運動

Fig. 2.8 に示すように *trans* 体は 470 nm の光も吸収することができる。Fig. 2.12 で波長 435 nm の青色光照射下における振動プロファイルを示した板状集合体の、波長 470 nm の青色光照射下における振動プロファイルを図 2.13 に示す。波長 470 nm の光を用いた場合は波長 435 nm の光を用いた場合よりも、 τ_1 が τ_3 に比べて大きかった。

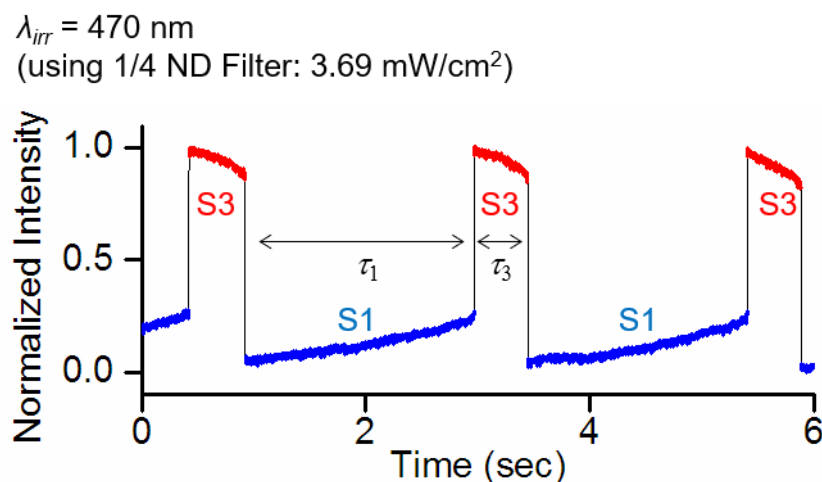


Figure 2.13 Time profile of the oscillation of an assembly under 470-nm light. The time profile of the assembly under 435-nm light was shown in Figure 2.12.

2.2.3.4 光照射後の緩和挙動

Step1 で青色光照射を停止した場合と Step3 で青色光照射を停止した場合における動画解析の結果を図 2.14 に示す。Step1 で光照射を停止した場合には、平らな板状集合体はそのままの形状を保った。一方、曲がった状態である Step3 で光照射を停止した場合には、しばらくは曲がった形状を保ったものの、約 60 秒後に曲がった形状から元の平らな形状へと急速に戻る構造変化が観測された。

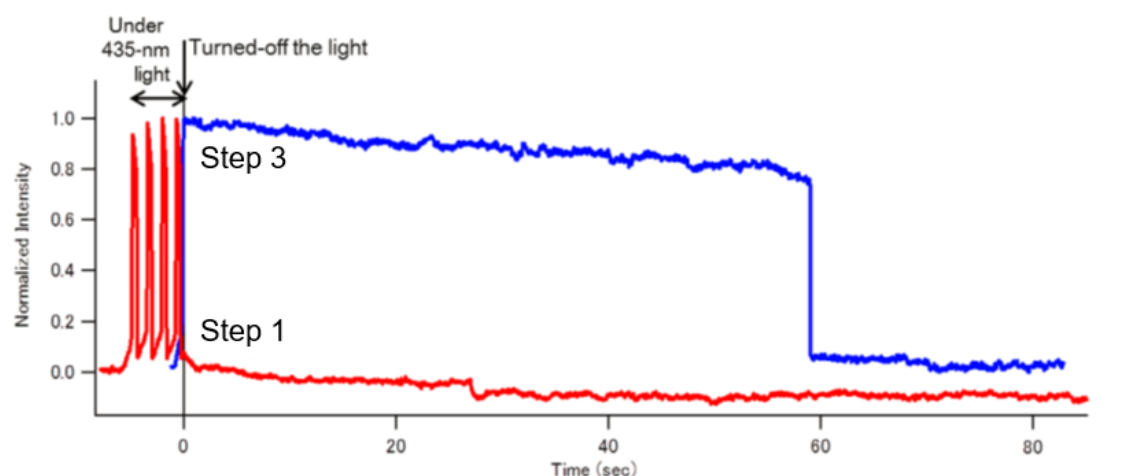


Figure 2.14 Relaxation behaviors of an assembly composed of **C4AC6** and oleic acid after blue-light irradiation.

2.2.3.5 振動の偏光依存性

振動発現の偏光依存性を計測した結果を Fig. 2.15 に示す。光は板状集合体全体に照射されている。光源とサンプルの間に偏光板を挿入し、偏光を照射した。板状集合体の長辺と垂直な偏光を 0° 偏光、平行な偏光を 90° 偏光と定義する。 0° 偏光照射下では板状集合体は止まったままで、振動は観察されなかった。一方で 90° 偏光照射下では板状集合体の振動が観察された。この結果は平らな板状集合体中で屈曲型振動を誘起する *trans* 体アゾベンゼン誘導体の遷移双極子モーメントが 90° 偏光方向に配向していることを示唆する。なお、振動の周波数が偏光照射下と非偏光の光の照射下で異なるのは、照射光量が異なるためである。

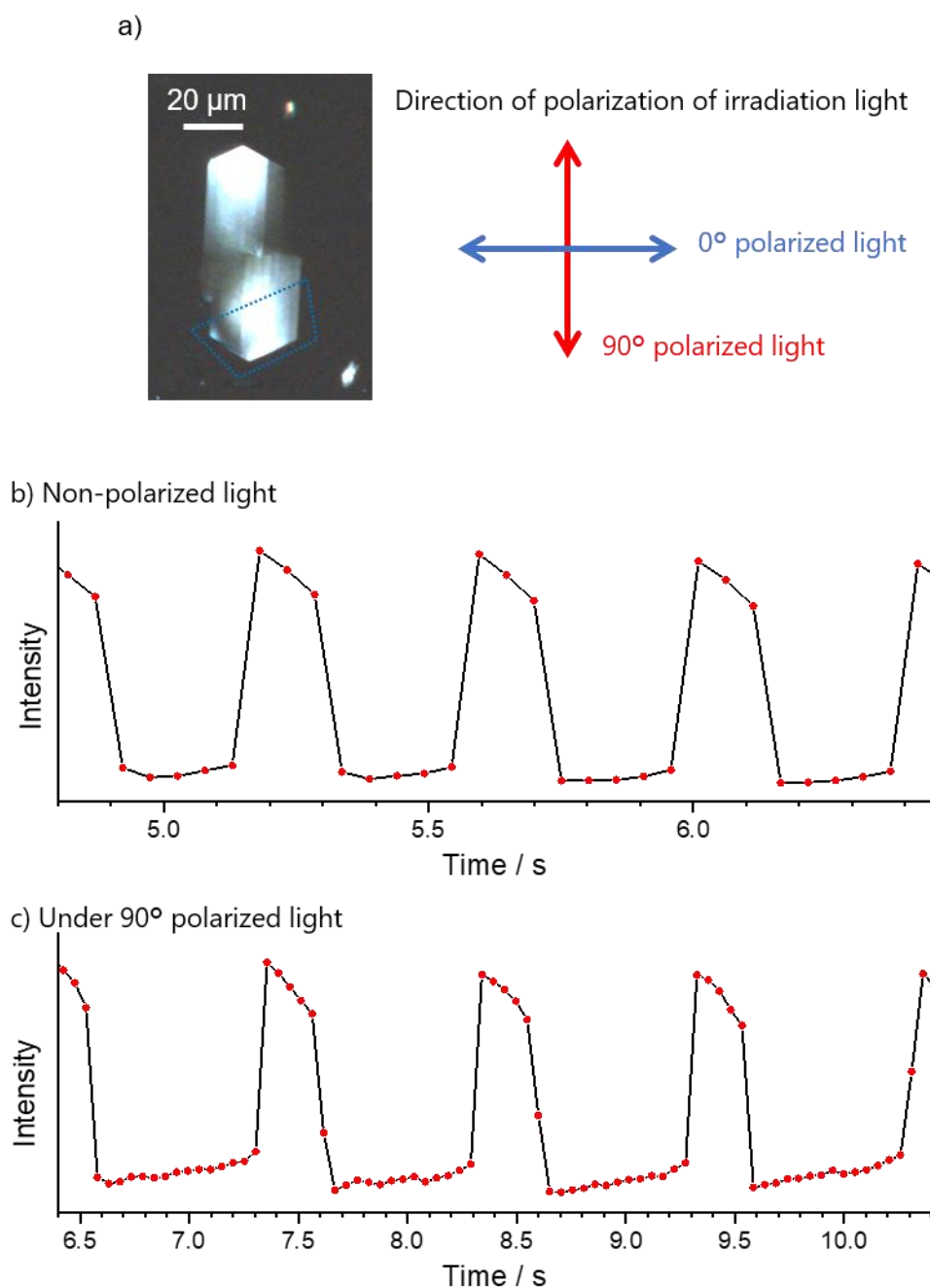


Figure 2.15 Dependence of time profiles of the oscillation under 435-nm on polarized light.

(a) a micrograph of an assembly composed of **C4AC6** and oleic acid used for the analysis.

The region of the blue-line frame was used for the analysis. (b, c) Time profiles of the oscillation: (b) under non-polarized light and (c) under 90° polarized 435-nm light.

2.2.4 青色光照射下での相転移

板状集合体を分散液と共にガラスキャピラリーに入れた試料を用い、青色光照射下での小角 X 線回折測定を行った。照射光は波長 455 nm の LED 光源を用いた。X 線の露光時間は振動の 1 周期より十分に長時間である 60 分にした。すなわち Step1 から Step4 の全過程における結晶からの回折像が検出されている。 $q = 1.37 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 4.7 \text{ nm}$) と $q = 1.59 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 4.0 \text{ nm}$) の 2 つの回折ピークが観測された (Fig. 2.16)。このうち $q = 1.37 \text{ nm}^{-1}$ のピークは暗所で計測した結果と一致した。 $q = 1.59 \text{ nm}^{-1}$ のピークが現れたことは、初期の相 (結晶相 A) とは別の結晶相 (結晶相 B) が青色光照射下で現れることを意味する。なお、小角 X 線回折の測定前と測定後のどちらにおいても青色光照射下で試料が振動運動することを確認した。

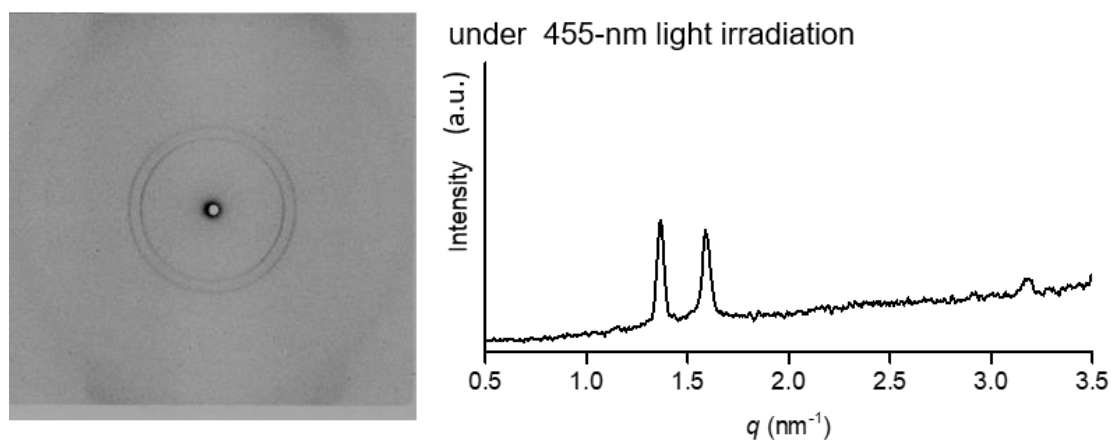


Figure 2.16 In-situ SAXRD fringe image and profile of assemblies measured under 455-nm light irradiation.

2.3 考察

2.3.1 振動を形成する協同的化学現象

Fig. 2.11 および Fig. 2.12 に示した振動の照射光量依存性の解析では、振動の振幅は一定、かつ、急激な変化に対応する Step2 と Step4 は光子が直接関与しない過程であることを示した。このことと Fig. 2.5 および Fig. 2.16 に示した小角 X 線回折測定の結果を合わせて考えると、Step1 は初期の平らな形状の相である結晶相 A での過程であり、Step3 は光照射後に形成された曲がった形状の結晶相 B での過程（あるいは結晶相 B が存在する過程）であると推定される。Step2 は結晶相 A から結晶相 B への相転移が起きる過程であり、Step4 は結晶相 B から結晶相 A への相転移が起きる過程であると推定される。

Step2 および Step4 での構造相転移は、光化学反応の結果として進行している。 τ_1 および τ_3 の照射光量依存性から、相転移を誘起するための光子量は等しい。つまり、異性体の比率がある一定の閾値に達したときに、この相転移が起こると考えられる。そして、Step1 から Step4 の過程が繰り返されるには、相転移のみではなく、この光化学反応も周期的に繰り返される必要がある。すなわち、この周期の中で化学反応の反転も起きている。

アゾベンゼン誘導体の溶液中における *trans*→*cis* 光異性化の反応速度 $v_{trans \rightarrow cis}$ と、*cis*→*trans* 光異性化の反応速度 $v_{cis \rightarrow trans}$ は、入射光量とモル吸光係数と量子収率の積で決まる。Fig. 2.8 と Table 2.1 に示したように、メタノール溶液中での C4AC6 のモル吸光係数は波長 435 nm では $\epsilon_{trans} = 1.44 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_{cis} = 2.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、波長 470 nm では $\epsilon_{trans} = 0.75 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_{cis} = 2.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。よって、波長 435 nm では $\epsilon_{trans} / \epsilon_{cis} = 0.46$ であり、波長 470 nm では $\epsilon_{trans} / \epsilon_{cis} = 0.31$ である。また *trans*→*cis* 光異性化および *cis*→*trans* 光異性化それぞれの量子収率は、波長依存性はなく、各々 0.48 ± 0.02 、 0.59 ± 0.03 であった。⁴⁰ すなわち波長 435 nm よりも、波長 470 nm の光を用いた場合に、*cis*→*trans* 光異性化の反応速度 ($v_{cis \rightarrow trans}$) に対する *trans*→*cis* 光異性化の反応速度 ($v_{trans \rightarrow cis}$) の比が小さくなる。Fig. 2.12a および Fig. 2.13 に示した、波長 470 nm の光を用いた場合に、波長 435 nm の光を用い

た場合よりも、 τ_1 が τ_3 に比べて長かった実験結果は、Step1 では *trans* 体の割合が減少して *cis* 体の割合が増加する異性化反応が進行し、Step3 では *cis* 体の割合が減少し、*trans* 体の割合が増加する異性化反応が進行したことを示す。

熱的に不安定な *cis* 体から熱的に安定な *trans* 体への異性化は熱によっても自発的に進行する。Fig. 2.14 に示した Step3 は結晶相 B に対応し、結晶相 B 中では *cis* 体から *trans* 体への遅い熱的な異性化が結晶相 A への相転移を誘起した。この実験結果は青色光照射下における Step3 での *cis* 体から *trans* 体への光異性化の進行を裏付ける。

2.3.2 光異性化方向が切り替わる理由

Fig. 2.9 で示した、HPLC により分析した波長 455 nm の青色光照射後における C4AC6 の *trans-cis* 体比は、メタノール溶液中では *trans* 体が 75%、*cis* 体が 25%、板状集合体中では *trans* 体が 96.5%、*cis* 体が 3.5%であり、メタノール溶液中に比べて板状集合体中では *cis* 体の生成が少なかった。アゾベンゼンの光異性化は大きな立体構造の変化を伴うため、その量子収率は結晶中の空隙などのアゾベンゼン分子周りの環境に依存する。^{41, 42} したがって、メタノール溶液中と比べ、板状集合体中で *cis* 体の生成が少なかったことは、結晶の規則的なパッキングが *trans*→*cis* 光異性化を抑制したことを示す。青色光照射下では $d = 4.7$ nm である結晶相 A と $d = 4.0$ nm である結晶相 B の 2 つの相が存在した。結晶相 A のパッキングと結晶相 B のパッキングは異なると考えられるため、結晶相 A と結晶相 B では各光異性化過程の量子収率が異なる。したがって、結晶相 A と結晶相 B それぞれにおける *cis* 体生成の抑制の度合は異なる。これが結晶相 A と結晶相 B で化学反応の進行度合が逆転する主要因になっていると考えられる。

また、アゾベンゼン分子の配向に対する照射光の相対角度の、結晶構造変化に伴う変化も、化学反応の進行度合が逆転する要因の一つとも考えられる。Fig.2.15 で振動発現の偏光依存性を計測した結果を示したように、 0° 偏光照射下では振動は観察されず、 90° 偏光照射下

では振動が観察された。すなわち、振動発現に関与する *trans* 体アゾベンゼン誘導体の遷移双極子モーメントの配向が、板状集合体中で、 90° 偏光方向に偏って存在する。結晶相 A と結晶相 B では分子配列が変化するため、入射光の電場ベクトルとアゾベンゼン誘導体の遷移双極子モーメントの角度が変化する。したがって、結晶相 A と結晶相 B では *trans* 体と *cis* 体の吸収断面積の比が変化すると考えられる。

2.3.3 光異性化に起因した相転移による結晶の形状変化

フォトメカニカル効果により結晶が曲がるほとんどの系では、光が入射する結晶表面側で反応が進行する一方、結晶の裏側では反応が進行しないことにより、結晶内での生成物の不均一な分布が生じ、結晶性が乱れることによる結晶の屈曲が起きていると説明されている。^{43, 44, 45} この仕組みにより結晶が屈曲する場合、光量が大きいほど、結晶の曲率は大きくなる特徴を持つ。これに対し、結晶の一次相転移による巨視的变化では、光量と変位量は関係ない。入江らはジアリールエテン誘導体のマイクロ結晶が、光異性化によって新たな結晶構造に基づく形へと形状を変える挙動を報告している。²³ ただし、結晶全体が構造相転移を起こす場合、その外形も大きく変化することから、大きな結晶では歪みが生じ、相転移による形状変化を作り出すことは難しい。これに対し、その歪みを利用した **photosalient** 効果も、近年報告されている。^{46, 47, 48}

一次相転移により結晶の形状変化が生じる場合には、結晶構造の異方性に支配された膨張や収縮が観測されると期待される。しかし、本自励振動系では結晶が屈曲した。結晶が曲がるためには、すべりや双晶の形成といった欠陥の形成が必要である。⁴⁹ 本研究で対象とした結晶は Fig. 2.3a のように、調製した段階で曲率を有した結晶も観察されていることから、これらの結晶は光を照射する前から欠陥を有していると考えられる。結晶が屈曲した一つの可能性として、この欠陥を有した結晶中で、相転移による結晶の膨張・収縮と、欠陥に起因した結晶の湾曲が同時に起きていることが考えられる。

結晶は振動を発現するものと振動を発現しないものが存在した。前述の考え方に基づくと、この理由として少なくとも以下の2つが考えられる。第一に湾曲に必要な欠陥の有無が結晶により異なるためである。欠陥がない結晶では、屈曲は起こりにくく、振動が発現しない。第二に結晶の厚さやアスペクト比が結晶により異なるためである。結晶の力学特性が結晶の外形に依存するために、動きの発現可能性が変わることは、先行するフォトメカニカル結晶の研究でも報告されている。

しかし、現在の分析技術では、結晶欠陥を明確に定量することはできないこと、また分子の異性化による力学エネルギーや結晶の力学特性を分子レベルで解明する手法は限られていることから、屈曲する仕組みや条件について、実験的に明確にすることはできていない。

2.4 結論

本章では、定常的な青色光照射下で機械的に自励振動する結晶を報告した。振動は「双安定な結晶間の相転移」と「構造変化と連動した光異性化方向の切り替わり」の協同によって発現することを示した。具体的には 1 周期の 4 つの過程は以下のように説明できる (Fig. 2.18)。

(Step1) 平板状の結晶相 A に青色光 (波長 435 nm や 470 nm) を照射すると、結晶内部のアゾベンゼンが光異性化し、*cis* 体の割合が増える。結晶内部で *cis* 体の割合が増えることによって、結晶相 A は不安定化する。

(Step2) さらに結晶内部での *cis* 体の割合が増加すると、平板状の結晶相 A から曲板状の結晶相 B へ、ミリ秒の時間スケールで構造相転移する。Fig. 2.12b で示したように、照射光量を変えても Step1 における相転移までに必要な光子量は一定であることから、*cis* 体の割合が一定の閾値に達したときに相転移が起きている。

(Step3) *cis* 体の割合が減少する光異性化反応が進行するようになる。 $d = 4.7$ nm である結晶相 A と $d = 4.0$ nm である結晶相 B の分子配列の違いは、両相におけるアゾベンゼンの *trans* 体および *cis* 体の量子収率や吸収断面積の比を変化させる。この変化が結晶相 A での光異性化反応方向と結晶相 B での光異性化反応方向を逆転させている。

(Step4) 結晶相 B 内部の *cis* 体の減少が閾値に達すると、曲板状の結晶相 B から、Step1 の結晶相である平板状の結晶相 A へ、ミリ秒の時間スケールで構造相転移する。

この Step1 から Step4 の過程が繰り返すことで、板状集合体は振幅が一定かつ振動数が照射光量に比例した矩形の自励振動を発現する。一様で定常的な青色光照射下で進行するアゾベンゼン分子のランダムな光異性化反応を結晶の構造変化が統率する機構は特徴的である。

本振動現象は生体分子モーターのように化学反応と構造変化が連携し、反応の方向を制御することで発現した。本現象は分子マシンの動きを継続的にマクロな力学的仕事へ変換

する機構を構築するアプローチの一つとして、「可逆な反応の効率変化」と「分子集合体の相安定構造変化」との協同的フィードバックが有用であることを示した。

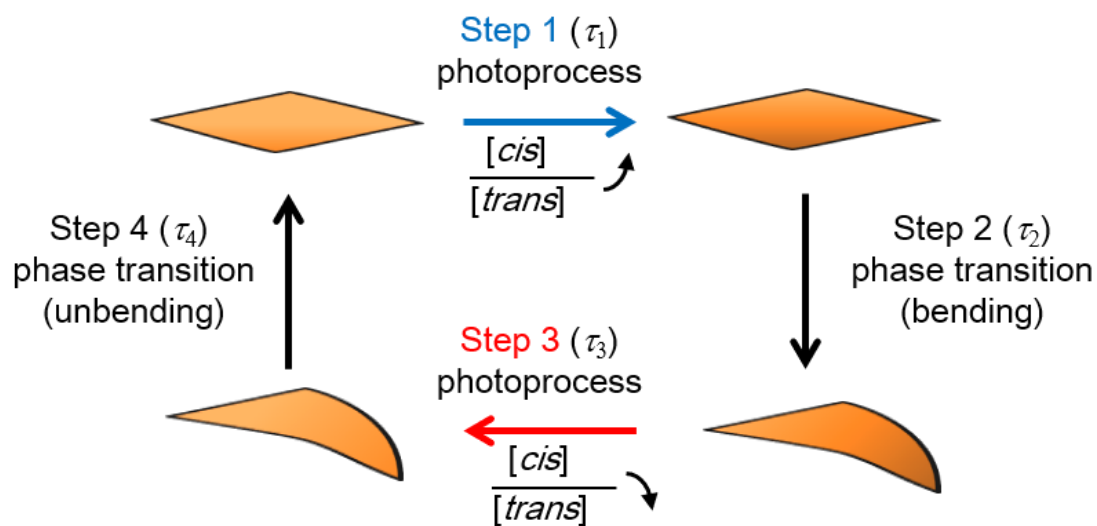


Figure 2.18 Schematic illustration of each step of one cycle of the self-oscillation.

