

整理番号	H26-J-132	報告者氏名	高見澤 聡
------	-----------	-------	-------

研究課題名 有機超弾性結晶の合成

<代表研究者> 機関名：横浜市立大学 職名：教授 氏名：高見澤 聡

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

原子性の固体である合金から、分子を構造単位とする分子性有機結晶において、超弾性を発現する材料の合成研究を行った。研究開始時には、有機超弾性は申請者が見いだしていたテレフタルアミド結晶しか知られておらず、有機物の発現する超弾性特性は全く未解明であったため、本研究では、テレフタルアミドをリード化合物として種々の誘導体ならびに様々な低分子有機化合物を単結晶化し、超弾性特性を有する材料をスクリーニングした。その結果、新たな有機超弾性体として純粋有機物である 3,5-ジフルオロ安息香酸および金属錯体である安息香酸銅(II)ピラジン付加物を見出した。

3, 5-ジフルオロ安息香酸結晶の超弾性ではマルテンサイト界面で生じる分子ひずみが自発的な逆変態の駆動力となる超弾性機構の考慮が必要であり、原子性固体である合金超弾性体に比して、構造自由度の高い分子を構成単位とする有機超弾性体では、合金超弾性から逸脱した超弾性機構の多様化が期待できるのがわかった。また、金属錯体結晶での有機超弾性の探索も行い、フェロセンで分子運動性と相関する応力有機マルテンサイト変態を確認し、単純有機物だけでなく金属錯体でも超弾性の発現可能性を示唆する結果を得た。さらに、1-ナフトエ酸銅(II)ピラジン付加物のガス吸着有機結晶変態を見出し、結晶の形状変態による細孔構造の能動変換の可能性が想起された。実験手法の経験蓄積によって多孔質結晶である安息香酸銅(II)ピラジン付加物結晶で超弾性を見出すに至り、金属錯体結晶ないしは多孔質結晶における初めての超弾性を見つけた。同時に、ナノメートルスケールの精密な流体制御を可能とする新しい機構原理の提唱と実証を行った。これは、既存の固体機能への超弾性導入による新機能材料創出の有効性を示す最初の例となる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

### 学会発表

1. S. Takamizawa, (口頭発表) “Discovery of organosuperelasticity,” ISIC-15 (15th International Seminar on Inclusion Compounds) (Warsaw, Poland, Aug. 16-21, 2015) (招待講演)
2. 高崎祐一、高見澤聡 (ポスター発表) 「3, 5-ジフルオロ安息香酸単結晶の超弾性挙動」ポスター番号 PB-014、平成 27 年度 日本結晶学会年会 (大阪府立大 2015. 10. 17~18)
3. 高崎祐一、高見澤聡 (ポスター発表) 「3, 5-ジフルオロ安息香酸単結晶の超弾性挙動」ポスター番号 P-58、第 24 回 有機結晶シンポジウム (広島大 2015. 11. 1~3)
4. 高見澤聡、宮本泰宏 (ポスター発表) 「テレフタルアミド単結晶の超弾性挙動」ポスター番号 P-59、第 24 回 有機結晶シンポジウム (広島大 2015. 11. 1~3)
5. 高見澤聡、宮本泰宏 (ポスター発表) 「テレフタルアミド単結晶の超弾性挙動」ポスター番号 Poster-12、SMA シンポジウム 2015 (金沢歌劇座 2015. 11. 12~13)
6. 高崎祐一、高見澤聡 (ポスター発表) 「3, 5-ジフルオロ安息香酸単結晶の超弾性挙動」ポスター番号 Poster-13、SMA シンポジウム 2015 (金沢歌劇座 2015. 11. 12~13)

### 原著論文(査読あり)

1. Y. Takasaki, S. Takamizawa, Active porous transition towards spatiotemporal control of molecular flow in a crystal membrane, *Nature Commun.* 6, 8934 (2015).
2. S. Takamizawa, Y. Takasaki, Superelastic shape recovery of mechanically twinned 3,5-difluorobenzoic acid crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54(16), 4815-4817 (2015).
3. Y. Miyamoto, S. Takamizawa, Deformation twinning of ferrocene crystals assisted by the rotational mobility of cyclopentadienyl rings, *Dalton Trans.*, 44(12), 5688-5691 (2015).
4. Y. Takasaki, S. Takamizawa, Reversible crystal deformation of a single-crystal host of copper(II)-1-naphthoate—pyrazine through crystal phase transition induced by methanol vapor sorption, *Chem. Commun.*, 51, 5024-5027 (2015).