2.5 実験の部

試薬

オレイン酸ナトリウム（純正化学）、およびアゾベンゼン誘導体の合成に用いた試薬・有機溶媒は、市販品を精製せず使用した。アゾベンゼン誘導体は後述の方法で合成し、エタノールから再結晶したものを用いた。

合成

4-*n*-butyl-4'-hydroxyazobenzene (1) の合成

4-*n*-butylaniline (0.606 g, 4.06 mmol) に水 9 mL および濃塩酸 1.5 mL を加え、ここに氷浴中で攪拌しながら亜硝酸ナトリウム (0.28 g, 4.0 mmol) の 0.42 mL 水溶液を滴下した。この混合液に、フェノール (0.376 g, 4.00 mmol)、水酸化ナトリウム (0.16 g, 4.0 mmol) と炭酸水素ナトリウム 1.51 g を水 (18 mL) に溶解した液をゆっくりと滴下した。数時間攪拌した後、濃塩酸 0.5 mL で中和し、生じた沈殿を減圧濾過し、水で洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させ、粗生成物として茶色粉末 0.932 g (収率 90%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.31–1.45 (m, 2H), 1.51–1.70 (m, 2H), 2.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

6-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid ethyl ester (C4AC6EE) の合成

1 (1.57 g, 6.2 mmol)、*n*-bromohexanoic acid ethyl ester (1.6 g, 7.2 mmol) および炭酸カリウム (1.71 g, 40 mmol) を、アセトン 20 mL に溶かし、一晩加熱還流を行った。室温まで放冷した後、沈殿物を濾過で取り除き、溶媒を留去した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 3.24 g を得た。ヘキサンか

ら再結晶を行い、オレンジ色鱗片状結晶の **C4AC6EE** 1.96 g (収率 85%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.34–1.90 (m, 12H), 2.35 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

6-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid (**C4AC6**) の合成

C4AC6EE (1.19 g, 3 mmol)のエタノール 20 mL 溶液に、水酸化カリウム(1.87 g, 36 mmol)、水 5 mL 溶液を加え、5 時間加熱還流を行った。室温まで放冷した後、濃塩酸 3 mL、水 3 mL を加え中和し、黄色沈殿を濾過した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 1.08 g を得た。エタノールから再結晶を行い、オレンジ色結晶の **C4AC6** 0.646 g (収率 57%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.94 (t, 3H, $J = 7.3$ Hz), 1.31–1.91 (m, 10H), 2.42 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 2.68 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

C4AC6-オレイン酸混合板状集合体の調製方法

オレイン酸ナトリウム (6.60 mg, 21.7 μmol) と **C4AC6** (5.33 mg, 14.5 μmol) を、20 mL バイアルに入れ、ここに pH 7.5 のリン酸ナトリウム緩衝液 (5 mL, 75 mM) と水酸化ナトリウム水溶液 (0.29 mL, 50 mM) を加えた。この混合液に対して、55°C の温度下で 30 分間の超音波照射を行い、分散液を得た。この分散液 140 μL を、枠型両面テープ (Bio-Rad、17 mm $\times$ 28 mm) を使用して、ガラス板 (松浪硝子工業、NEO カバーガラス、厚さ 0.12–0.17 mm) 2 枚に封じ、プレパラートを作製した。このプレパラートおよび残りの分散液の入っ

たバイアルを 25℃恒温下で静置した。プレパラートを顕微鏡観察に用い、バイアル中で形成した板状集合体を、X 線回折測定、小角 X 線回折測定、HPLC、顕微赤外分光分析に使用した。

顕微鏡観察と動画解析

観察は、上記の方法で作製したプレパラートを用い、微分干渉顕微鏡 TE2000 (Nikon) を使用して行った。対物レンズには、Nikon Plan Fluor ELWD 10× (NA 0.30)、Nikon Plan Fluor ELWD 20× (NA 0.45)、Nikon Plan Fluor ELWD 40× (NA 0.60) を用いた。偏光顕微鏡像の観察は、微分干渉顕微鏡からウォラストンプリズムを取り外し、ポラライザとアナライザをクロスニコルの状態に調整することによって行った。板状集合体への青色光および紫外光照射は、光源に高圧水銀灯 Short-Arc Lamps HBO (Osram) を用いた。照射光波長の制御には、バンドパスフィルタを使用した。波長 435 nm には Nikon 社製 BV-1A、470 nm には Nikon 社製 B-2A、365 nm には Nikon 社製 UV-1A を用いた。Laser Power Meter LP1 mobiken (Sanwa) を用いて、対物レンズ Nikon Plan Fluor ELWD 20×の使用時における 435 nm の照射光の光量を計測した。照射光量の調節には、ニュートラルデンシティ (ND) フィルタを使用し、照射光量を 1 倍、1/4 倍、1/8 倍、1/32 倍とした。その波長 435 nm を用いたときに計測された光量は各々 26.4、6.25、3.18、0.76 mW/cm² であった。470 nm の照射光では光量がこの 0.59 倍の値であった。偏光の照射は、光路に偏光板を挿入することによって 435 nm の青色光を偏光として行った。動画解析に用いる板状集合体の振動運動の光量依存性および波長依存性を観察した動画はハイスピード CCD カメラ HAS-220 (DITECT; 1000 fps) を用いて撮影した。その他の静止画および動画は CCD カメラ STC-TCI 152USB-AS (SENTECH; 19.3 fps) を用いて撮影した。振動運動の解析は、画像解析ソフト Image Pro Premier (Media Cybernetics) を用いて、板状集合体の画像の輝度を曲がる量の指標として、輝度の時間変化の追跡によって行った。

X 線回折測定

板状集合体を分散液ごと粉末 X 線回折計測用のガラス板上に乗せ、RINT2000 (RIGAKU) を用いて、反射法によって回折測定を行った。線源には CuK α 線 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を用いた。

in-situ 小角 X 線回折測定

小角 X 線回折実験は、板状集合体と分散液を内径 1 mm のガラスキャピラリー (Hilgenber GmbH) に入れたものを試料として、Nano-viewer (RIGAKU) を用い、透過法によって回折測定を行った。X 線源 (Micromax 007HF) には CuK α 線 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を用いた。回折 X 線の検出には Imaging Plate (露光時間 60 分)、現像には R-AXIS DS3C (RIGAKU) を使用した。青色光照射下での計測には光源として、スタンドで固定したハンディ型 LED ランプ LED455-P (Optcode、バンド幅 40 nm) を使用した。

顕微赤外吸収スペクトル

顕微赤外吸収スペクトル測定は、顕微ユニット IRT1000 (JASCO) を取り付けた赤外分光装置 FT/IR4100 (JASCO) を用いて、透過法で行った。試料はポリエチレンテレフタレート製スぺーサ (JASCO、厚さ 12 μm) を用いて、板状集合体を分散液ごとフッ化カルシウム窓板 2 枚に挟み、溶液測定用セルに入れ、測定した。溶液部分と板状集合体部分それぞれの赤外吸収スペクトルの差スペクトルとして結果を得た。

HPLC による組成分析

HPLC による分析は、HPLC システム LC2000 (JASCO) を用いて行った。固定相にはコスモシル 5C18-AR-II (ナカライテスク) を使用した。アゾベンゼン誘導体の検出には、UV 検出器 UV2075 (JASCO) を用い、検出波長は 306 nm (*cis* 体・*trans* 体の等吸収点) とした。オレイン酸の検出には、蒸発光散乱検出器 (ELSD) 1260ELSD (Agilent) を用い、ELSD の

計測条件はネブライザー温度・エバポレータ温度ともに 40 °C、ネブライジングガスには窒素を使用し、ガス流速を 1.6 mL/min とした。移動相はメタノール：0.05% (v/v) トリフルオロ酢酸水溶液=9：1 混合溶媒を用い、流量は 1.0 mL/min とした。試料は、分散液から板状集合体を金属製メッシュ（細孔径 80 μ m）によって分離し、蒸留水により洗浄して用いた。この洗浄した板状集合体をメタノールに溶解させ、5 μ L を測定試料として分析した。

青色光照射下における光定常状態での板状集合体中の *trans-cis* 比を測定した。同様の操作によって分離した板状集合体に 455 nm のハンディ型 LED ランプを用いて、青色光を 1 分間照射し、これをメタノールに溶解させ、5 μ L を測定試料として分析した。また **C4AC6** のメタノール溶液の光定常状態での *trans-cis* 比についても測定を行った。455 nm のハンディ型 LED ランプを用いて、**C4AC6** のメタノール溶液（0.294 mM）に青色光照射を照射し、5 μ L を測定試料として測定した。

C4AC6 の光化学物性の測定

実験は暗室にて行った。UV-Vis 吸収スペクトルの測定は V-650 型紫外可視分光光度計（JASCO）を用いた。暗所で保管した **C4AC6** のメタノール溶液（0.0294 mM）を試料として、**C4AC6** の *trans* 体の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。同じ **C4AC6** 溶液にハンディ型 LED ランプ LED365-P（Optcode）を用い、365 nm の紫外光を照射したものの紫外可視吸収スペクトルを計測した。この溶液の *trans-cis* 体比を、HPLC によって測定した。検出波長は 306 nm とした。**C4AC6** の *cis* 体のモル吸光係数は、UV-Vis 吸収スペクトルと HPLC により分析した *trans-cis* 体比から算出した。

第3章 自励振動する結晶における構成分子の効果

3.1 緒言

2章では、**C4AC6** とオレイン酸の結晶を用いて、結晶の相転移と光異性化反応が連動することで発現する自励振動現象を実現した。この自励振動現象は次の二つの特徴を持つことから、この現象の追求は、分子マシンの動きを巨視スケールでの仕事に変換する研究の一助になると考える。(i) ミクロな分子の構造変化をマクロな運動へ増幅する。(ii) ランダムな化学反応から繰り返し性のある規則的な運動を発現する。この自励振動現象を発展させるための次のステップは、この現象を発現する結晶の設計指針の構築である。

そこで本章では、振動する結晶形成における構成分子の効果の解明および、振動する結晶の構造の解明を目的とした。まずアゾベンゼン誘導体である **C4AC6** のみでの結晶形成を検討した結果を述べる。続いて、構成分子の種類と組み合わせを変え、振動する結晶が形成するか否かを調査した結果を示す。最後にこれらの結果を通して得られた振動する結晶の特徴について述べる。本実験に用いた分子は Fig. 3.1 に示した。

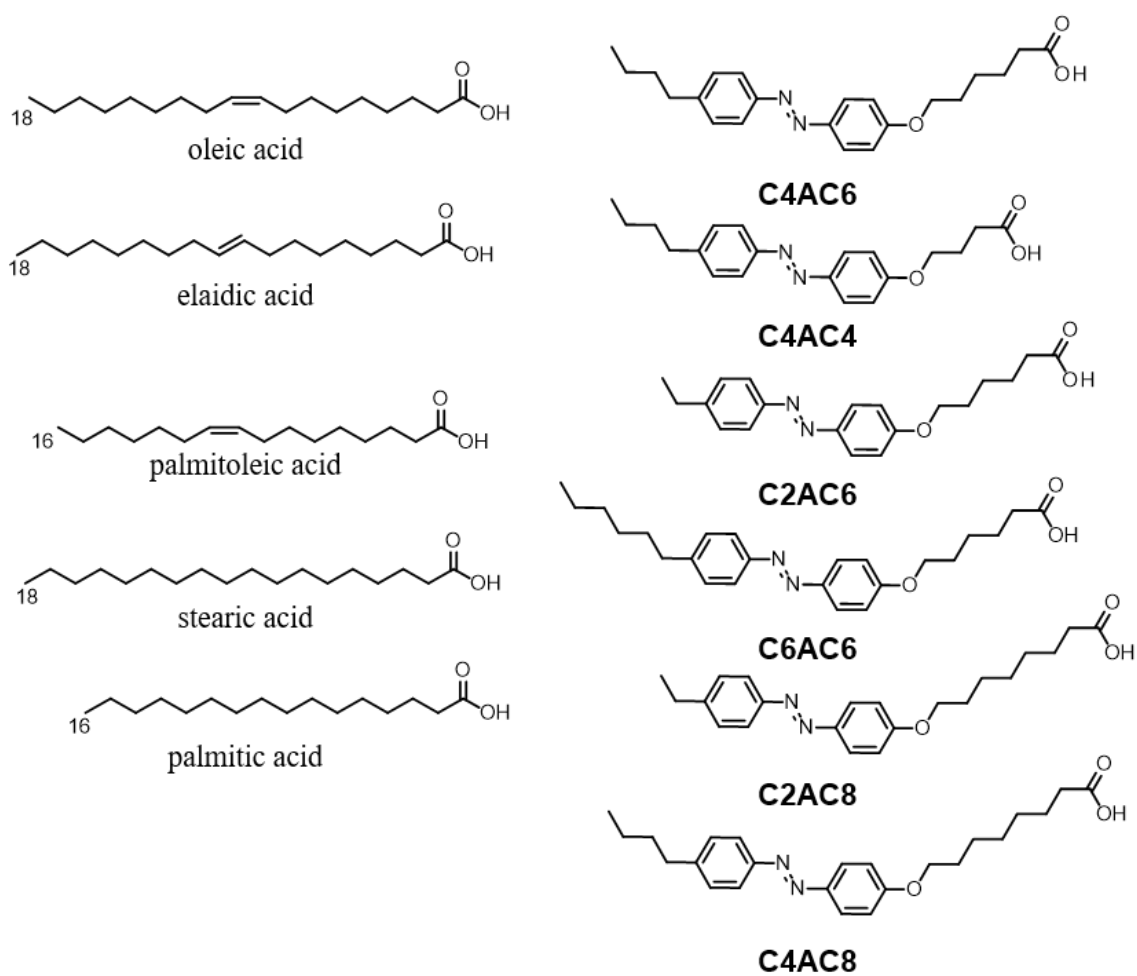


Figure 3.1 Molecular structures of fatty acids and azobenzene derivatives.

3.2 結果

3.2.1 両親媒性アゾベンゼン誘導体 **C4AC6** 結晶の振動発現

C4AC6の単一成分を用いた結晶の調製方法を検討した。2章で用いた調製方法と同様に、**C4AC6**に中性リン酸緩衝水溶液を加えた。55℃で超音波照射を行った後、25℃で静置した。得られた結晶を顕微鏡下で青色光照射するも、結晶の振動は観察されなかった。

次に、**C4AC6**に中性リン酸緩衝水溶液を加え、55℃で超音波照射を行い、試料を分散させ、さらにこの液を沸騰するまで加熱し、25℃で静置することで結晶を得た。この調製法を緩衝水溶液からの再結晶と本論文では称する。ただし、**C4AC6**は加熱時に完全には単分散していない。緩衝水溶液からの再結晶により得られた結晶のいくつかは細長い曲面状の板状であった (Fig. 3.2)。この結晶に波長 435 nm の青色光を照射したところ、曲がる動きと元の形状に戻る動きを繰り返す自励振動が観察された (Fig. 3.2b)。振動運動は 4 つの段階的過程を基本とした規則的な振動である点で、**C4AC6**-オレイン酸混合結晶の 4 つの過程からなる振動と類似した様式であった。

本論文では **C4AC6** をエタノールから再結晶した結晶を **C4AC6-SC I**、緩衝水溶液からの再結晶により得た結晶を **C4AC6-SC II** と定義する。

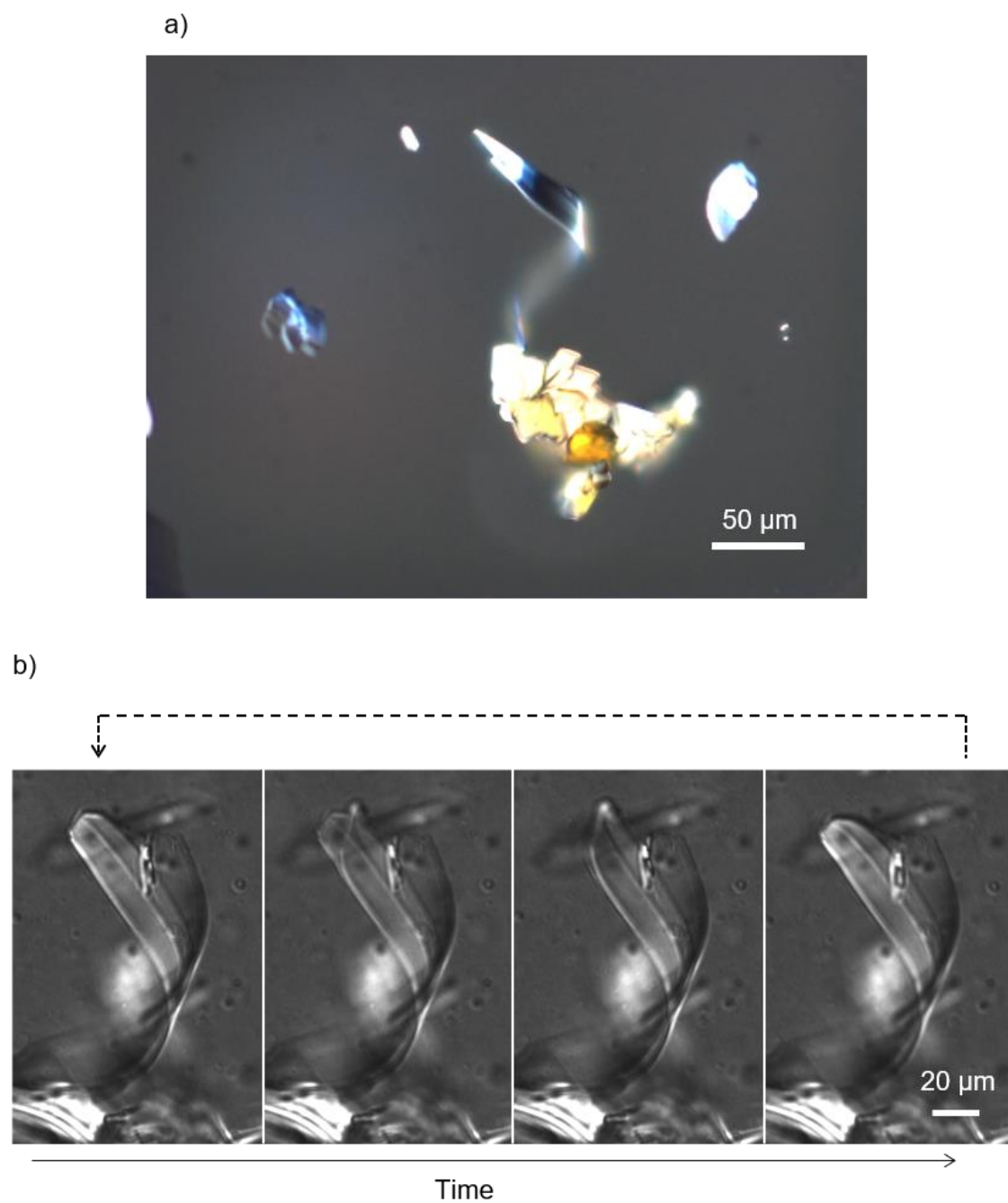


Figure 3.2 (a) Micrograph of crystals of **C4AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution. (b) Sequential micrographs of self-oscillation of a crystal under blue light.