### その他

1. 高見澤、超弾性合金 (形状記憶合金) の有機化合物による代替、高分子 (学会誌) 2015 年 8 月号 (高分子学会) .
2. イノベーション・ジャパン 2015 出展「有機超弾性材料」(平成 27 年 8 月 27 日~28 日)
3. 横浜市立大学プレスリリース、「分子の流れを精密にコントロールする新しい機構を開発！～ナノサイズのバルブ開発を可能に～」(平成 27 年 11 月 16 日) <http://www.yokohama-cu.ac.jp/univ/pr/press/151116.html>
4. 「横浜市大、多孔質結晶中で 1 ナノメートル未満のチューブ状空間の方向操作する手法開発」日刊工業新聞 (2015 年 12 月 1 日)

## 研究の目的

本研究では、従来の合金の特殊な特性であった超弾性を、有機物質で発現できる有機超弾性へと深化させ拡張を行う。産声をあげたばかりの新しい有機超弾性研究を早期に展開し、日本の主導権を確立する。

これまでに応用可能な超弾性材料は、超弾性合金（形状記憶合金）に限定されていた。有機結晶超弾性材料は分子を組成単位とするため、原子性金属固体である合金とは異なり、材料組成、構造、物理的特性を化学的手法によって制御しうる高い拡張性を有していることは明らかであり、高次の性質と機能を化学的に制御かつ付与できる新しい弾性材料を探索する。

## 経過

原子性の固体である合金から、分子を構造単位とする分子性有機結晶において、超弾性を発現しうる材料の合成研究を行った。研究開始時には、有機超弾性は申請者が見いだしていたテレフタルアミド結晶しか知られておらず、有機物の発現する超弾性特性は全く未解明であったため、本研究では、テレフタルアミドをリード化合物として種々の誘導体ならびに代表的な有機機能材料ないしは液晶材料・エンジニアリングプラスチック等によく知られる高分子化合物の部分骨格を代表する低分子有機化合物を単結晶化し、超弾性特性を有する材料をスクリーニングした。その結果、新たな有機超弾性体として純粋有機物である 3,5-ジフルオロ安息香酸および金属錯体である安息香酸銅(II)ピラジン付加物を見出した。

## 結果と考察

### 1. 3,5-ジフルオロ安息香酸～合金超弾性機構からの逸脱～

S. Takamizawa, Y. Takasaki, Superelastic shape recovery of mechanically twinned 3,5-difluorobenzoic acid crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**(16), 4815-4817 (2015).

3, 5-ジフルオロ安息香酸結晶で超弾性の発現を確認した (図 1(a))。単結晶 X 線構造解析から、せん断軸 (図 2(b)矢印) 周りに結晶方位が  $180^\circ$  回転した娘相が生じており、回転双晶変態で超弾性を示すことがわかった (図 1(c), (d))。

合金で知られる超弾性では、応力誘起相は熱的に不安定であり、自発的に消失する過程で超弾性を発現する。しかし、双晶変態において二つの結晶ドメインは等しいため、二相間に熱安定性の差はなく、通常の機構では現象を説明できない。結晶中では 3, 5-ジフルオロ安息香酸分子は、カルボ酸による平面性の高い水素結合二量体を形成しているが、双晶界面ではこの二量体のねじれが要請される分子配向となっていた。そこで、マルテンサイト界面で生じる分子ひずみが自発的な逆変態の駆動力となる超弾性モデルを提案した。原子性固体である合金超弾性体に比して、構造自由度の高い分子を構成単位とする有機超弾性体では、合金超弾性から逸脱した超弾性機構の多様化が期待できる。また、超弾性変態時の母相と娘相の (0-1-1) 面のなす屈曲角度は約  $28^\circ$  であり、リード化合物であるテレフタルアミドと比べて 5 倍程度大きく、有機超弾性体では組成分子の置換によりさらに大きな材料ひずみを付与できる可能性も出てきた。