得られた結晶の X 線回折パターンを Fig. 3.3 に示す。小角領域の $2\theta = 1.9^\circ$ 、 5.7° 、 9.5° に回折ピークが観測された。**C4AC6**-オレイン酸混合結晶の 1 次、3 次、5 次の回折ピークは $2\theta = 2.1^\circ$ 、 5.9° 、 9.75° に観測されており、この **C4AC6** 結晶の回折パターンは **C4AC6**-オレイン酸混合結晶の回折パターンと類似した。ただし、混合結晶の調製時とは異なり、**C4AC6** のみを用いて調製した試料は複数の結晶相を含んでいた。

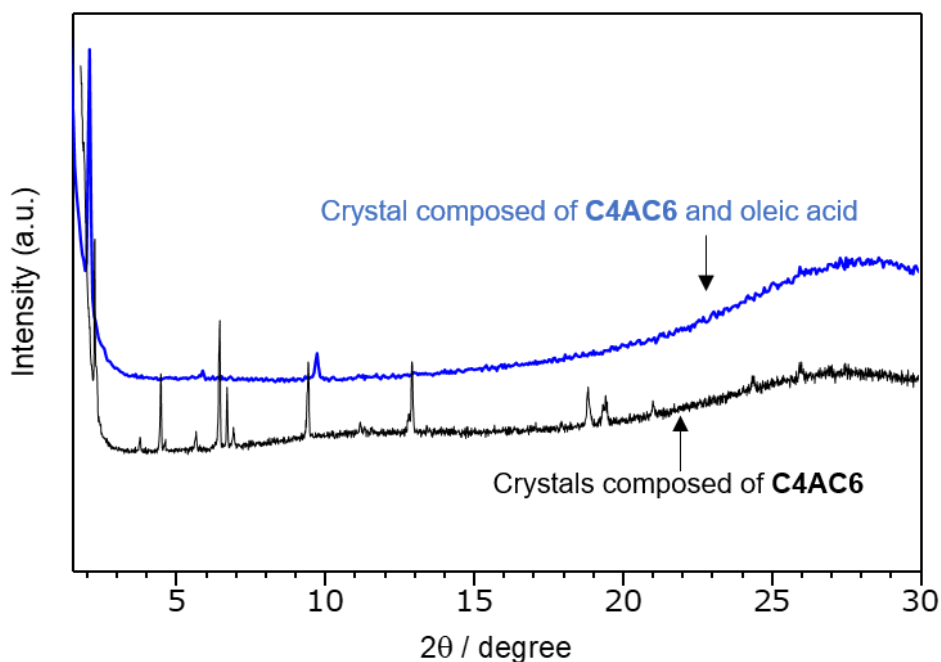


Figure 3.3 XRD pattern of crystals of **C4AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution (black line). XRD pattern of crystal composed of **C4AC6** and oleic acid (blue line).

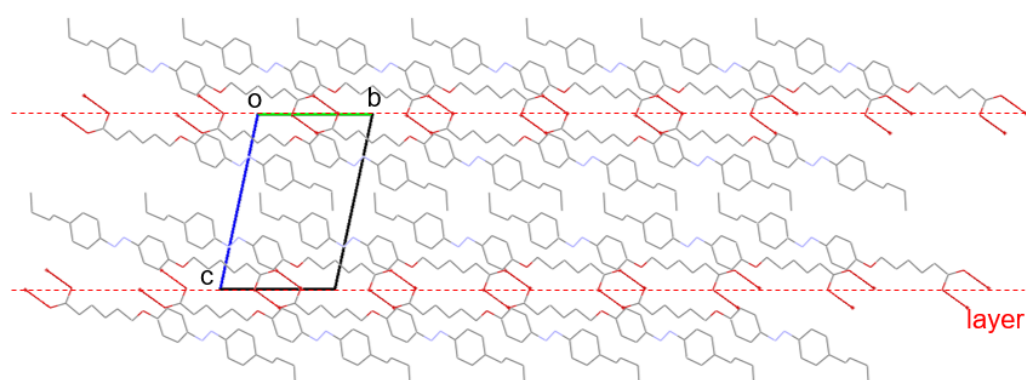
3.2.2 **C4AC6** の単結晶 X 線構造解析

3.2.2.1 **C4AC6**-SC I : エタノールから再結晶した **C4AC6** の結晶構造

エタノールからの再結晶により得た **C4AC6** 結晶の室温における単結晶 X 線構造解析に基づく構造データを Fig. 3.4 と Table 3.1 に示す。本解析の R 因子は 4.07%であった。一つの単位格子に同じコンホメーションを持った 2 つの **C4AC6** が存在した。二量体となったカルボキシ基が、平面の層を形成した二分子膜構造となっていた。ただし、分子の配向は二分

子膜の層の垂直方向から著しく傾いており、カルボキシ基の近くにエーテル結合の酸素が位置していた。層間距離は 1.38 nm であった。またブチル基はゴーシュ配座をとっており、ORTEP 図に示す通り、この結晶構造中では **C4AC6** の原子変位因子（温度因子）が小さいことが確認された。この結晶中では **C4AC6** 分子の運動性は低いと考えられる。

a) packing



b) unit cell (ORTEP)

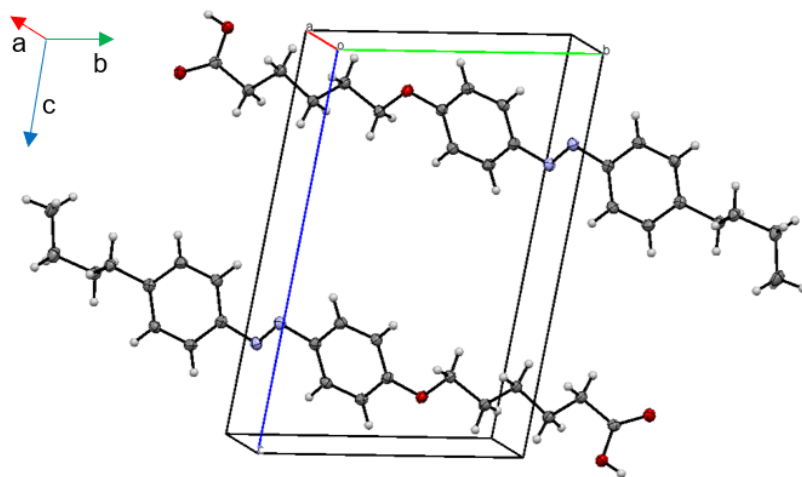


Figure 3.4 (a) Crystal structure of **C4AC6** recrystallized from EtOH and (b) its unit cell (ORTEP: ellipsoid contour probability is 50%).

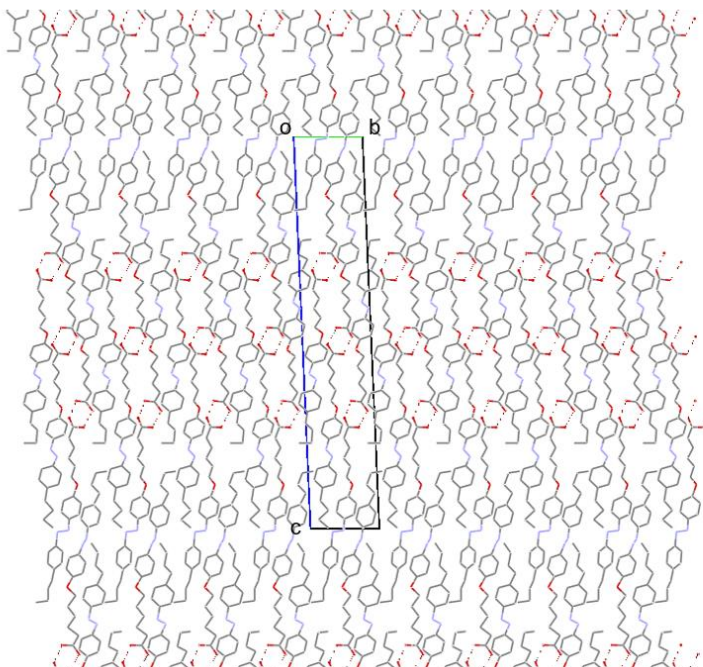
Table 3.1 Crystal structure data of **C4AC6** recrystallized from EtOH.

properties	data		
Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$		
Crystal system	triclinic		
Space Group	$P\bar{1}$		
Cell Lengths /Å	a 8.4845(2)	b 8.8597(2)	c 13.8271(2)
Cell Angles /°	α 99.702(2)	β 100.861(2)	γ 100.397(2)
$V/\text{\AA}^3$	981.691		
Z value	2		
$V/Z/\text{\AA}^3$	490.846		
Temperature /K	Room temp. (283–303)		

3.2.2.2 C4AC6-SC II : 緩衝水溶液から再結晶した C4AC6 の結晶構造

緩衝水溶液から再結晶した **C4AC6** 結晶の 93 K における構造データを Fig. 3.5–3.7 と Table 3.2 に示す。本解析の R 因子は 26.32% であった。一つの単位格子に 6 種の独立な **C4AC6** 分子が存在した (Fig. 3.6)。結晶の ab 面に平行に、**C4AC6** 分子の親水性基側が集まった層と、疎水性部分が集まった層を形成し、c 軸方向にこれらの層が交互に繰り返して集積していた。この c 軸の格子長は 4.71 nm であり、振動現象を発現した **C4AC6**-オレイン酸混合結晶の d -spacing の値 (4.7 nm) と近く、**C4AC6**-SC II の単結晶 X 線構造解析から計算される粉末 X 線回折パターン (Fig. 3.8) は、1 次、3 次、5 次が相対的に強いという点で、**C4AC6**-オレイン酸混合結晶の回折パターンとよく一致した。

a) packing



b) ORTEP

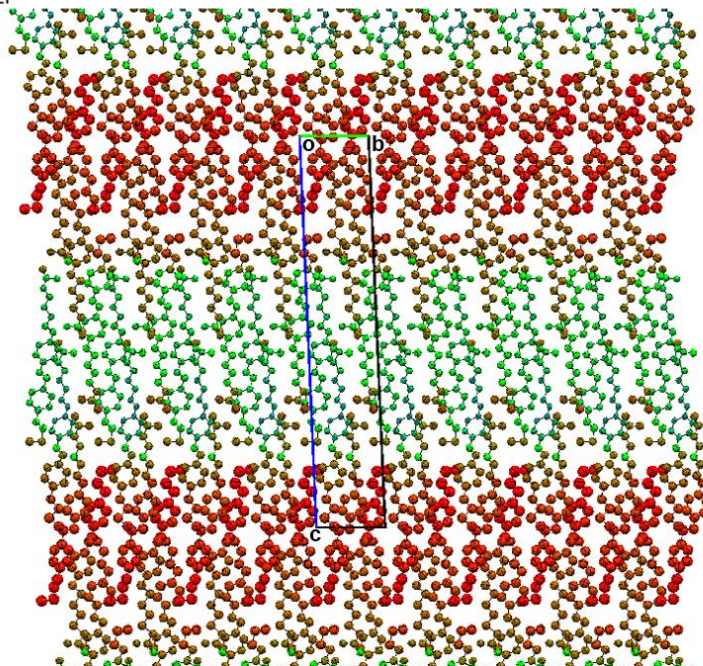


Figure 3.5 (a) Crystal structures of **C4AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution and (b) its ORTEP figure (ellipsoid contour probability is 50%, red: atoms with large thermal factor, green: atoms with small thermal factor).

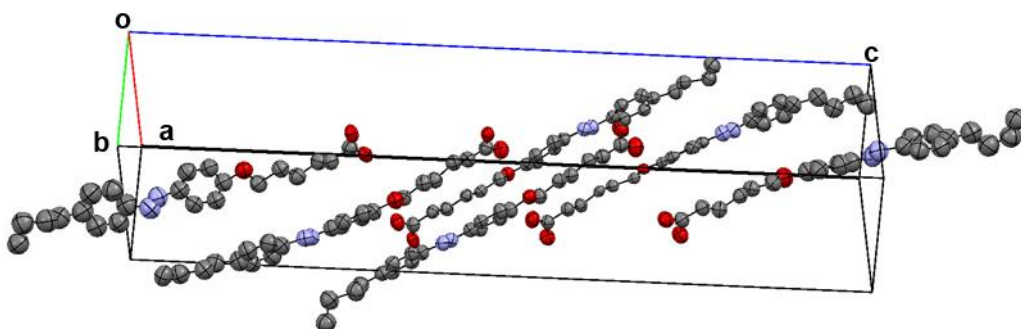


Figure 3.6 Unit cell of **C4AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution (ORTEP: ellipsoid contour probability is 50%).

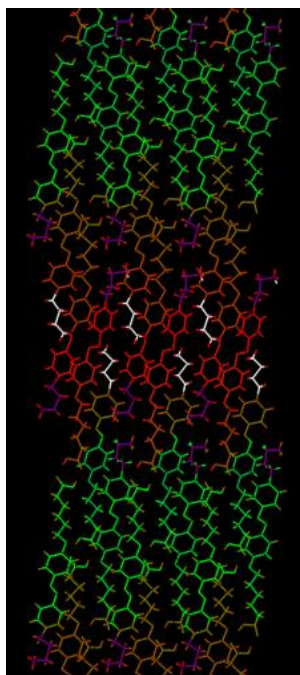


Figure 3.7 Conformation of alkyl chains and thermal factor strength in a crystal of **C4AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution. White: all-*trans* form, Purple: including a *gauche* form.

Table 3.2 Crystal structure data of **C4AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution.

properties	data		
Formula	$C_{22}H_{28}N_2O_3$		
Crystal system	triclinic		
Space Group	$P1$		
Cell Lengths /Å	a 7.931(5)	b 9.089(4)	c 47.117(11)
Cell Angles /°	α 86.28(3)	β 86.44(4)	γ 65.28(5)
$V/\text{\AA}^3$	3076.39		
Z value	6		
$V/Z/\text{\AA}^3$	512.732		
Temperature /K	93		

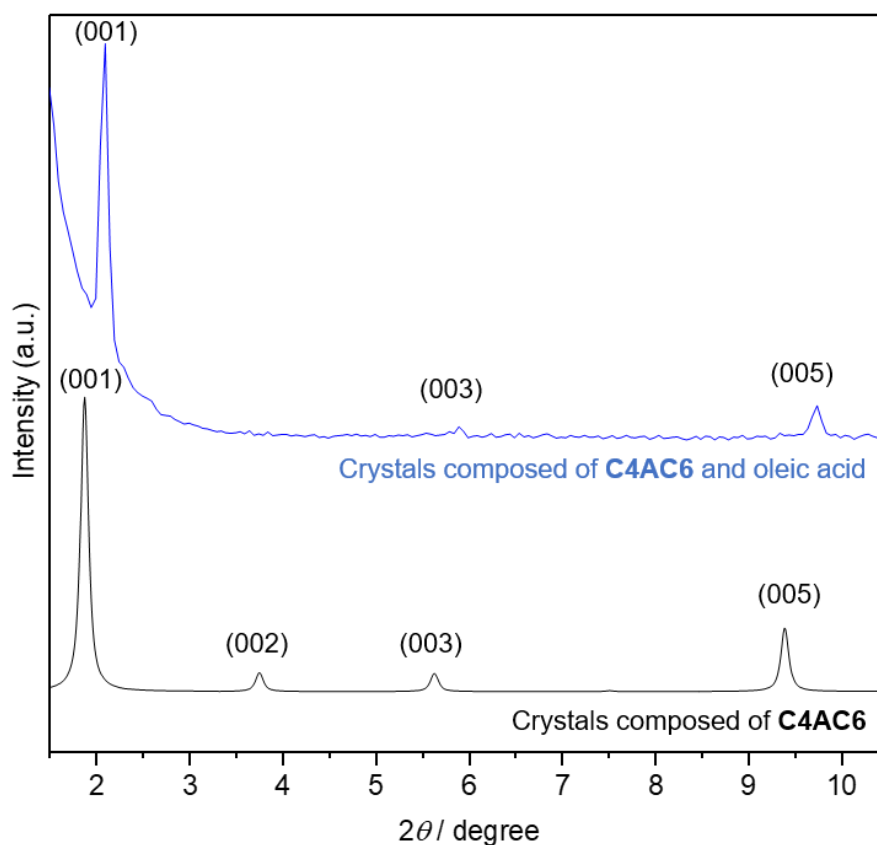


Figure 3.8 Calculated powder XRD pattern from the single crystal data of **C4AC6** recrystallized from buffered aqueous solution (black line). XRD pattern of crystals composed of **C4AC6** and oleic acid (blue line).

すべての **C4AC6** の末端のカルボキシ基は、*c* 軸方向に隣接する分子のカルボキシ基と 2 つの水素結合を形成する距離にあり、**C4AC6** の二量体を形成していることを示唆した。またこのカルボキシ基側の近くに、*ab* 軸方向に隣接した側鎖にエーテル結合の酸素原子が存在した。独立な 6 分子のうち 4 分子のエーテル結合の酸素原子が隣接する **C4AC6** 二量体のカルボキシ基の近くに存在した。

ブチル基の末端の立体配座はトランス型になっているものと、ゴーシュ型になっているものが存在した (Fig. 3.7)。独立な 6 分子のうち 2 分子がトランス型で、4 分子がゴーシュ型であった。トランス型ブチル基は、疎水性構造が集積した層の中ほどに位置し、ゴーシュ型ブチル基はこの層の外に位置した。トランス型ブチル基を含む疎水性構造が集積した層の中に独立な 6 分子のうちの 2 分子のアゾベンゼン部位が存在した。

Fig. 3.5b の ORTEP 図に示すように、親水性基側が存在する層 (緑色) では原子変位因子が小さく、疎水性の高い層 (赤色) では原子変位因子が大きかった。Fig. 3.5b では、最も原子変位因子が大きい原子を赤色、原子変位因子が小さい原子を緑色で示し、これらの中間の原子変位因子の大きさのものを茶色で示した。エタノールから再結晶した結晶 (**C4AC6-SC I**) と比較すると、この緩衝水溶液から再結晶した結晶 (**C4AC6-SC II**) では原子変位因子は著しく大きかった。大きな原子変位因子を示すことは、93 K でもその原子位置の乱れが大きいことを示しており (動的か静的かは不明)、室温ではこれらの原子部分の運動性が高くなることを示唆している。

3.2.3 両親媒性アゾベンゼン誘導体の側鎖長と振動発現の関係

3.3.3.1 アゾベンゼン誘導体の単一成分結晶

振動発現の有無の一つの要因と思われるアゾベンゼン誘導体の分子構造の効果を明らかにするために、**C4AC6** と側鎖長が異なる両親媒性アゾベンゼンを用いた場合の振動発現の有無を調査した。4-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]butanoic acid (**C4AC4**)、6-[4-(4-ethylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid (**C2AC6**)、6-[4-(4-*n*-hexylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid (**C6AC6**)、8-[4-(4-ethylphenylazo)phenoxy]octanoic acid (**C2AC8**)、8-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]octanoic acid (**C4AC8**) (Fig. 3.1) を合成し、これらの分子を用いて緩衝水溶液からの再結晶で結晶を調製した。青色光照射下での振動発現の有無を顕微鏡観察により確認し、その結果を Table 3.3 にまとめた。

Table 3.3 Molecular structure dependence of self-oscillation using azobenzene derivatives.