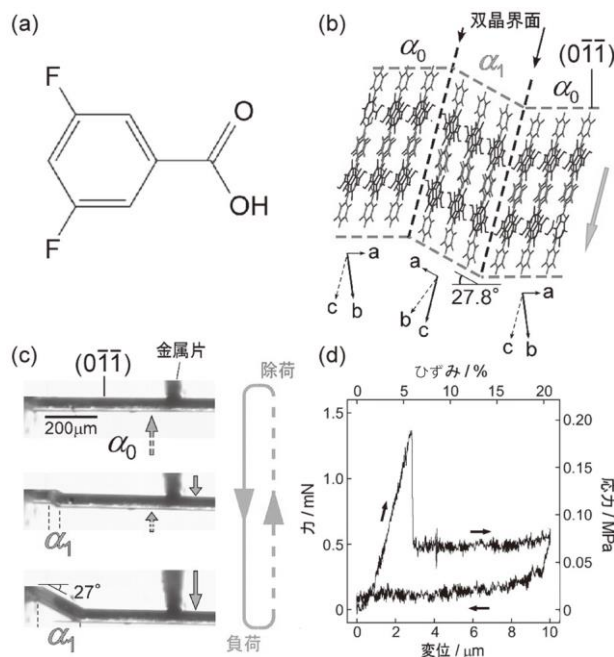


図1. 3, 5-ジフルオロ安息香酸の分子構造(a)、双晶界面近傍の結晶構造の接続図(b)、可逆的な応力誘起結晶変態 (せん断により母相 ( $\alpha_0$ ) 中に娘相 ( $\alpha_1$ ) が成長する様子) (c)、応力-ひずみ曲線 (25 °C) (d)

## 2. 金属錯体結晶での有機超弾性の探索

### 2-a. フェロセンの応力有機マルテンサイト変態～金属錯体結晶の機械変態～

Y. Miyamoto, S. Takamizawa, Deformation twinning of ferrocene crystals assisted by the rotational mobility of cyclopentadienyl rings, *Dalton Trans.*, **44**(12), 5688-5691 (2015).

単純有機物から金属錯体への物質拡張を目的に、有機金属化合物の最も有名なフェロセン単結晶で応力有機マルテンサイト変態を見出した。(図 2) 単純な双晶変態が見出されたが、応力誘起の双晶変態は、シクロペンタジエニル環の回転が活発なフェロセン(M ( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>; M= Fe(II))およびニクロセン(M= Ni(II))では容易に誘起されたが、回転が抑制されているルテノセン(M= Ru(II))では誘起できなかった。単純有機物だけでなく金属錯体での分子性結晶でも、応力誘起マルテンサイト変態は引き起こされるのを確認できたが、自発的な逆変態は認められず、超弾性は示さなかった。

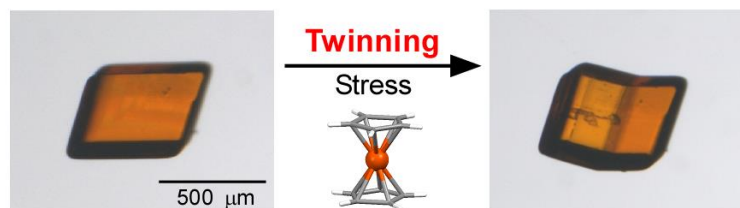


図2. フェロセン結晶の応力誘起マルテンサイト変態 (双晶変態)

### 2-b. ナフトエ酸銅(II)ピラジン付加物のガス吸着誘起変態～多孔性金属錯体結晶の受動的変態～

Y. Takasaki, S. Takamizawa, Reversible crystal deformation of a single-crystal host of copper(II)1-naphthoate—pyrazine through crystal phase transition induced by methanol vapor sorption, *Chem. Commun.*, **51**, 5024-5027 (2015).

1-ナフトエ酸銅(II)ピラジン付加物がメタノール蒸気の吸脱着で生じる受動的な屈曲—伸張結晶変態を明らかにした。(図3) 結晶の形状変態による能動的細孔構造変換手法を想起させる結果を得た。