Azobenzene derivative	formation of crystal	mechanical oscillation
C4AC4	formed	not observed
C2AC6	formed	observed
C6AC6	formed	not observed
C2AC8	formed	not observed
C4AC8	formed	not observed

C2AC6 を用いた場合には、サブミリメートルの細長い板状結晶が形成された (Fig. 3.9a)。この結晶に青色光を照射すると、機械的自励振動を発現した。振動様式は外縁部または結晶全体が波打つ振動であった (Fig. 3.9b)。

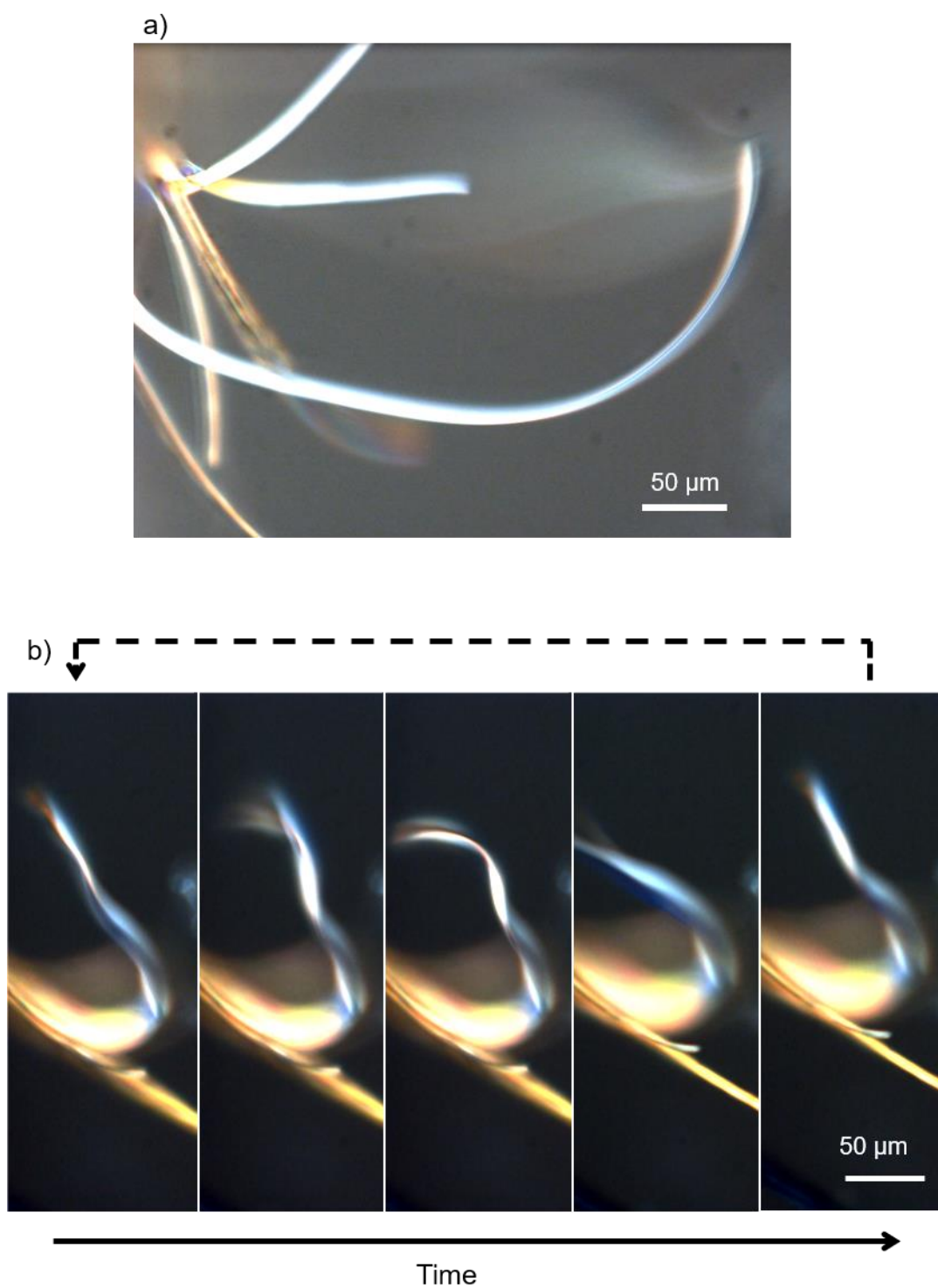


Figure 3.9 (a) Micrograph of crystals of **C2AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution. (b) Sequential micrographs of a self-oscillation of a crystal composed of **C2AC6** under blue-light irradiation.

C4AC4 では、長さ数 100 μm の細長い板状結晶が形成された (Fig. 3.10)。**C6AC6** では長さ 10 μm 程の粒状結晶が観察された (Fig. 3.11)。**C2AC8** では、粒径 5 μm 以下の粒状の分子集合体が観察された (Fig. 3.12)。**C4AC8** では、長さ 10 μm 程の粒状結晶が形成された (Fig. 3.13)。これらの緩衝水溶液から再結晶した **C4AC4**、**C6AC6**、**C4AC8** 結晶に波長 435 nm の青色光を照射しても、いずれの場合も結晶は動かなかった。

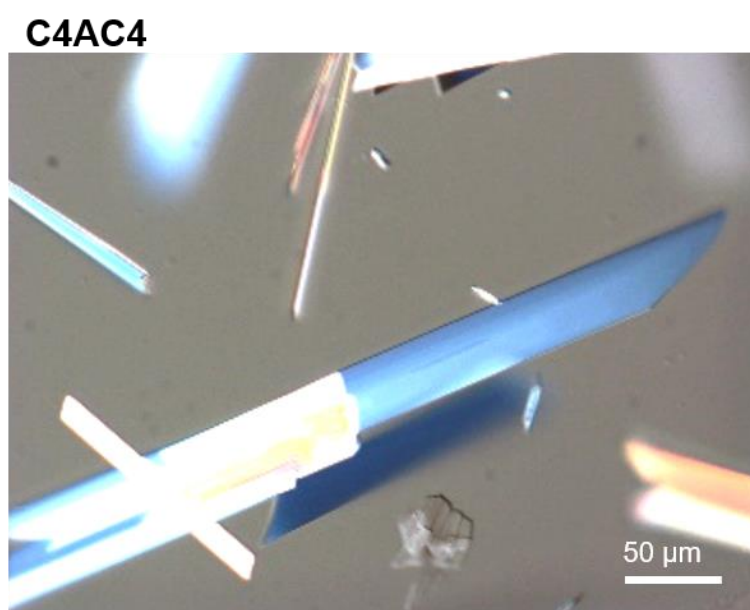


Figure 3.10 Micrograph of crystals of **C4AC4** recrystallized from a buffered aqueous solution.

C6AC6

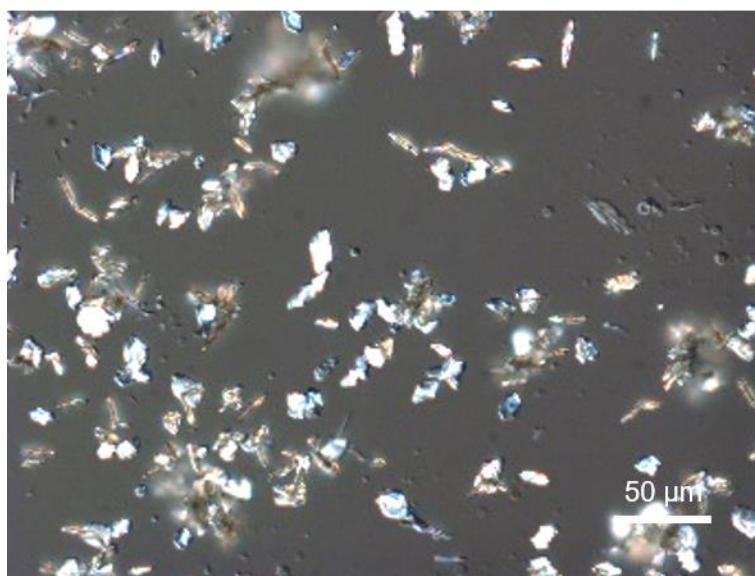


Figure 3.11 Micrograph of crystals of **C6AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution.

C2AC8

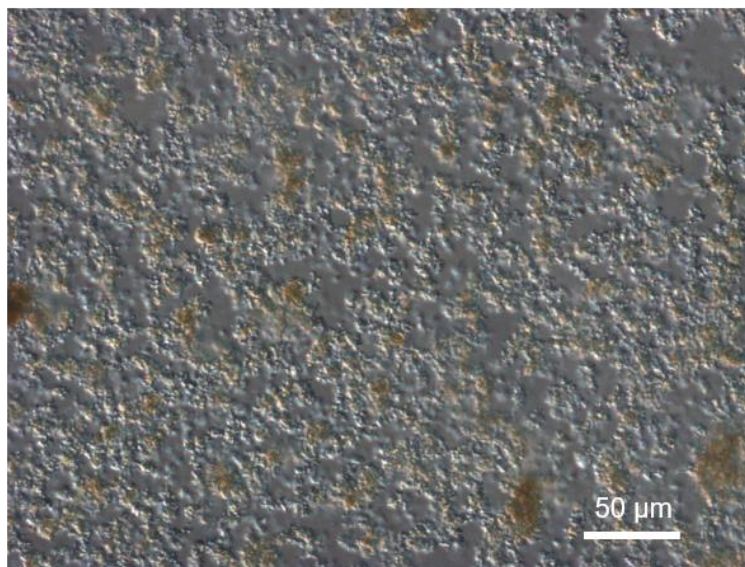


Figure 3.12 Micrograph of crystals of **C2AC8** recrystallized from a buffered aqueous solution.

C4AC8

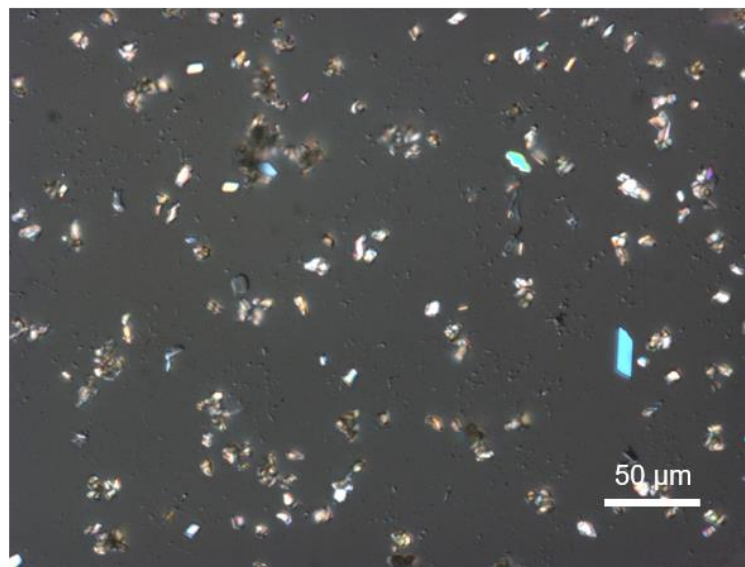


Figure 3.13 Micrograph of crystals of **C4AC8** recrystallized from a buffered aqueous solution.

緩衝水溶液から再結晶した **C2AC6**、**C4AC4**、**C6AC6** 結晶の X 線回折測定の結果を、3.3.1 節で述べた自励振動を発現する **C4AC6** 結晶の結果とともに Fig. 3.14 と Table 3.4 に示す。振動した **C2AC6** 結晶の最も小角側の **C4AC6** 回折ピークの *d*-spacing は 1.3 nm であり、この値は緩衝水溶液から再結晶した **C4AC6** 結晶（3.3.2 節参照）の半分以下の大きさであった。振動が観察されなかった **C4AC4** 結晶、**C6AC6** 結晶の最も小角側の回折ピークの *d*-spacing はそれぞれ 2.9 nm、0.81 nm であった。これらの X 線回折パターンは **C4AC6** 結晶（**C4AC6**-SC II）の X 線回折パターンの回折角との類似性が見られなかった。

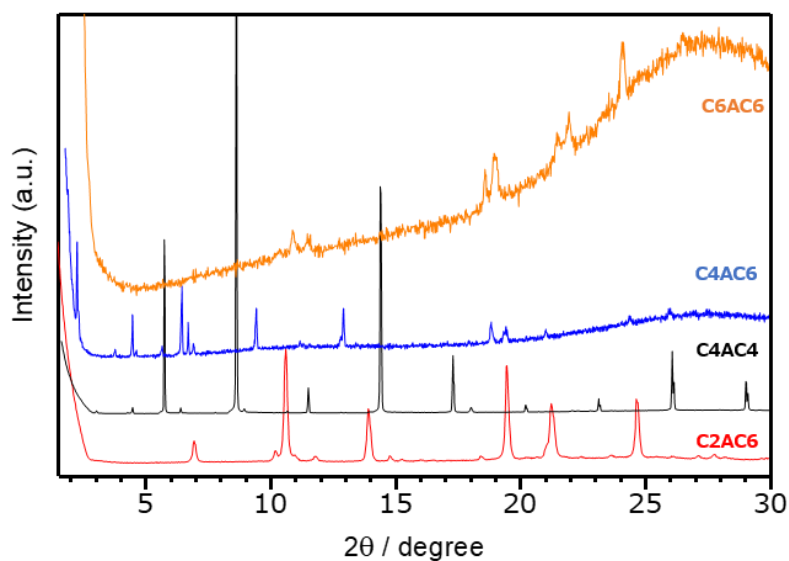


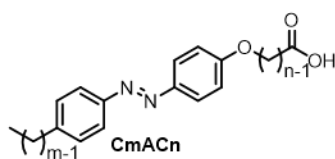
Figure 3.14 XRD patterns of crystals of **C2AC6**, **C4AC4**, **C4AC6**, **C6AC6** recrystallized from a buffered aqueous solution.

Table 3.4 Relationship between side chain lengths and *d*-spacing values calculated from XRD results for single component of **CmACn**.

$m \backslash n^*$	4	6	8
2	—	1.3 nm ($2\theta = 6.97^\circ$)	—
	i) 2.9 nm ($2\theta = 3.06^\circ$)	i) 4.7 nm ($2\theta = 1.91^\circ$)	
	ii) 2.1 nm ($2\theta = 4.30^\circ$)		
4	iii) 2.0 nm ($2\theta = 4.51^\circ$)	ii) 3.9 nm ($2\theta = 2.28^\circ$)	—
	iv) 1.6 nm ($2\theta = 5.62^\circ$)	iii) 1.4 nm ($2\theta = 6.48^\circ$)	
6	—	0.81 nm ($2\theta = 10.9^\circ$)	—

Polymorphisms are indicated by Roman numerals.

*m and n indicate the number of carbon chains of the following structural formula.



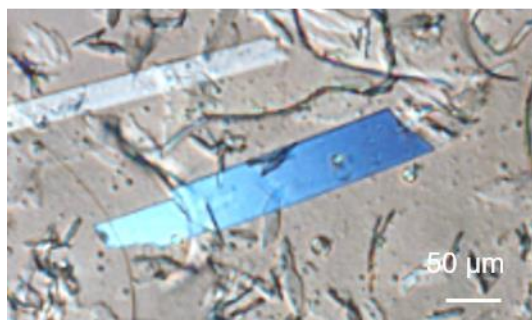
3.3.3.2 アゾベンゼン誘導体-脂肪酸の混合結晶

続いて、各種アゾベンゼン誘導体と種々の長鎖脂肪酸を混合して調製した集合体の振動発現の有無を調査した。アゾベンゼン誘導体と長鎖脂肪酸を 4:6 のモル比で混合し、緩衝水溶液中で試料を調製した。ただし、100℃までの加熱は行っていない。長鎖脂肪酸はオレイン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸を用いた (Fig. 3.1)。アゾベンゼン誘導体として **C4AC6** を用いた場合の結果は、2 章および次節 (3.3.3.3 節) に記した。振動発現の有無は顕微鏡観察により確認した。**C6AC6** については、オレイン酸・ステアリン酸の 2 種を混合した 3 成分結晶の振動発現も調査した。調製は **C6AC6**、オレイン酸、ステアリン酸を 4:3:3 のモル比で混合して行った。結果を Table 3.5 と Fig. 3.15–3.19 に示す。これらのうち、**C4AC4** とオレイン酸、および **C4AC4** とパルミトレイン酸の混合結晶については、比較的多形の少ない結晶が形成された。このうち、振動が観察された **C4AC4** とパルミトレイン酸 (仕込み比 3:7) の混合結晶について、HPLC で組成を分析し、**C4AC4** とパルミトレイン酸のモル比が 170:1 と求まった。

Table 3.5 Molecular structure dependence of self-oscillation.

Azobenzene derivative	fatty acid	formation of crystal	mechanical oscillation
C4AC4	oleic acid	formed	not observed
C4AC4	elaidic acid	formed	not observed
C4AC4	palmitoleic acid	formed	observed
C4AC4	stearic acid	formed	not observed
C4AC4	palmitic acid	formed	observed
C2AC6	oleic acid	formed	not observed
C2AC6	elaidic acid	formed	not observed
C2AC6	palmitoleic acid	formed	not observed
C2AC6	stearic acid	formed	not observed
C2AC6	palmitic acid	formed	not observed
C6AC6	oleic acid	formed	not observed
C6AC6	elaidic acid	formed	not observed
C6AC6	palmitoleic acid	formed	not observed
C6AC6	stearic acid	formed	not observed
C6AC6	palmitic acid	formed	not observed
C6AC6	oleic acid, stearic acid	formed	observed
C2AC8	oleic acid	not formed	not observed
C2AC8	elaidic acid	formed	not observed
C2AC8	palmitoleic acid	formed	not observed
C2AC8	stearic acid	formed	not observed
C2AC8	palmitic acid	formed	not observed
C4AC8	oleic acid	not formed	not observed
C4AC8	elaidic acid	formed	not observed
C4AC8	palmitoleic acid	formed	not observed
C4AC8	stearic acid	formed	not observed
C4AC8	palmitic acid	formed	not observed

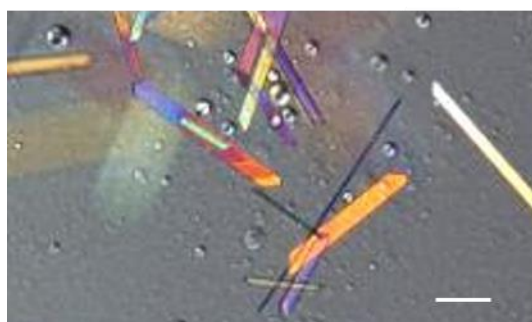
C4AC4 + elaidic acid



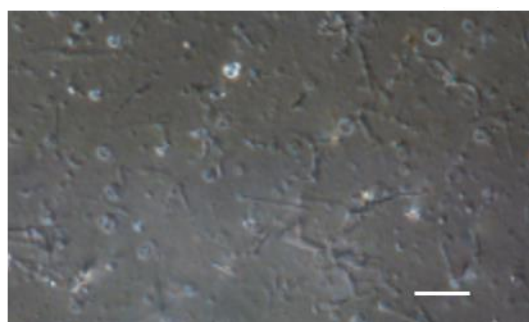
C4AC4 + oleic acid



C4AC4 + palmitoleic acid



C4AC4 + stearic acid



C4AC4 + palmitic acid

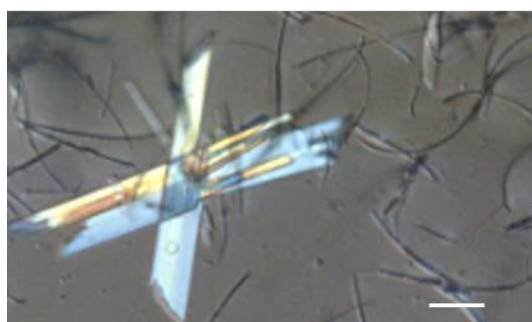
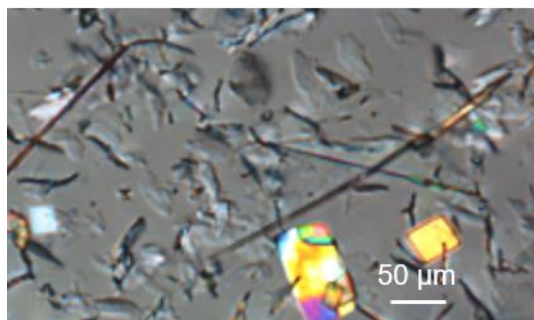


Figure 3.15 Micrographs of crystals composed of **C4AC4** and various fatty acids

(bar = 50 μm).

C2AC6 + elaidic acid



C2AC6 + oleic acid



C2AC6 + palmitoleic acid



C2AC6 + stearic acid



C2AC6 + palmitic acid

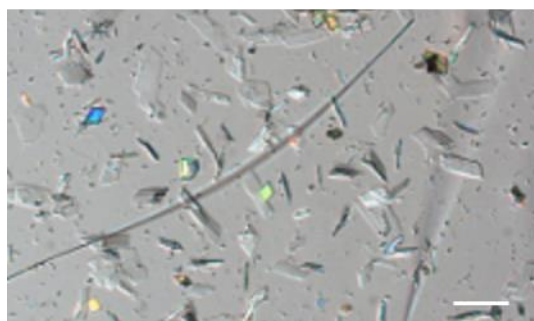


Figure 3.16 Micrographs of crystals composed of **C2AC6** and various fatty acids
(bar = 50 μm).

C2AC8 + elaidic acid



C2AC8 + palmitoleic acid



C2AC8 + stearic acid



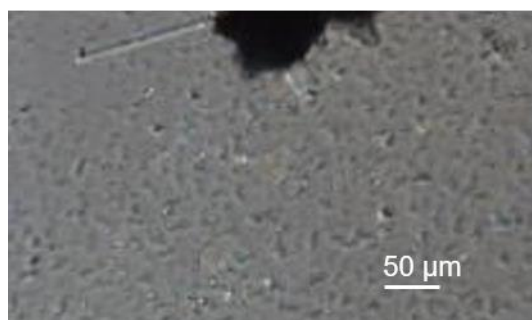
C2AC8 + palmitic acid



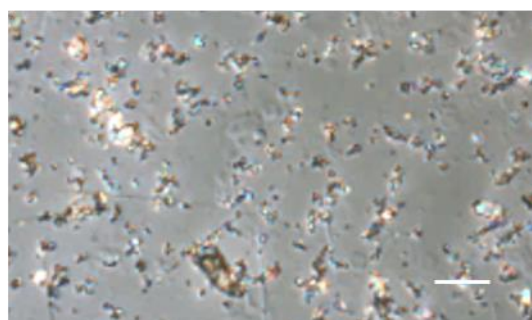
Figure 3.17 Micrographs of crystals composed of **C2AC8** and various fatty acids

(bar = 50 μm).

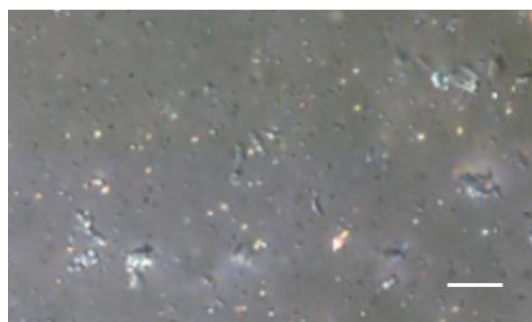
C4AC8 + elaidic acid



C4AC8 + palmitoleic acid



C4AC8 + palmitic acid



C4AC8 + stearic acid

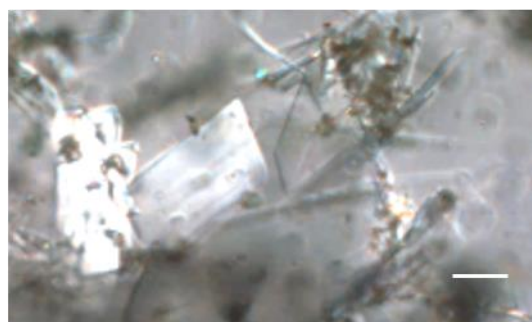
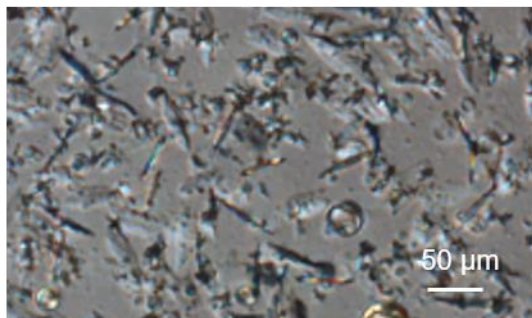
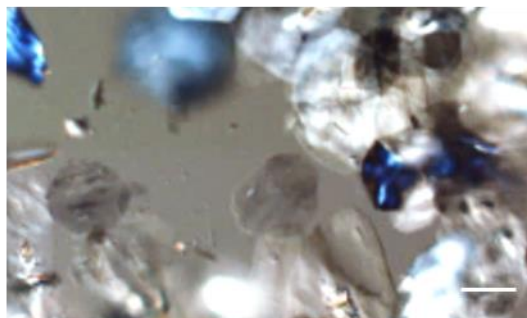


Figure 3.18 Micrographs of crystals composed of **C4AC8** and various fatty acids
(bar = 50 μm).

C6AC6 + elaidic acid



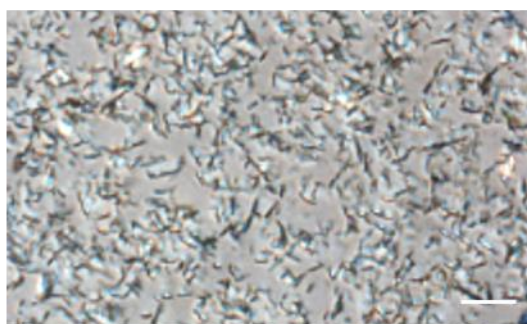
C6AC6 + oleic acid



C6AC6 + palmitoleic acid



C6AC6 + stearic acid



C6AC6 + palmitic acid



Figure 3.19 Micrographs of crystals composed of **C6AC6** and various fatty acids (bar = 50 μm).

C4AC4を含む系では、5種いずれの脂肪酸を用いた場合でも結晶が観察された (Fig. 3.15)。これらのうち、パルミトレイン酸との混合結晶およびパルミチン酸との混合結晶において振動が観察された。パルミトレイン酸と混合した場合には、アスペクト比が高く、長辺がサブミリメートルの細長い薄板状結晶が形成され、青色光を照射すると、外縁部が波打つような振動と、細長い結晶が湾曲する振動が観察された (Fig. 3.20)。一方で、波長 365 nm の紫外光を照射した場合には結晶が崩壊した。パルミチン酸と混合した場合は、長辺が数 100 μm の細長い板状結晶が形成され、青色光照射により結晶が波打つ振動が観察された。

動画解析により、**C4AC4**-パルミトレイン酸混合結晶の振動の特徴を調査した。振動運動の動画は 500 fps の分解能で録画した。波長 435 nm および波長 470 nm の光照射下での振動の時間プロファイルを Fig. 3.21 に示す。**C4AC4**-パルミトレイン酸混合結晶の振動の周期は不規則であった。振動運動は相対的にゆっくりと形状変化する過程と、数ミリ秒スケールで急速に形状変化する過程を有していた。また振幅は光照射時間の経過によって変化した。さらに振動の周期は、照射光波長に依存した (Fig. 3.21b)。

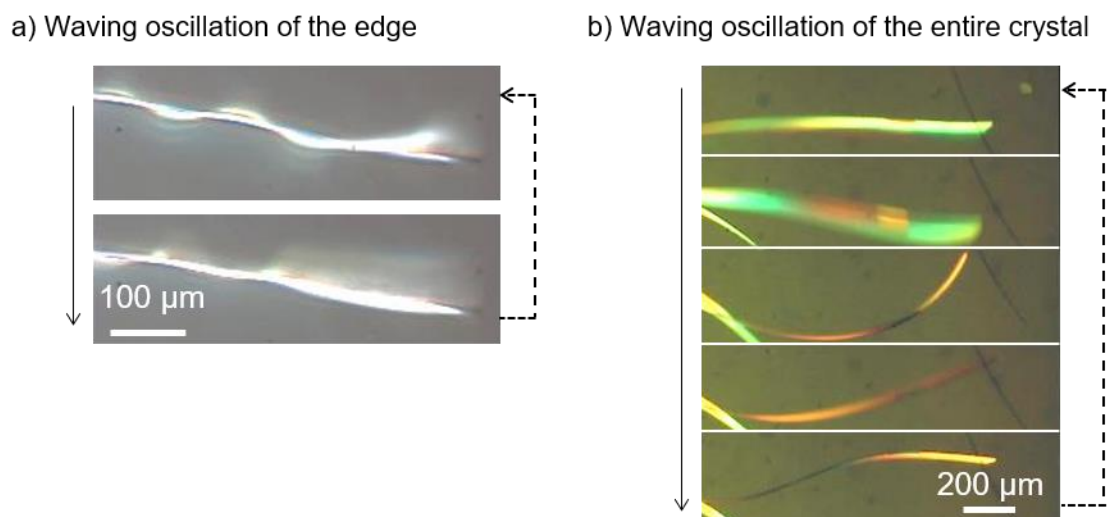


Figure 3.20 Sequential micrographs of self-oscillation of crystals composed of **C4AC4** and palmitoleic acid under blue-light irradiation.

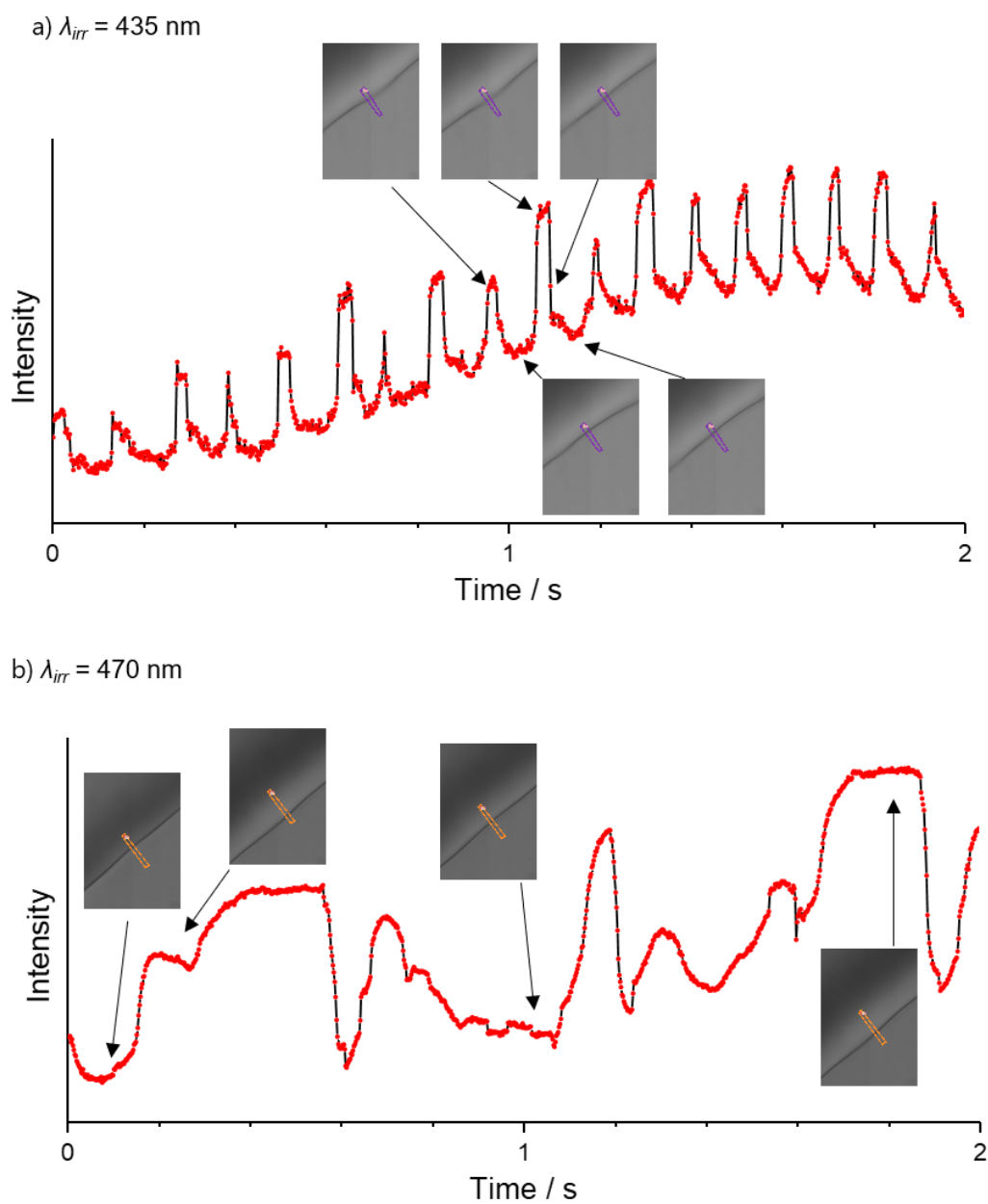


Figure 3.21 Time profile of mechanical oscillation of a crystal composed of **C4AC4** and palmitoleic acid a) under 435-nm light and b) under 470-nm light.

C2AC6を含む系でも、5種いずれの脂肪酸を用いた場合でも結晶が観察された (Fig. 3.16)。しかし、脂肪酸を含まないときに振動が観察されたものの、脂肪酸を混合して調製した場合には、いずれの結晶においても振動は観察されなかった。

C2AC8 を用いた場合では、オレイン酸を用いたときには結晶が形成されず、ベシクルになった。一方、この他の脂肪酸と混合した場合には結晶が観察された (Fig. 3.17)。これらの結晶に青色光照射を行ったところ、振動は観察されなかった。

C4AC8 を用いた場合では、オレイン酸を用いたときには結晶が形成されず、ベシクルを形成した。一方、この他の脂肪酸を混合した場合には結晶が観察された (Fig. 3.18)。いずれの結晶においても、振動は観察されなかった。

C6AC6 を用いた場合には、5 種の脂肪酸を用いた 2 成分系の場合と、オレイン酸・ステアリン酸を混合した 3 成分系の場合のすべてで、結晶が観察された (Fig. 3.19)。オレイン酸またはパルミトレイン酸を用いた 2 成分系と、オレイン酸・ステアリン酸の 2 種を共に混合した 3 成分系の場合には、直径 50 μm 程、厚さ 1 μm 程の角張った板状結晶が形成された。形状はアスペクト比が低い六角板であった。これらの結晶に青色光照射を続けると誘導時間を経た後、突如、数ミリ秒の時間スパンで屈曲する動きが観察された (Fig. 3.22)。さらに、オレイン酸・ステアリン酸の 3 成分混合結晶のうち、相対的に薄い結晶において、曲がる動きと元の形状に戻る動きを繰り返す振動運動が観測された (Fig. 3.23)。その他の脂肪酸を用いた場合には振動は観察されなかった。

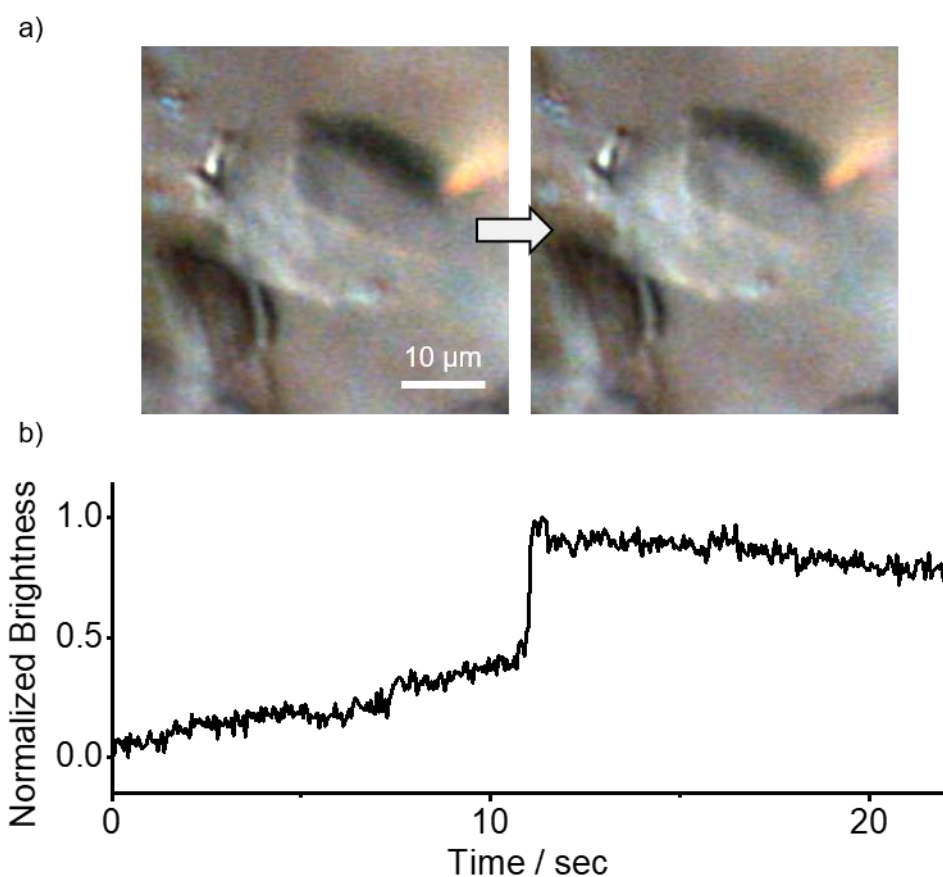


Figure 3.22 (a) Morphological transition of a crystal composed of **C6AC6** and oleic acid, under blue-light irradiation ($\lambda_{\text{irr}} = 435 \text{ nm}$). (b) Time profile of the transition, drawn using brightness of the figures as indicator.

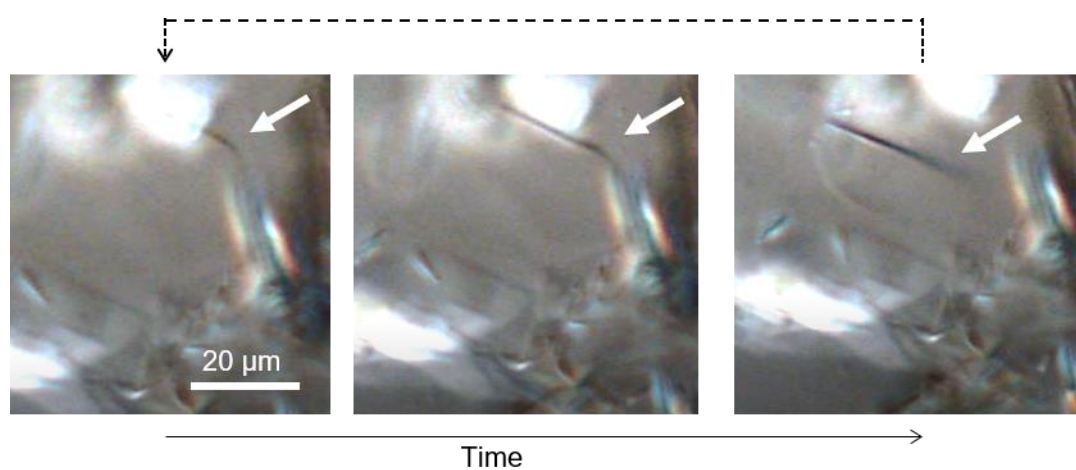


Figure 3.23 Sequential micrographs for oscillation of a crystal composed of **C6AC6**, oleic acid and stearic acid under the irradiation of 435-nm light.

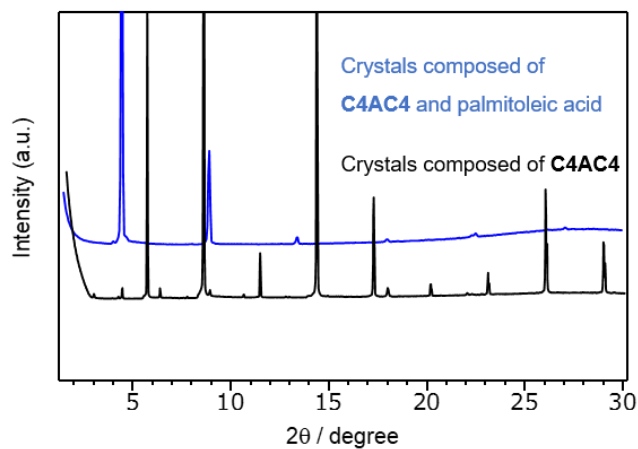
振動運動を発現した **C4AC4**-パルミトレイン酸混合結晶および、**C2AC6**-オレイン酸混合結晶、**C6AC6**-オレイン酸混合結晶の X 線回折測定の結果をそれぞれのアゾベンゼン誘導体単一成分の結晶と比較して Fig. 3.24 と Table 3.6 に示す。

C4AC4-パルミトレイン酸混合結晶（組成比: 170:1）では、小角領域に弱いピークが $2\theta = 4.05^\circ$ 、強いピークが $2\theta = 4.5^\circ$ に観測された。**C4AC4** のみの結晶での X 線回折結果でも、 $2\theta = 4.5^\circ$ のピークは弱いながらも観測されており、同形の結晶が微量ながら形成していた可能性がある。**C4AC4**-パルミトレイン酸結晶については、分散液と共にガラスキャピラリーに入れた試料を用いて、小角 X 線回折装置での計測も行った。暗所での計測では $2\theta = 2.91^\circ$ と 4.46° にピークが観測された (Fig. 3.25a)。一方、波長 435 nm の青色光照射下での計測では $2\theta = 2.91^\circ$ のピークが相対的に小さくなったものの、光照射前と同じく、 2.91° と 4.46° にピークが観測された (Fig. 3.25b)。青色光照射下において形成されると思われる新たな結晶相に由来するピークは観測されなかった。

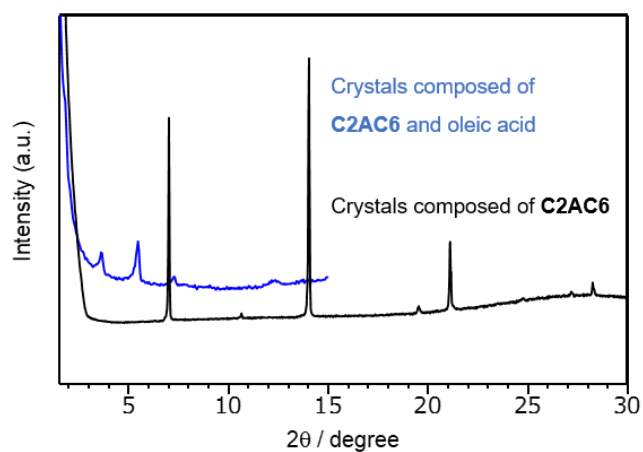
C2AC6-オレイン酸混合結晶では、 $2\theta = 1.85^\circ$ 、 3.65° 、 5.5° 、 7.3° 、 12.4° に回折ピークが観測された。振動運動を発現した **C2AC6** のみの結晶では、最も小角の回折ピークは $2\theta = 7.05^\circ$ であり、**C2AC6**-オレイン酸混合結晶と **C2AC6** のみの結晶は、その集積構造が異なっていた。

C6AC6-オレイン酸混合結晶では、 $2\theta = 2.1^\circ$ 、 3.8° 、 9.1° に回折ピークが観測された。**C6AC6** のみの結晶では、最も小角の回折ピークは $2\theta = 10.9^\circ$ であり、**C6AC6**-オレイン酸混合結晶は **C6AC6** のみの結晶と集積状態が異なる。**C6AC6**-オレイン酸混合結晶で観測された $2\theta = 2.1^\circ$ の回折角は自励振動を発現した **C4AC6**-オレイン酸混合結晶の 1 次ピークとほぼ一致し、また $2\theta = 9.1^\circ$ の回折角は同じく 5 次のピークの回折角 (9.75°) と近かった。

a) **C4AC4**



b) **C2AC6**



c) **C6AC6**

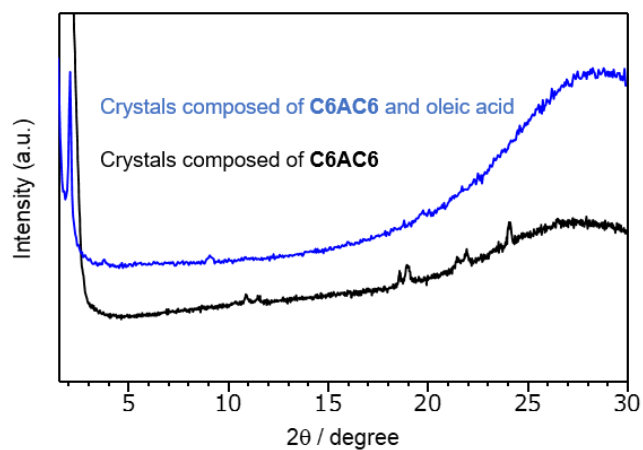


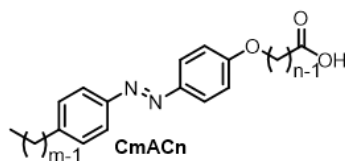
Figure 3.24 XRD patterns of crystals recrystallized from a buffered aqueous solution. (a) **C4AC4** (black) and its mixture with palmitoleic acid (blue), (b) **C2AC6** (black) and its mixture with oleic acid (blue), (c) **C6AC6** (black) and its mixture with palmitoleic acid (blue).