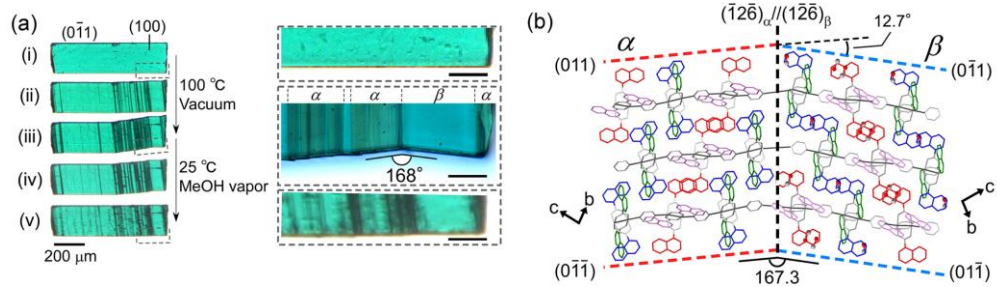


図3. 1-ナフトエ酸銅(II)ピラジン付加物単結晶のメタノール蒸気吸着に伴う結晶の屈曲・伸張挙動(右図はi, iii, vの各点線部分の拡大写真)(a)、および屈曲時の異相界面接合の予想構造( $\alpha$ 相:メタノール脱着後の空構造、 $\beta$ 相:メタノール包接時の構造)。

### 2-c. 安息香酸銅(II)ピラジン付加物結晶の超弾性

Y. Takasaki, S. Takamizawa, Active porous transition towards spatiotemporal control of molecular flow in a crystal membrane, *Nature Commun.* **6**, 8934 (2015).

安息香酸銅(II)ピラジン付加物はこれまでに申請者がガス包接共結晶能を持つ分子性の多孔質単結晶として、ガス包接構造の厳密解析やガス分離特性について、収着(吸着選択性)・分配(ガスクロマトグラフ充填材)・透過(単結晶膜)の実験手法で精緻に研究を行ってきた実績のある分子性の多孔質金属錯体結晶であり、水素ガスおよび二酸化炭素ガスに対する高い選択透過性を示す単結晶膜である。この多孔質結晶中の物質に囲まれた細孔を空孔単位(“ポロン(poron=pore+on)”)の凝集体とみなし、ポロン凝集状態の能動的制御によりガス透過機能をスイッチさせる新しい機構原理の提唱と実験的実証を行った。機械的負荷による応力誘起マルテンサイト変態によって、予想される一次元細孔の方位変換が誘起され、結晶中のガス透過流路の可逆的にスイッチを確認した(図4)。ガス分子サイズと同程度である内径0.8 nmの空孔単位(ポロン)を可逆的に再配向する本機構は、原理上、最小の流体制御手法であり、固体中の分子流を制御する“デジタル”な超精密流体制御素子(ナノバルブ)開発の新しい動作原理となり得る。

透過方向のスイッチは、結晶の任意の位置およびタイミングで繰返し誘起でき、また、逆操作は除荷によって生じ、有機超弾性は操作の簡便化として利用できるのがわかった。これは、金属錯体結晶および多孔質結晶における初めての超弾性の例となり、有機超弾性による機能複合化で新機能材料を創出する有効性を示すものである。

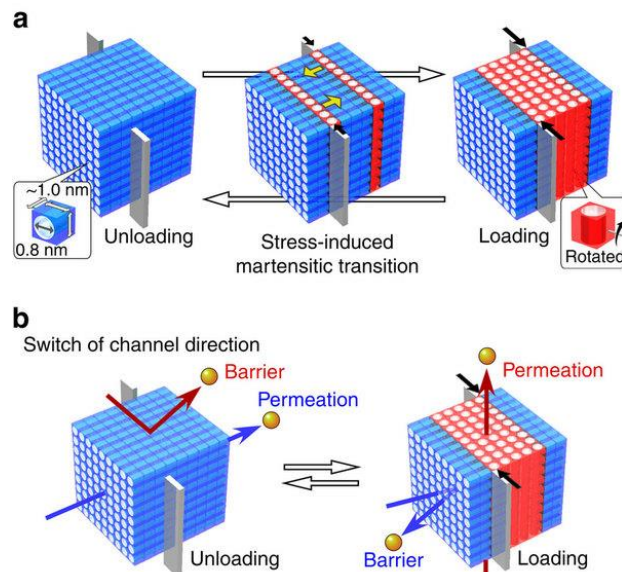


図4. 安息香酸銅(II)ピラジン付加物多孔質単結晶の応力誘起マルテンサイト変態(a)およびガス分子流制御(b)(応力負荷/除荷による構造転移(青→赤/赤→青)で細孔方位が変換する様子)