Table 3.6 Relationship between *d*-spacing of the crystals composed of azobenzene derivatives and palmitoleic acid (red) or oleic acid (blue) and side chain length obtained from XRD.

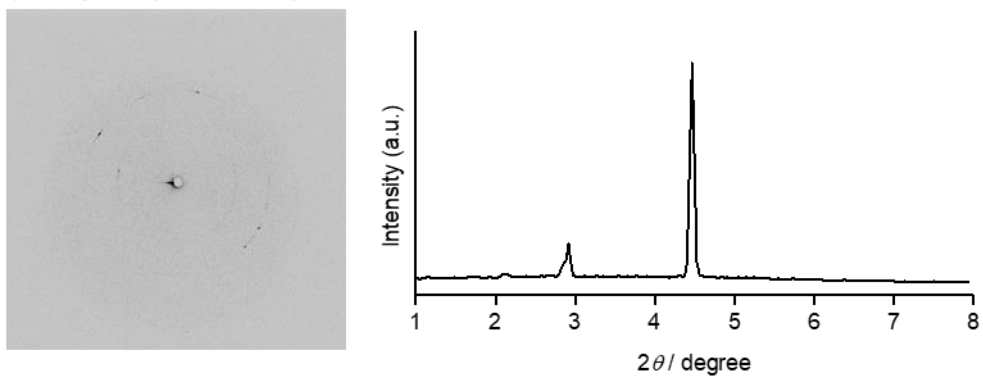
$m \backslash n^*$	4	6	8
2	—	4.8 nm ($2\theta = 1.85^\circ$)	—
4	i) 2.1 nm ($2\theta = 4.05^\circ$) ii) 2.0 nm ($2\theta = 4.50^\circ$)	4.7 nm ($2\theta = 2.10^\circ$)	—
6	—	4.7 nm ($2\theta = 2.10^\circ$)	—

Polymorphisms are indicated by Roman numerals.

*m and n indicate the number of carbon chains of the following structural formula.



a) as synth. (in the dark)



b) under 435-nm light irradiation

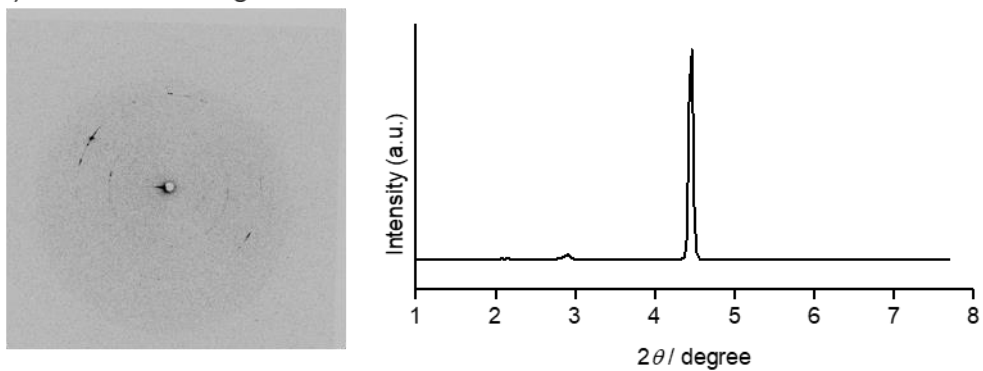


Figure 3.25 In-situ SAXRD fringe images and profiles of mixed crystal of **C4AC4** and palmitoleic acid a) measured in the dark and b) under 435-nm light irradiation.

3.3.3.3 C4AC6-オレイン酸-ステアリン酸の3成分混合結晶

C4AC6 とオレイン酸にステアリン酸を加えた3成分混合結晶の集積構造と振動の特徴を調査した。C4AC6 とオレイン酸、ステアリン酸を4:3:3のモル比で混合し、緩衝水溶液中で結晶を調製した。ただし、100℃までの加熱は行っていない。得られた結晶の組成はHPLCによる分析から、C4AC6 が56%、オレイン酸が18%、ステアリン酸が26%であった(Fig. 3.26 および Table 3.7)。得られた結晶のX線回折パターンをFig. 3.27に示す。小角側にC4AC6-オレイン酸の2成分混合系よりも、やや小角側にブロードなピークが3つ観測され、1次、3次、5次のピークと帰属された。またC4AC6-オレイン酸-ステアリン酸の3成分混合結晶中では455 nmの青色光照射後の光異性化率は *trans* 体が97.3%、*cis* 体が2.7%であった(Fig. 3.28)。

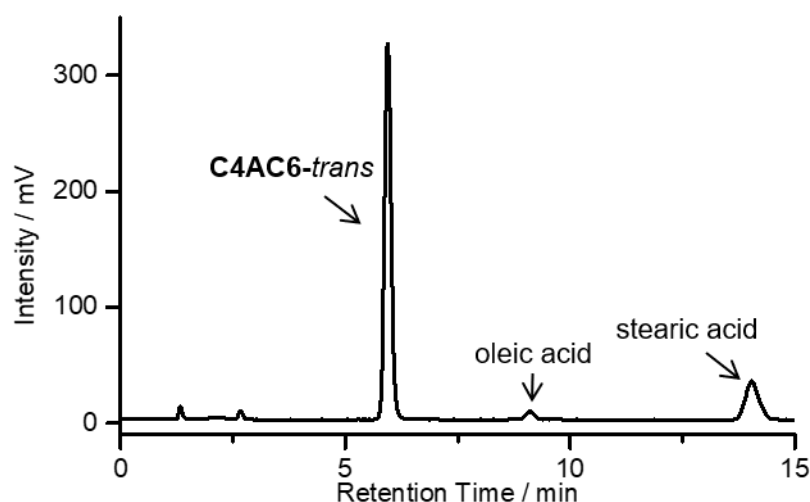


Figure 3.26 HPLC chart of crystal composed of **C4AC6** and oleic acid recorded using ELS detector. An octadecylsilane column was used. The eluent was a 9:1 mixed solution of methanol and 0.05% TFA aqueous solution.

Table 3.7 Component of crystal composed of **C4AC6** and oleic acid.

	stearic acid	oleic acid	C4AC6
preparation molar ratios	30 %	30 %	40 %
actual component molar ratios	26 %	18 %	56 %

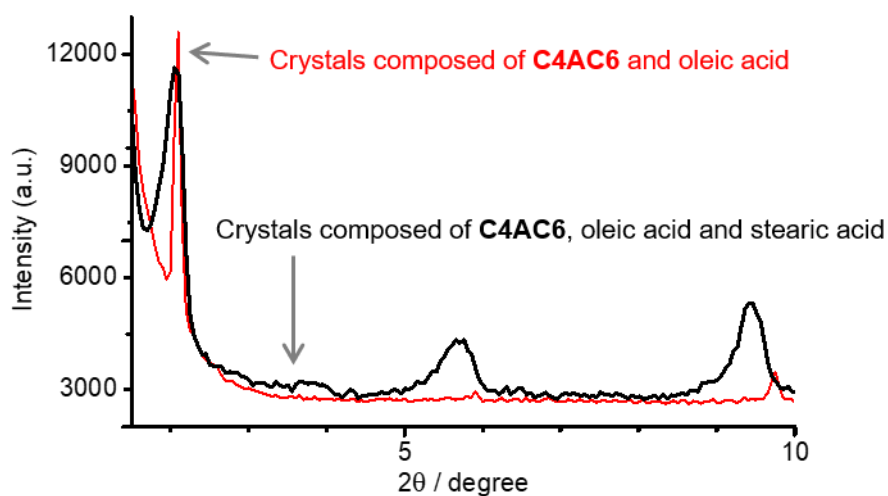


Figure 3.27 XRD patterns of crystals composed of **C4AC6**, oleic acid and stearic acid (black), and composed of **C4AC6** and oleic acid (red).

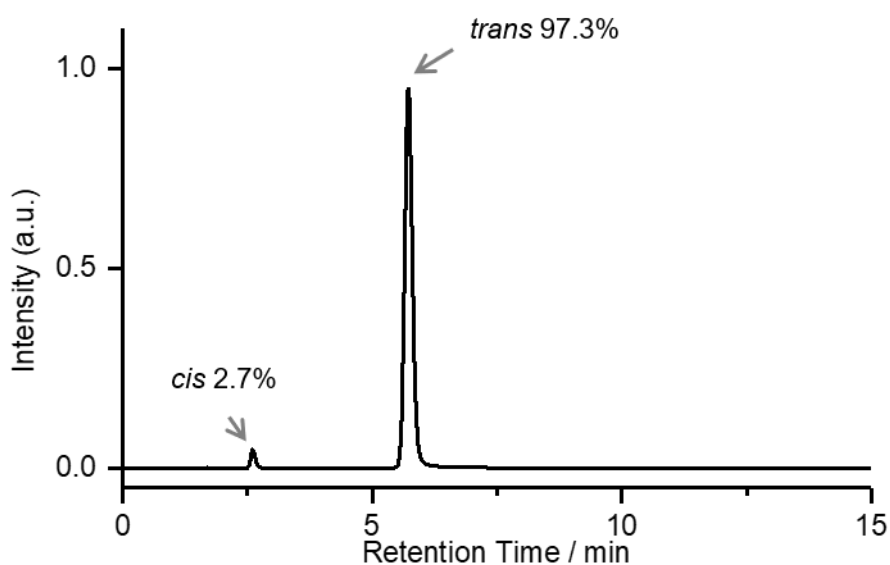


Figure 3.28 Chromatograph of crystal composed of **C4AC6**, and oleic acid and stearic acid under 455-nm LED light irradiation. HPLC chart were recorded using UV detector (monitored at 306 nm, an isosbestic point of **C4AC6-trans** and *cis*). An octadecylsilane column was used. The eluent was a 9:1 mixed solution of methanol and 0.05% TFA aqueous solution.

得られた結晶は数 10 μm の板状や、螺旋状に巻いたリボン状の構造であった。板状結晶に青色光照射すると屈伸型の振動を発現した。リボン状結晶に青色光を照射すると結晶の形状に依存した多段階の振動が観察された (Fig. 3.29)。

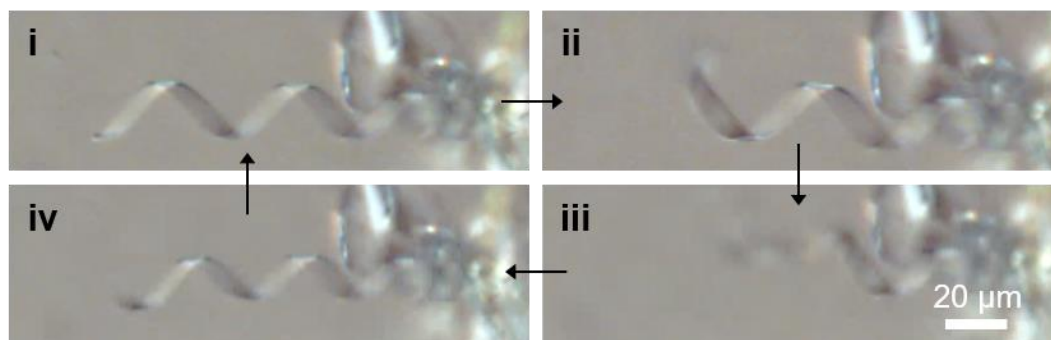


Figure 3.29 A cycle of self-oscillation of a three-component crystal composed of **C4AC6**, oleic acid and stearic acid, under blue-light irradiation.

屈伸型振動を発現した板状結晶について運動の動画解析を行った。波長 435 nm、光量 32 mW/cm^2 の光照射により得られた振動のプロファイルを Fig. 3.30a に示す。この振動は矩形波を描き、振動数は 80 Hz であった。この高周波で振動する特徴は複数の結晶で観測された。例えば Fig. 3.30b に示した振動運動は 35 Hz であった。これらの振動数は同様の大きさ・同様の照射光量下の **C4AC6**-オレイン酸混合結晶 (第 2 章) の振動数と比較して、約 10 倍大きい。

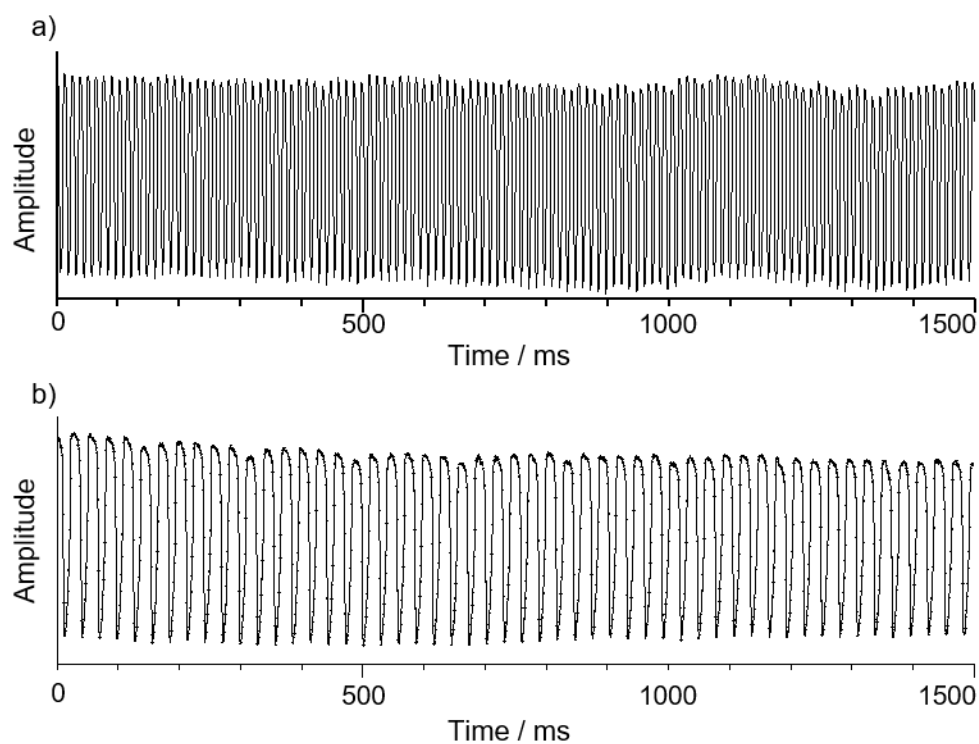


Figure 3.30 Time profiles of the oscillation of plate shape crystals composed of **C4AC6**, oleic acid and stearic acid. (a) Profile of a crystal which showed 80-Hz bending-unbending oscillation. (b) Profile of a crystal which showed 35-Hz bending-unbending oscillation.

3.3 考察

3.3.1 自励振動する結晶形成における脂肪酸の効果

自励振動運動は脂肪酸を混合しない条件で調製した **C4AC6** の結晶においても観測された。すなわち、振動の実現において脂肪酸自体は必須ではない。一方、**C4AC6** のみでの再結晶時には、液温を 100℃程度まで上昇させる必要があること、および振動を示さない多形の結晶が多く生じることから、脂肪酸は結晶形成時にその何らかの役割を果たしていると考えられる。混合結晶を作るという役割の他に、アゾベンゼン誘導体の単分散化や結晶成長への影響などである。同様に、その他のアゾベンゼン誘導体を用いたときも脂肪酸の有無は結晶の形成に影響を与えていると考えられる。

さらに **C4AC4** では、炭素数 16 であるパルミトレイン酸、パルミチン酸の混合条件でのみ振動する結晶が形成され、**C4AC4** より鎖長の長い **C6AC6** では、炭素数が 18 のオレイン酸・ステアリン酸を混合した場合に振動する結晶が形成されたことから、脂肪酸とアゾベンゼン誘導体の相対的な長さの関係が、振動する結晶の形成を左右するパラメータにもなっていることがわかる。

3.3.2 振動の形態と集積構造の分類

脂肪酸の必要・不要の差はあるものの、**C4AC6**、**C4AC4**、**C2AC6**、**C6AC6** を用いた結晶で振動を発現することがわかった。これらの振動を発現する結晶は X 線回折データに基づいて、結晶の長周期 (d) が 4.7 nm 程度のものと、その半分以下のものの 2 つの集団に分けられる (Table 3.8)。前者を Class I、後者を Class II と名付ける。Class I に分類される結晶は、**C4AC6** 結晶、**C4AC6**-オレイン酸混合結晶、**C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶、**C6AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶である。Class II に分類される結晶は、**C2AC6** 結晶、**C4AC4**-パルミトレイン酸混合結晶、**C4AC4**-パルミチン酸混合結晶である。

Table 3.8 Classification of the crystals which show self-oscillation behaviors.

	Class I	Class II
Components	C4AC6 C4AC6-oleic-acid C4AC6-oleic acid-stearic acid C6AC6-oleic acid-stearic acid	C2AC6 C4AC4-palmitoleic acid C4AC4-palmitic acid
<i>d</i> -spacing	around 4.7 nm	less than half of that of Class I
Type of oscillation	Bending-unbending motion	Waving motion

3.3.2.1 Class I の特徴

Class I の一つである **C4AC6** 単一成分結晶 (**C4AC6-SC II**) の空間群は *P1* であり、独立な 6 つの **C4AC6** が存在した (Fig. 3.6)。このことは、この結晶が複雑な集積構造を持つことを示す。この **C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC II**) では、エタノールから再結晶した **C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC I**) と比べ、分子の原子変位が大きく、特に分子の疎水性部分が集積した層の原子変位因子は著しく大きかった (Fig. 3.5)。一方、親水性部位の多い領域では、カルボキシ基同士の水素結合やカルボキシ基とエーテル基の近接などが見られ、疎水性の部分よりも原子変位因子は小さかった。原子変位因子が大きい疎水性部分に、独立な 6 分子のうち 2 分子のアゾベンゼン部位と、オールトランス配座のブチル基が存在した。アゾベンゼンの光異性化は分子の周辺の動きやすさや隙間に影響され、固い結晶中では *trans* 体から *cis* 体への光異性化が進行しないことが報告されている。実際、室温でも原子変位因子が小さいエタノールから再結晶した **C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC I**) は青色光を照射しても、振動を発現しなかった。緩衝水溶液から再結晶した **C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC II**) が青色光照射により室温近くで振動を実現できたことは、結晶構造中に柔らかい部分を持つためと推測される。原子変位因子の大きい疎水性基が集積した部分が、この結晶内での光異性化の反応場になっていると推

察される。

高温の緩衝水溶液から再結晶した **C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC II**) と **C4AC6**-オレイン酸混合結晶、**C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶は *d-spacing* がいずれも 4.7 nm と類似していた。さらに **C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC II**) の単結晶 X 線回折結果から計算される粉末 X 線回折の高次回折ピークのパターンは、1 次、2 次、3 次、5 次のピークが強く、**C4AC6**-オレイン酸混合結晶および **C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶で計測された高次の X 線回折パターンとよく一致していた。これら 3 種類の結晶は、いずれも青色光照射下で類似した段階型の規則的振動を示した。これらのことから、**C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC II**) の振動と **C4AC6**-オレイン酸混合結晶、**C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶は互いに類似した構造と機構に基づいて振動運動を発現していると考えられる。

分子の構造変化により結晶が変形する現象において、結晶の変形様式と結晶外形が密接に関係することが報告されている。^{45, 50, 51} Class I の結晶の振動様式はいずれも段階的であり、巨視的には 2 種類に分類された。平面的な外形をもつ板状結晶では屈曲と伸展を繰り返す運動 (屈伸型) を示し、より複雑な外形、例えば螺旋を巻いたリボン状結晶はより多くの段階を持つ運動 (多段階型) を示した。Class I の結晶の振動現象においても、外形の違いが、屈伸型と多段階型の異なる振動様式を示した要因と考えられる。このことは、自励振動により結晶が動く方向を制御するためには、分子構造および集積構造の制御のみでなく、結晶外形の制御という分子レベルからマクロに渡る階層構造の設計・制御が必要であることを示している。

Fig. 3.28 に示したように、**C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶は **C4AC6**-オレイン酸混合結晶より約 10 倍大きな振動数で高速振動を発現した。**C4AC6**-オレイン酸混合結晶と比べ、**C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶の X 線回折パターンでは回折ピークが現れる角度は類似しているものの、回折ピークの幅が著しくブロードになっていた。これは結晶中にステアリン酸が含まれることにより、分子の配列が乱れていることを示すと思わ

れる。この結晶では平均的な分子間距離が長くなることにより、アゾベンゼン誘導体の光異性化が起こりやすくなると予想される。さらに **C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶中では青色光照射後の **C4AC6** の *cis* 体の割合は 2.7%であり、**C4AC6**-オレイン酸混合結晶中での値 3.5%と比べ、小さかった。この結果から **C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶が相転移するために必要な *cis* 体の割合の閾値が小さくなっているとも予想可能である。この2つの要素が高速振動を可能にしたのではないかと推察される。Class I の結晶では、脂肪酸の混合により振動の速さや 1 周期内の多段階性などの特徴を制御できる可能性が示された。

3.3.2.2 Class II の特徴

Class II の結晶は、比較的短いアルキル鎖を持つアゾベンゼン誘導体を用いたときに形成された。また Class II の単結晶構造解析は達成していなものの、Class II の長周期 (d) は Class I の半分以下の大きさであった。**C2AC6**、**C4AC4** の分子長は 2 nm 程度であること、カルボン酸が二量体を形成していることを考えると、長周期方向に対して、分子は大きく傾いて配列していると考えられる。これは結晶の c 軸方向（長周期方向）にほぼ平行に分子が配列している Class I との顕著な構造の違いである。

Class II は波打ち型の振動運動を示し、Class I の段階型（矩形波型）の振動と様式が異なった。ただし、また Fig. 3.21a に示したように、Class II の一つである **C4AC4**-パルミトレイン酸混合結晶の振動の時間プロファイルが、振幅および周期が一定ではないものの、相対的にゆっくりと形状変化する過程と、数ミリ秒スケールで急速に形状変化する過程を有したという点において、Class I である **C4AC6**-オレイン酸混合結晶の振動の時間プロファイルと類似している。このことから Class II の波打つ運動も、結晶の部分部分では「構造相転移」と「光異性化反応の切り替わり」の連動によって振動が発現していると思われる。この結晶の部分部分での振動が重なることで波打ち型の運動モードとなって観察されたのではないだ

ろうか。一方で Fig. 3.25b に示した **C4AC4**-パルトレイン酸混合結晶の光照射下での SAXRD 測定で、相転移に伴う新たな結晶相の回折ピークが確認されなかったことから、結晶の構造相転移が起きていない可能性も残る。この場合、相転移とは異なる非線形現象、例えば分子レベルでのアロステリック効果が光異性化反応効率に影響をもたらしているかもしれない。前者の仮説である部分毎での構造相転移が起き、それが全体で重なっていることを明確にするためには、1 個の結晶のマイクロなエリアについて、マイクロビーム X 線によるタイムラプス X 線回折実験を光照射で行うことが求められる。一方、後者の仮説については現在の超分子研究の研究技術で追求することは困難なのではないだろうか。

3.4 結論

本章では、以下に述べるように振動する結晶形成における構成分子の効果を明らかにした。まず振動現象は、2章で報告した **C4AC6**-オレイン酸混合結晶のみで発現するのではなく、**C4AC6** の単一成分結晶においても振動することを明らかにした。また **C2AC6**、**C4AC4**、**C6AC6** を用いた結晶での振動を実現し、側鎖の長さが異なるアゾベンゼン誘導体を用いても自励振動する結晶を構築できることを示した。脂肪酸は、1) 混合結晶の形成と、2) 基質の可溶化または結晶成長へ影響を与える役割を担うと推定した。

さらに自励振動する結晶を、粉末 X 線回折から得られる結晶の長周期 (d) が長く約 4.7 nm の結晶を Class I、2.0 nm 以下と短い結晶を Class II と本論文では分類した。Class I の結晶では矩形波的な段階型、Class II ではより滑らかな波打ち型の振動モードが観測され、結晶の長周期の大きさと振動の仕方に相関があることを見出した。

Class I には **C4AC6** または **C6AC6** を含む結晶が含まれた。**C4AC6** の脂肪酸を含まない結晶 (**C4AC6**-SC II) については、単結晶 X 線構造解析に成功した。得られた結晶構造は原子変位因子が小さく固いと思われる層と、原子変位因子が大きく極めて柔らかいと思われる層が交互に繰り返した特徴的な構造であった。この柔らかい層が光異性化反応の進行する反応場となっていると推察される。またこの柔らかいと考えられる層には、**C4AC6** 分子の疎水性部位が多く集まっていた。柔らかい層と固い層が規則的に集積した結晶であることが、自励振動を発現する大きな要因と考えられる。

これらの結晶形成に重要な分子構造の特徴の一つを明らかにしたものの、アルキル鎖長が僅かに変化すると振動する結晶が形成しなかった結果や、全く同じ分子構造であっても振動しない多形結晶が形成した結果から、振動する結晶の形成は分子構造や環境にとっても敏感であり、その分子設計だけでなく、集積構造の設計と制御ができるようになる必要がある。

また振動する **C4AC6** 結晶 (**C4AC6**-SC II) の単結晶 X 線回折結果から計算される粉末 X

線回折の高次回折ピークのパターンと、振動する **C4AC6**-オレイン酸混合結晶や **C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶で観測された高次の X 線回折パターンがよく一致していたこと、およびこれら 3 種の結晶が類似した矩形波的な段階型の振動を示したことから、**C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC II**) の振動と **C4AC6**-オレイン酸混合結晶、**C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶は互いに類似した機構に基づいて振動運動すると推定した。また Class I の段階型の振動は、結晶の外形に依存して屈伸するように見える運動やより複雑な多段階型の運動を発現したことから、自励振動により結晶が動く方向を制御するためには、分子構造・集積構造の設計や制御だけでなく、結晶の外形の調整も必要であると思われる。

Class II には **C2AC6** または **C4AC4** を含む結晶が含まれた。これらの結晶は Class I の結晶と比べて、顕著な構造の違いを有することを見出した。Class II の結晶は、短いアルキル鎖を有した比較的短いアゾベンゼン誘導体から形成されている。さらに結晶の長周期方向に対して分子が大きく傾いて集積していると考えられる。Class II は波打ち型の振動運動を示し、Class I の段階型（矩形波型）の振動と様式が異なった。Class II では、アルキル鎖の長さを短くする分子構造の設計、および、結晶の長周期方向からの分子の傾き度合の設計が、Class I とは異なる巨視的な運動モードを実現したと考えている。

本研究では Class I の振動現象の詳細を明らかにすることを達成し、さらには Class I とは構造と振動モードが異なる Class II の振動を実現した。今後は Class II について結晶構造等の議論を深めることで、本研究で行った自励振動の創出が、分子マシンの動きをマクロな力学的仕事に変換する方法論の発展につながるものと期待される。

3.5 実験の部

試薬

オレイン酸ナトリウム（純正化学）、エライジン酸（和光純薬工業）、パルミトレイン酸（NU-CHEK PREK）、ステアリン酸（純正化学）、パルミチン酸（純正化学）、ミリスチン酸（東京化成工業）およびアゾベンゼン誘導体の合成に用いた試薬・有機溶媒は、市販品を精製せず使用した。アゾベンゼン誘導体は2章で合成したもの、および後述の方法で合成したものを、エタノールから再結晶して用いた。

合成

4-ethyl-4'-hydroxyazobenzene (2) の合成

4-ethylaniline (2.04 g, 16.8 mmol)に水 24.5 mL および濃塩酸 5.5 mL を加え、ここに氷浴中で攪拌しながら亜硝酸ナトリウム (1.17 g, 16 mmol) の水溶液 1.8 mL を滴下した。この混合液に、フェノール(1.58 g, 16.8 mmol)、水酸化ナトリウム(0.678 g, 16.8 mmol)、炭酸水素ナトリウム (6.35 g, 75.6 mmol)、を水 (85 mL) に溶解した液をゆっくりと滴下した。数時間攪拌した後、濃塩酸 21 mL で中和し、生じた沈殿を減圧濾過し、水で洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させ、粗生成物として茶色固体 3.35 g (収率 88%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 1.28 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 2.73 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 5.06 (s, 1H), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

6-*n*-hexyl-4'-hydroxyazobenzene (3) の合成

4-*n*-hexylaniline (0.355 g, 2.0 mmol)に水 6.25 mL および濃塩酸 0.75 mL を加え、ここに氷浴中で攪拌しながら亜硝酸ナトリウム (0.14 g, 20 mmol) の水溶液 0.21 mL を滴下した。この混合液に、フェノール(0.188 g, 2.0 mmol)、水酸化ナトリウム(0.94 g, 2.0 mmol)、炭酸水素ナ

トリウム (0.765 g, 9.0 mmol) を水 (9 mL) に溶解した液をゆっくりと滴下した。4 時間攪拌した後、濃塩酸 0.25 mL で中和し、生じた沈殿を減圧濾過し、水で洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させ、粗生成物として茶色固体 0.514 g (収率 91%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.21–1.73 (m, 8H), 2.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 5.06 (s, 1H), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

4-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]butanoic acid ethyl ester (C4AC4EE) の合成

1 (1.27 g, 5.0 mmol)、*n*-bromobutanoic acid ethyl ester (1.11 g, 5.5 mmol) および炭酸カリウム(1.38 g, 10 mmol)を、アセトン 15 mL に溶かし、一晚加熱還流を行った。室温まで放冷した後、沈殿物を濾過で取り除き、溶媒を留去した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 3.24 g を得た。ヘキサンから再結晶を行い、赤色結晶の **C4AC4EE** 1.38 g (収率 76%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.27 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.38 (sxt, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.64 (quin, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.15 (quin, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.10 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 4.16 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

4-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]butanoic acid (C4AC4) の合成

C4AC4EE (1.09 g, 3 mmol)、エタノール 20 mL 溶液に、水酸化カリウム(1.87 g, 36 mmol)、水 5 mL 溶液を加え、5 時間加熱還流を行った。室温まで放冷した後、濃塩酸 3 mL、水 3 mL を加え中和し、黄色沈殿を濾過した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾

乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、オレンジ色固体 0.849 g を得た。これをエタノールで再結晶を行い、オレンジ色結晶の **C4AC4** 0.566 g (収率 55%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.38 (sxt, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.64 (quin, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.17 (quin, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.62 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.12 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 10.43 (brs, 1H).

6-[4-(4-ethylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid ethyl ester (**C2AC6EE**) の合成

2 (1.13 g, 5.0 mmol)、*n*-bromohexanoic acid ethyl ester (1.07 g, 5.5 mmol) および炭酸カリウム(1.38 g, 10 mmol)を、アセトン 15 mL に溶かし、一晚加熱還流を行った。室温まで放冷した後、沈殿物を濾過で取り除き、溶媒を留去した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 1.76 g を得た。ヘキサンから再結晶を行い、黄色固体の **C2AC6EE** 1.47 g (収率 80%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.28 (t, $J = 7.9$ Hz, 3H), 1.49–1.91 (m, 8H), 2.35 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.72 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

6-[4-(4-ethylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid (**C2AC6**) の合成

C2AC6EE (1.15 g, 3.0 mmol)、エタノール 20 mL 溶液に、水酸化カリウム(1.87 g, 36 mmol)、水 5 mL 溶液を加え、5 時間加熱還流を行った。室温まで放冷した後、濃塩酸 3 mL、水 3 mL を加え中和し、黄色沈殿を濾過した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 0.984 g を得た。これをエタノールで

再結晶を行い、オレンジ色結晶の **C2AC6** 0.894 g (収率 87%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 1.28 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.49–1.64 (m, 2H), 1.66–1.91 (m, 4H), 2.42 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.72 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 70.57; H, 7.11; N, 8.23. Found: C, 70.53; H, 7.17; N, 8.19.

8-[4-(4-ethylphenylazo)phenoxy]octanoic acid ethyl ester (**C2AC8EE**) の合成

2 (0.792 g, 3.5 mmol)、*n*-bromooctanoic acid ethyl ester (1.034 g, 4.1 mmol) および炭酸カリウム(0.967 g, 7 mmol)を、アセトン 10 mL に溶かし、一晩加熱還流を行った。室温まで放冷した後、沈殿物を濾過で取り除き、溶媒を留去した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 0.972 g を得た。ヘキサンから再結晶を行い、茶色結晶の **C2AC8EE** 0.664 g (収率 48%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.28 (t, $J = 7.9$ Hz, 3H), 1.37–1.87 (m, 10H), 2.31 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.72 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

8-[4-(4-ethylphenylazo)phenoxy]octanoic acid (**C2AC8**) の合成

C2AC8EE (0.595 g, 1.5 mmol)、エタノール 10 mL 溶液に、水酸化カリウム(1.0 g, 18 mmol)、水 2.5 mL 溶液を加え、一晩加熱還流を行った。室温まで放冷した後、濃塩酸 1.5 mL、水 1.5 mL を加え中和し、黄色沈殿を濾過した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 0.447 g を得た。これをエタノールで再結晶を行い、オレンジ色結晶の **C2AC8** 0.187 g (収率 34%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 1.28 (t, $J = 7.9$ Hz, 3H), 1.37–1.87 (m, 10H), 2.31 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.72 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.04 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 71.71; H, 7.66; N, 7.60. Found: C, 71.40; H, 7.71; N, 7.54.

6-[4-(4-*n*-hexylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid ethyl ester (C6AC6EE) の合成

3 (0.506 g, 1.8 mmol)、*n*-bromohexanoic acid ethyl ester (0.478 g, 3.6 mmol) および炭酸カリウム(0.478 g, 3.6 mmol)を、アセトン 9 mL に溶かし、一晩加熱還流を行った。室温まで放冷した後、沈殿物を濾過で取り除き、溶媒を留去した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 0.795 g を得た。ヘキサンから再結晶を行い、オレンジ色鱗片状結晶の **C6AC6EE** 0.555 g (収率 73%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.24–1.90 (m, 18H), 2.37 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.67 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

6-[4-(4-*n*-hexylphenylazo)phenoxy]hexanoic acid (C6AC6) の合成

C6AC6EE (0.488 g, 1.15 mmol)、エタノール 8 mL 溶液に、水酸化カリウム(0.782 g, 13.8 mmol)、水 2 mL 溶液を加え、一晩加熱還流を行った。室温まで放冷した後、濃塩酸 1.5 mL、水 1.5 mL を加え中和し、黄色沈殿を濾過した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物を得た。これをエタノールで再結晶を行い、オレンジ色結晶の **C6AC6** 0.267 g (収率 59%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.16–1.98 (m, 14H), 2.42 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.67 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 72.70; H, 8.13; N, 7.06. Found: C, 72.36; H, 8.14; N, 7.05.

8-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]octanoic acid ethyl ester (C4AC8EE) の合成

1 (0.769 g, 3.0 mmol)、*n*-bromooctanoic acid ethyl ester (0.837 g, 3.3 mmol) および炭酸カリウム(0.829 g, 6.0 mmol)を、アセトン 15 mL に溶かし、一晩加熱還流を行った。室温まで放冷した後、沈殿物を濾過で取り除き、溶媒を留去した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物 2.057 g を得た。ヘキサンから再結晶を行い、オレンジ色鱗片状結晶の **C4AC8EE** 0.932 g (収率 86%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.30–1.96 (m, 16H), 2.31 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

8-[4-(4-*n*-butylphenylazo)phenoxy]octanoic acid (C4AC8) の合成

C4AC8EE (0.848 g, 2.0 mmol)、エタノール 16 mL 溶液に、水酸化カリウム(1.35 g, 24 mmol)、水 3.5 mL 溶液を加え、一晩加熱還流を行った。室温まで放冷した後、濃塩酸 2 mL、水 2 mL を加え中和し、黄色沈殿 0.659 g を濾過した。酢酸エチルを加え、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒留去の後、減圧乾燥を行い、粗生成物を得た。これをエタノールで再結晶を行い、オレンジ色結晶の **C4AC8** 0.575 g (収率 73%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ δ (270 MHz, CDCl_3): 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.18–1.94 (m, 14H), 2.38 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.68 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 72.70; H, 8.13; N, 7.06. Found: C, 72.26; H, 8.13; N, 7.03.

アゾベンゼン誘導体の単一成分結晶の調製方法

アゾベンゼン誘導体 (14.5 μmol) を、20 mL バイアルに入れ、ここにリン酸ナトリウム緩衝液 (5 mL、75 mM) と水酸化ナトリウム水溶液 (0.29 mL、50 mM) を加えた。この混合液に対して 55°C の温度下で 30 分間の超音波照射を行った後、ホットプレートを用いて沸騰するまで加熱した。これを 25°C 恒温下で静置した。緩衝液は、**C4AC6** では pH7.2、**C2AC6** では pH7.7、**C6AC6** では pH7.7、**C4AC4** では pH7.5 のものを使用した。

アゾベンゼン誘導体-脂肪酸の 2 成分混合結晶の調製方法

メタノールと CH_2Cl_2 の 1:1 混合溶媒を用いて、各種アゾベンゼン誘導体 5.0 mg/mL 溶液と各種脂肪酸 5.0 mg/mL 溶液をそれぞれ調製した。このアゾベンゼン誘導体溶液 1 種と脂肪酸溶液 1 種を、3 mL バイアルに注ぎ、アゾベンゼン誘導体 2.9 μmol と直鎖脂肪酸 4.3 μmol の混合溶液を調製し、それを減圧下で乾燥することにより、混合試料を調製した。各種のアゾベンゼン誘導体と脂肪酸を用いることで、合計 25 種の組み合わせについて作製した。ここにリン酸ナトリウム緩衝液 (0.942 mL、75 mM) と水酸化ナトリウム水溶液 (58 μL 、50 mM) を加え、55°C の温度下で 30 分間の超音波照射を行い、分散液を得た。これを 25°C 恒温下で静置した。緩衝液の pH は、**C2AC6** を用いた場合については pH7.5、7.7、7.9 を、その他の試料については pH7.3、7.5、7.7 を使用した。

C4AC4-パルミトレイン酸、**C2AC6**-オレイン酸、**C6AC6**-オレイン酸の混合結晶については X 線回折用試料を以下の手順で調製した。アゾベンゼン誘導体 (14.5 μmol) と脂肪酸 (21.7

μmol) を、固体のまま 20 mL バイアルに入れ、ここにリン酸ナトリウム緩衝液 (5 mL、75 mM) と水酸化ナトリウム水溶液 (0.29 mL、50 mM) を加えた。55°C の温度下で 30 分間の超音波照射を行い、分散液を得た。これを 25°C 恒温下で静置した。緩衝液は、**C4AC4**-パルミトレイン酸では pH7.4、**C2AC6**-オレイン酸では pH8.1、**C6AC6**-オレイン酸では pH7.7 のものを使用した。

アゾベンゼン誘導体-脂肪酸の 3 成分混合結晶の調製方法

C4AC6-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶の調製方法を示す。オレイン酸ナトリウム (3.30 mg、10.8 μmol) とステアリン酸 (3.08 mg、10.8 μmol)、**C4AC6** (5.33 mg、14.5 μmol) を、20 mL バイアルに入れ、ここに pH 7.75 のリン酸ナトリウム緩衝液 (5 mL、75 mM) と水酸化ナトリウム水溶液 (0.29 mL、50 mM) を加えた。55°C の温度下で 30 分間の超音波照射を行い、分散液を得た。これを 25°C 恒温下で静置した。**C6AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶の調製は、上記の調製方法でアゾベンゼン誘導体を **C6AC6** に変え、緩衝液の pH は 7.7 のものを用いて調製した。

顕微鏡観察と動画解析

観察は、上記の方法で作製したプレパラートを用い、微分干渉顕微鏡 TE2000 (Nikon) を使用して行った。対物レンズには、Nikon Plan Fluor ELWD 10× (NA 0.30)、Nikon Plan Fluor ELWD 20× (NA 0.45)、Nikon Plan Fluor ELWD 40× (NA 0.60) を用いた。板状集合体への青色光は、光源に高圧水銀灯 Short-Arc Lamps HBO (Osram) を用い、バンドパスフィルタを使用して照射光の波長を 435 nm (Nikon 社製 BV-1A)、470 nm (Nikon 社製 B-2A) に調整した。Laser Power Meter LP1 mobiken (Sanwa) を用いて、対物レンズ Nikon Plan Fluor ELWD 20× の使用時における 435nm の照射光の光量を計測した。照射光量の調節には、ニュートラルデンシティ (ND) フィルタを使用し、照射光量を 1 倍、1/4 倍、1/8 倍、1/32 倍とした。

その波長 435 nm の光を用いたときに計測された光量は各々 26.4、6.25、3.18、0.76 mW/cm² であった。波長 470nm のバンドパスフィルタを用いたときには、光量は 0.59 倍になった。動画解析に用いる **C4AC6**-オレイン酸-ステアリン酸 3 成分混合結晶の振動運動を観察した動画はハイスピード CCD カメラ HAS-220 (DITECT; 1000 fps) を用いて撮影した。その他の静止画および動画は CCD カメラ STC-TCI 152USB-AS (SENTECH; 19.3 fps) を用いて撮影した。振動運動の解析は、画像解析ソフト Image Pro Premier (Media Cybernetics) を用いて、板状集合体の画像の輝度を曲がる量の指標として、輝度の時間変化の追跡によって行った。

X 線回折測定

結晶を分散液ごと粉末 X 線回折計測用のガラス板上に乗せ、RINT2000 (RIGAKU) または D8Advance/D (Bruker) を用いて、反射法によって回折測定を行った。線源には CuK α 線 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を用いた。

in-situ 小角 X 線回折測定

小角 X 線回折実験は、**C4AC4**-パルミトレイン酸混合結晶と分散液を内径 1 mm のガラスキャピラリー (Hilgenber GmbH) に入れたものを試料として、Nano-viewer (RIGAKU) を用い、透過法によって回折測定を行った。X 線源 (Micromax 007HF) には CuK α 線 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を用いた。回折 X 線の検出には Imaging Plate (露光時間 60 分)、現像には R-AXIS DS3C (RIGAKU) を使用した。青色光照射下での計測には、光源として HG プリセンタファイバ光源 Intensilight C-HGFI (Nikon) を使用し、バンドパスフィルタを用いて照射光の波長を 435 nm (Nikon 社製 BV-1A) 調整した。

HPLC による組成分析

HPLC による分析は、HPLC システム LC2000 (JASCO) を用いて行った。固定相にはコスモシル 5C18-AR-II (ナカライテスク) を使用した。アゾベンゼン誘導体の検出には、UV 検出器 UV2075 (JASCO) を用い、検出波長は 306 nm (*cis* 体・*trans* 体の等吸収点) とした。オレイン酸およびステアリン酸の検出には、蒸発光散乱検出器 (ELSD) 1260ELSD (Agilent) を用い、ELSD の計測条件はネブライザー温度・エバポレータ温度ともに 40 °C、ネブライジングガスには窒素を使用し、ガス流速を 1.6 mL/min とした。移動相はメタノール : 0.05% (v/v) トリフルオロ酢酸水溶液 = 9 : 1 混合溶媒を用い、流量は 1.0 mL/min とした。試料は、分散液から結晶を金属製メッシュ (細孔径 80 μ m) によって分離し、蒸留水により洗浄して用いた。この洗浄した結晶をメタノールに溶解させ、5 μ L を測定試料として分析した。

青色光照射下における光定常状態での結晶中の *trans-cis* 比を測定した。同様の操作によって分離した結晶に 455 nm のハンディ型 LED ランプを用いて、青色光を 1 分間照射し、これをメタノールに溶解させ、5 μ L を測定試料として分析した。

C4AC6 の単結晶 X 線構造解析

エタノールから再結晶した C4AC6 結晶 (C4AC6-SC I) の結晶構造解析は、XtaLAB AFC12 (RINC) (RIGAKU) を用いて行った。測定は室温で行い、線源には CuK α 線 ($\lambda = 1.54184$ Å) を用いた。精密化には SHELXL を用い、R 因子は 4.07% であった。緩衝液から結晶化した C4AC6 結晶 (C4AC6-SC II) の結晶構造解析は、Rigaku XtaLAB P200 を用いて行った。測定は 93 K で行い、線源には CuK α 線 ($\lambda = 1.54184$ Å) を用いた。精密化には SHELXL を用い、R 因子は 26.32% であった。本計測はリガク株式会社佐藤寛泰博士に計測していただいた。

第 4 章 結論

マイクロマシン等の実現に向け、分子マシンと称される機能性分子が開発されてきた。本論文では、定常光で駆動するアゾベンゼン誘導体含有結晶の機械的自励振動を対象として、分子マシンを利用した、巨視スケールでの継続的な力学的仕事への変換機構の構築について論じた。本章では、第 1 章で概説した分子マシンによる巨視的かつ継続的な力学的仕事への変換機構の構築の課題と、2 章および 3 章で得られた結果を総括し、最後に展望を述べる。

第 1 章では、合成分子マシンによる巨視的かつ継続的な力学的仕事への変換機構の実現の課題として次の二つを挙げた。一つは分子マシンのナノスケールの動きを巨視的な動きへ変換することが困難な点である。もう一つは、巨視スケールでは熱平衡状態へ至ることなく、反応を継続させることが困難な点である。これらの課題の解決には、「分子の動きを連動させる協同的な仕組み」とともに「反応の方向を制御する仕組み」が必要である。これまで、この課題に対し、分子マシンの一方向性の継続的な動きを利用する、あるいは、刺激の方向性を利用するアプローチが提案されていた。一方で、動きに方向性を持たない分子マシンと、方向性のない刺激を用いて、巨視スケールでの継続的な力学的仕事への変換が達成されれば、新たなアプローチとなるため、本論文では、この新たなアプローチを行った。

第 2 章では、**C4AC6**-オレイン酸混合分子集合体（結晶）が青色定常光照射下において機械的な自励振動を実現した詳細を述べた。**C4AC6**-オレイン酸板状分子集合体に青色光を照射すると機械的な振動を繰り返した。粉末 X 線回折実験と HPLC による分析から、振動する板状集合体は、**C4AC6** とオレイン酸の組成が 6:4 である結晶であることを明らかにした。板状集合体の振動の運動解析から、振動は 1 周期が 4 つの過程(Step1–Step4)からなる矩形波を描き、このうち Step1 と Step3 が一光子過程であった。また Step2 と Step4 は光子が直接関与しない過程であった。Step1 と Step3 の光波長依存性から、Step1 と Step3 で光反応方向が切り替わり、Step1 では **C4AC6** の *cis* 体が増加し、Step3 では *cis* 体が減少することを示した。さらに小角 X 線回折測定から、青色光照射下で結晶が相転移することを見出し、Step2

と Step4 は結晶間で相転移する過程であると推定した。以上から、この振動は「双安定な結晶相間の相転移」と「結晶構造変化と連動した光異性化方向の切り替わり」の協同によって発現すると結論した。結晶中でのアゾベンゼンの光異性化の量子収率は、結晶中での分子のパッキングが影響する。本研究では、結晶相 A と結晶相 B とで光異性化過程の量子収率が異なることにより、光異性化の方向の相転移による切り替わりが発現したと考えられる。

第 3 章では振動する結晶の設計方法の構築を目指し、結晶形成に対して構成分子の違いが及ぼす効果を明らかにした。まず **C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC II**) が振動することを見出した。さらに **C2AC6** 結晶、**C4AC4**-パルミトレイン酸混合結晶、**C4AC4**-パルミチン酸結晶、**C6AC6**-オレイン酸-ステアリン酸混合結晶も振動を発現した。脂肪酸は、共結晶の形成、およびアゾベンゼン誘導体の可溶化といった結晶の形成過程において役割を果たすと推測された。また **C4AC6** にオレイン酸とステアリン酸を混合した 3 成分結晶が高振動数の振動を発現したことから、脂肪酸を混合することで振動の特徴を制御できる可能性が示された。

さらに振動する結晶を長周期 (d) から 2 つの集団に分類した。 d が 4.7 nm 程度、すなわち、アゾベンゼン誘導体 2 分子の長さに相当するものが Class I であり、その長さの半分以下、すなわち、1 分子の長さ以下に相当するものが Class II である。Class I の結晶は、比較的分子が長い **C4AC6** または **C6AC6** から形成され、Class II の結晶は分子が短い **C2AC6** または **C4AC4** から形成された。Class I に分類される **C4AC6** 結晶 (**C4AC6-SC II**) の単結晶 X 線構造解析に成功し、この結晶中ではアゾベンゼン分子が長軸である c 軸方向にほぼ平行に配列していることがわかった。また、柔らかい層と極めて柔らかい層が交互に繰り返した特徴的な構造であった。この極めて柔らかい層が光異性化反応の反応場になっていることが推察された。Class I では、2 章で述べた「結晶間の相転移」と「光異性化方向の切り替わり」が協同した機構である、屈伸や矩形波的な多段階型の振動モードを示した。一方で、Class II の結晶は、アゾベンゼン分子が長周期方向に対して傾いて配列した構造であると考えられる。Class II では、波打ち型の振動モードを示した。振動様式が Class I と異なるのは、

結晶内での分子配列の違いに由来すると推察した。今後は Class II についての結晶構造と振動機構を追求することによって、さらに自励振動する結晶の具体的な設計指針が得られるものと期待される。

本系では、動きに方向性がない分子マシンと定常光を用いて、巨視スケールでの継続的な運動を実現した。つまり、動きに継続的な方向性を持たない分子マシンを用いて、「可逆な反応の効率変化」と「分子集合体の構造変化」の協同によって、巨視スケールでの継続的な力学的仕事への変換を達成するアプローチの一つを提示した。

また本振動現象は、一定の環境下で、結晶に固有な振幅を有した周期的な振動を発現しており、リミットサイクル振動⁵²に分類される。リミットサイクル振動は、心臓の拍動やサーカディアン・リズム、酵母解糖系の振動反応といった生命現象に典型的に現れるリズム現象であり、恒常性を保ったまま外部への仕事を行う生命活動において重要な役割を担っている。^{53,54} 生体の理解および模倣の観点から、人工系では、自触媒過程を利用した BZ 反応⁵⁵といった振動反応が構築され、化学者や物理学者、数学者の興味を惹きつけて盛んに研究が行われてきた。一方で、このような振動反応は非線形的な反応の組み合わせであるため、人工的な構築は容易ではなく、化学的に振動を構築した例は限られている。そのため、化学振動現象が、「分子集合体の構造変化」と「化学反応」が協同した新概念によって実現された本系は、新たな振動を発現する化学反応システムの構築技術としても、波及効果をもつものと期待される。

本研究で実現した自励振動する結晶において、今後、マイクロメートルサイズの結晶中での周期的に変化する *cis* 体・*trans* 体の組成の明確化や、アゾベンゼン誘導体と脂肪酸の混合結晶 1 個の中での組成の明確化が求められる。これらの組成の測定は既存の測定法では困難であり、将来的にマイクロメートルサイズの 1 個の結晶中での組成を測定する方法の実現が望まれる。

参考文献

1. nature.com, Molecular machines and motors, https://www.nature.com/subjects/molecular-machines-and-motors?WT.ac=search_subjects_molecular_machines_and_motors (2017 年 12 月 26 日現在).
2. Euan R. Kay, David A. Leigh and Francesco Zerbetto, *Synthetic molecular motors and mechanical machines. Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 72–191 (2007).
3. Nagatoshi Koumura, Robert W. J. Zijlstra, Richard A. van Delden, Nobuyuki Harada and Ben L. Feringa, Light-driven monodirectional molecular rotor. *Nature* **401**, 152–155 (1999).
4. Richard A. van Delden, Matthijs K. J. ter Wiel, Michael M. Pollard, Javier Vicario, Nagatoshi Koumura and Ben L. Feringa, Unidirectional molecular motor on a gold surface. *Nature* **437**, 1337–1340 (2005).
5. Nagatoshi Koumura, Edzard M. Geertsema, Auke Meetsma and Ben L. Feringa, Light-driven molecular rotor: Unidirectional rotation controlled by a single stereogenic center. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12005–12006 (2000).
6. Manfred Schliwa and Günther Woehlke, Molecular motors. *Nature* **422**, 759–765 (2003).
7. Ronald D. Vale and Ronald A. Milligan, The way things move: looking under the hood of molecular motor proteins. *Science* **288**, 88–95 (2000).
8. Erdal Topraka, Ahmet Yildiz, Melinda Tonks Hoffman, Steven S. Rosenfeld and Paul R. Selvin, Why kinesin is so processive. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106**, 12717–12722 (2009).
9. P. レーヴン, G. ジョンソン, J. ロソス, S. シンガー, レーヴン／ジョンソン生物学[下] 原書第7 版, R/J Biology 翻訳委員会監訳, 培風館, 874–881 (2007).
10. H. Iwamoto and N. Yagi, The molecular trigger for high-speed wing beats in a bee. *Science* **341**, 1243–1247 (2013).
11. Sundus Erbas-Cakmak, David A. Leigh, Charlie T. McTernan and Alina L. Nussbaumer,

- Artificial molecular machines. *Chem. Rev.* **115**, 10081–10206 (2015).
12. Special issue “Photochromism: Memories and Switches”, *Chem. Rev.* **100**, 1683–1890. Ed. by Masahiro Irie, (2000).
 13. Masahiro Irie, Tuyoshi Fukaminato, Kenji Matsuda and Seiya Kobatake, Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators. *Chem. Rev.* **114**, 12174–12277 (2014).
 14. Takahiro Muraoka, Kazushi Kinbara, Yuka Kobayashi and Takuzo Aida, Department light-driven open–close motion of chiral molecular scissors. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5612–5613 (2003).
 15. Pier Lucio Anelli, Neil Spencer and J. Fraser Stoddart, A molecular shuttle. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5131–5133 (1991).
 16. Richard A. Bissell, Emilio Córdova, Angel E. Kaifer and J. Fraser Stoddart, A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. *Nature* **369**, 133–137 (1994).
 17. M. Consuelo JimeÂnez, Christiane Dietrich-Buchecker and Jean-Pierre Sauvage, Towards synthetic molecular muscles: contraction and stretching of a linear rotaxane dimer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3284–3287 (2000).
 18. Mohamad Hmadeh, Lei Fang, Ali Trabolsi, Mourad Elhabiri, Anne-Marie Albrecht-Gary and J. Fraser Stoddart, On the thermodynamic and kinetic investigations of a [c2]daisy chain polymer. *J. Mater. Chem.* **20**, 3422–3430 (2010).
 19. Miriam R. Wilson, Jordi Solà, Armando Carlone, Stephen M. Goldup, Nathalie Lebrasseur and David A. Leigh, An autonomous chemically fuelled small-molecule motor. *Nature* **534**, 235–240 (2016).
 20. Giulio Ragazzon, Massimo Baroncini, Serena Silvi, Margherita Venturi and Alberto Credi, Light-powered autonomous and directional molecular motion of a dissipative self-assembling system. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 70–75 (2015).

21. Yanlei Yu, Makoto Nakano and Tomiki Ikeda, Photomechanics: directed bending of a polymer film by light. *Nature* **425**, 145 (2003).
22. Nobuhiko Hosono, Takashi Kajitani, Takanori Fukushima, Kazuki Ito, Sono Sasaki, Masaki Takata and Takuzo Aida, Large-area three-dimensional molecular ordering of a polymer brush by one-step processing. *Science* **330**, 808–811 (2010).
23. Seiya Kobatake, Shizuka Takami, Hiroaki Muto, Tomoyuki Ishikawa and Masahiro Irie, Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation. *Nature* **446**, 778–781 (2007).
24. Hideko Koshima, Naoko Ojima and Hidetaka Uchimoto, Mechanical motion of azobenzene crystals upon photoirradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6890–6891 (2009).
25. Panče Naumov, Stanislav Chizhik, Manas K. Panda, Naba K. Nath and Elena Boldyreva, Mechanically responsive molecular crystals. *Chem. Rev.* **115**, 12440–12490 (2015).
26. Takahiro Seki, Masako Sakuragi, Yuji Kawanishi, Yasuzo Suzuki and Takashi Tamaki, "Command surfaces" of Langmuir-Blodgett films. Photoregulations of liquid crystal alignment by molecularly tailored surface azobenzene layers. *Langmuir* **9**, 211–218 (1993).
27. Yoshiyuki Kageyama, Naruho Tanigake, Yuta Kurokome, Sachiko Iwaki, Sadamu Takeda, Kentaro Suzuki and Tadashi Sugawara, Macroscopic motion of supramolecular assemblies actuated by photoisomerization of azobenzene derivatives. *Chem. Commun.* **49**, 9386–9388 (2013).
28. Yuka Tabe and Hiroshi Yokoyama, Coherent collective precession of molecular rotors with chiral propellers. *Nat. Mater.* **2**, 806–809 (2003).
29. Quan Li, Gad Fuks, Emilie Moulin, Mounir Maaloum, Michel Rawiso, Igor Kulic, Justin T. Foy and Nicolas Giuseppone, Macroscopic contraction of a gel induced by the integrated motion of light-driven molecular motors. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 161–165 (2015).

30. Rienk Eelkema, Michael M. Pollard, Javier Vicario, Nathalie Katsonis, Blanca Serrano Ramon, Cees W. M. Bastiaansen, Dirk J. Broer and Ben L. Feringa, Molecular machines: nanomotor rotates microscale objects. *Nature* **440**, 163 (2006).
31. Munenori Yamada, Mizuho Kondo, Jun-ichi Mamiya, Yanlei Yu, Motoi Kinoshita, Christopher J. Barrett and Tomiki Ikeda. Photomobile polymer materials: Towards light-driven plastic motors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4986–4988 (2008).
32. Emi Uchida, Reiko Azumi and Yasuo Norikane, Light-induced crawling of crystals on a glass surface. *Nat. Commun.* **6**, 7310 (2015).
33. Timothy J. White, Nelson V. Tabiryan, Svetlana V. Serak, Uladzimir A. Hrozhyk, Vincent P. Tondiglia, Hilmar Koerner, Richard A. Vaia and Timothy J. Bunning, A high frequency photodriven polymer oscillator. *Soft Matter* **4**, 1796–1798 (2008).
34. Svetlana Serak, Nelson Tabiryan, Rafael Vergara, Timothy J. White, Richard A. Vaia and Timothy J. Bunning, Liquid crystalline polymer cantilever oscillators fueled by light. *Soft matter* **6**, 779–783 (2010).
35. Kyung Min Lee, Matthew L. Smith, Hilmar Koerner, Nelson Tabiryan, Richard A. Vaia, Timothy J. Bunning and Timothy J. White, Photodriven, flexural-torsional oscillation of glassy azobenzene liquid crystal polymer networks. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2913–2918 (2011).
36. Kamlesh Kumar, Christopher Knie, David Bleger, Mark A. Peletier, Heiner Friedrich, Stefan Hecht, Dirk J. Broer, Michael G. Debijs and Albertus P.H.J. Schenning, A chaotic self-oscillating sunlight-driven polymer actuator. *Nat. Commun.* **7**, 11975 (2016).
37. Tomiki Ikeda, Jun-ichi Mamiya and Yanlei Yu, Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 506–528 (2007).
38. Yuka Tabe and Hiroshi Yokoyama, Two-dimensional dynamic patterns in illuminated langmuir monolayers. *Langmuir* **11**, 4609–4613 (1995).

39. P. Rochon, , E. Batalla, , A. Natansohn, , P. Rochon and E. Batalla, Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136–138 (1995).
40. 小原一馬, 平成 27 年度北海道大学理学部化学科卒業論文 (2016).
41. Mutsuyoshi Matsumoto, Samuel Terrettaz and Hiroaki Tachibana, Photo-induced structural changes of azobenzene Langmuir–Blodgett films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **87**, 147–164 (2000).
42. L. Xing and W. L. Mattice, Atomistic simulations of self-assembled monolayers that contain azobenzene. *Langmuir* **12**, 3024–3030 (1996).
43. Taehyung Kim, Lingyan Zhu, Rabin O. Al-Kaysi and Christopher J. Bardeen, Organic photomechanical materials. *ChemPhysChem* **15**, 400–414 (2014).
44. Masakazu Morimoto and Masahiro Irie, A diarylethene cocrystal that converts light into mechanical work. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14172–14178 (2010).
45. Naba K. Nath, Ljupčo Pejov, Shane M. Nichols, Chunhua Hu, Na'il Saleh, Bart Kahr and Panče Naumov. Model for Photoinduced Bending of Slender Molecular Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2757–2766 (2014).
46. Panče Naumov, Subash Chandra Sahoo, Boris A. Zakharov and Elena V. Boldyreva, Dynamic single crystals: Kinematic analysis of photoinduced crystal jumping (the photosalient effect). *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 9990–9995 (2013).
47. Patrick Commins, Arunkumar Natarajan, Chao-Kuan Tsai, Saeed I. Khan, Naba K. Nath, Panče Naumov and Miguel A. Garcia-Garibay, Structure–reactivity correlations and mechanistic understanding of the photorearrangement and photosalient effect of α -santonin and its derivatives in solutions, crystals, and nanocrystalline suspensions. *Cryst. Growth Des.* **15**, 1983–1990 (2015).
48. Naba K. Nath, Manas K. Panda, Subash Chandra Sahoo and Panče Naumov, Thermally induced and photoinduced mechanical effects in molecular single crystals—a revival. *CrystEngComm* **16**, 1850–1858 (2014).

49. 竹内伸, 結晶塑性論 多彩な塑性現象を転位論で読み解く, 内田老鶴圃 (2013).
50. Taehyung Kim, Lingchao Zhu, Leonard J. Mueller and Christopher J. Bardeen, Mechanism of photoinduced bending and twisting in crystalline microneedles and microribbons composed of 9-methylantracene. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6617–6625 (2014).
51. Subash Chandra Sahoo, Manas K. Panda, Naba K. Nath and Panče Naumov, Biomimetic crystalline actuators: Structure-kinematic aspects of the self-actuation and motility of thermosalient crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12241–12251 (2013).
52. 蔵元由紀, 川崎恭治, 山田道夫, 甲斐昌一, 篠本滋, パターン形成, 朝倉書店 (1991).
53. 秀島武敏, 非平衡系の科学VI 生体の振動反応, 講談社 (2002).
54. 蔵元由紀 (編), リズム現象の世界, 東京大学出版会 (2005).
55. Richard J. Field, Endre Koros and Richard M. Noyes, Oscillations in chemical systems. II. thorough analysis of temporal oscillation in the bromate–cerium–malonic acid system. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8649–8664 (1972).