

ジアリールエテン分子結晶を用いた光駆動アクチュエーター

小 畠 誠 也

Photoresponsive Actuator of Diarylethene Molecular Crystals

Seiya KOBATAKE

Materials that can reversibly change shape and/or size in response to external stimuli have attracted much attention as an actuator. Especially, a light-driven actuator allows remote operation without any direct contact. This paper describes herein single-crystalline photochromism of diarylethenes, light-driven deformation of the diarylethene crystals, and a potential application to the actuator.

Key words: photochromism, diarylethene, crystal, actuator

アクチュエーターとは、何らかにエネルギーの供給によって伸縮や屈曲する機械要素のことであり、機械や電気回路などに使われる。特に小型のアクチュエーターは、マイクロマシンを作り上げるのに必要である。マイクロマシンは光学分野、通信情報機器分野、ロボット分野、バイオ分野、医用分野などさまざまな分野で応用が期待され、小型の機械として実際に実用化されているものもある。例えば、ディスプレイやプロジェクターに用いられる可動式のマイクロミラーやインクジェットプリンターに用いられるインク噴出装置、マイクロリアクターの駆動部、そのほか各種センサーなどがある。これらは半導体の超微細加工技術とともに発展してきた。さらに、機械の小型化は、高解像度、高感度、応答時間の短縮、熱容量の減少などに貢献する。このようなマイクロマシンあるいはアクチュエーターの駆動原理には、電界、磁界、流体圧、空気圧、熱、光、化学反応などがあるが、その中でも光は直接接触せずに物質に対して外部刺激を与えることができるため、遠隔操作でアクチュエーターを動かすことができる。さらに小さなアクチュエーターを創製するには、分子レベルからの制御が必要である。

一方、生体分子モーターや筋肉の動きなど生体内での分子の動きに伴うマクロな変形も、バイオ分野での一種のア

クチュエーターと考えることができる。人工系で分子自身の変形を利用してマクロな物質の変形をもたらすことができれば、アクチュエーターとなる構造体のサイズをマイクロメートルサイズからナノメートルサイズまで自由に構築することができる。分子自身の変形とは、分子構造変化に対応しており、化学反応そのものである。近年、分子ひとつひとつの構造変化を利用してアクチュエーターとして機能させることが可能になってきている。それでは、どのようにすれば、分子ひとつひとつの動きを利用してアクチュエーターが誕生するのであろうか。たいていの場合、いくら分子が形を変えても周囲の自由体積が大きいため、分子ひとつひとつの動きがマクロな材料の変形には結びつかない。自由体積の小さな分子集合体を利用することが必要である。

光によって可逆的に分子構造が変化し色の変わる現象を、フォトクロミズムという。光を吸収した分子は励起状態を経由し、別の構造の異性体へと変化する。光反応に伴い分子構造が変化するため、さまざまな物質固有の性質が可逆に変化する。アゾベンゼン、スピロピラン、フリルフルギド、ジアリールエテンなどがフォトクロミック化合物として知られており、その中でもジアリールエテンは熱安定性と繰り返し耐久性を兼ね備えている。本稿では、ジア

リールエテン結晶のフォトクロミズム，光による結晶形状変化とそのメカニズム，および今後の展開について紹介する。

1. ジアリールエテンの結晶フォトクロミズム

ジアリールエテンは，図1に示すように，開環体とよばれる無色の状態と閉環体とよばれる着色状態の間を可逆的に光反応する¹⁾。無色の開環体に紫外光（例えば，313 nm や 365 nm の波長の光）を照射すると閉環体へと分子構造を変え，閉環体に可視光を照射すると開環体へと戻る。着色状態の色はジアリールエテンの分子構造によって異なる。例えば，ジアリールエテン **1**, **4**, **5** は紫外光照射で赤

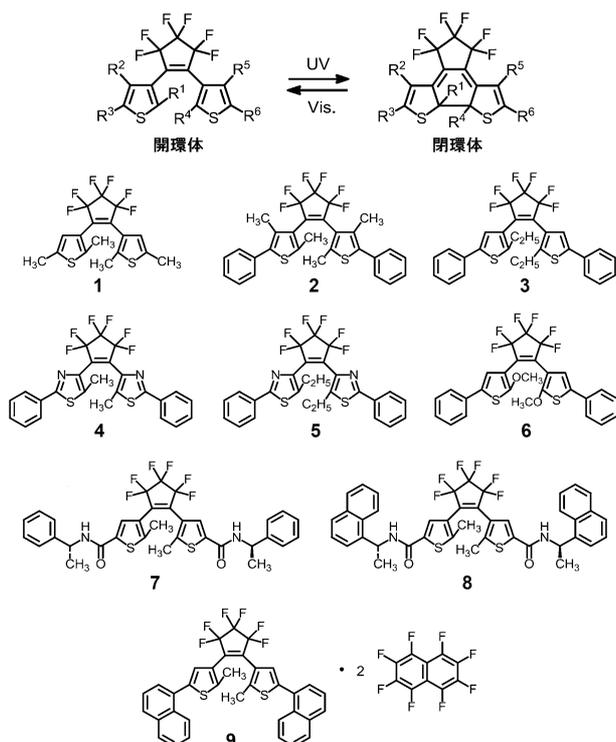


図1 光誘起結晶形状変化を示すジアリールエテン。

色に着色するが，**2**, **3**, **6** は青色に着色する。着色の色は閉環体分子の π -共役長に依存している。閉環体は熱的に安定であり，暗所下では開環体に戻ることはない。

ジアリールエテンの多くは結晶状態でもフォトクロミズムを示す^{2,3)}。結晶状態でフォトクロミズムを示すかどうかは，結晶格子に固定されたジアリールエテン分子のコンフォメーションに依存する。分子内の反応点炭素間距離が4.2 Å以下では結晶状態で反応するが，4.2 Å以上では反応しない⁴⁾。

結晶状態では，分子が密に詰まっているため，分子がどのように反応しているかを知ることが重要である。図2には，ジアリールエテン **1** の単結晶の光反応前後のX線構造解析の結果を示す^{5,6)}。反応前の分子は，チオフェン環がシクロペンテン面の上下に存在している。光異性化に伴い2つのチオフェン環は反応点炭素同士が近づきながら回転し，開環体から平面性の高い閉環体へと変わる。ジアリールエテン **1** の開環体と閉環体の分子構造を比べると，閉環体は平面性が高く，分子厚みが薄くなっており，分子体積が小さい。開環体分子で構成されている分子結晶は分子ひとつひとつが閉環体に変われば，結晶も収縮あるいは伸長することが期待される。

2. 結晶表面の光可逆な変化

先に述べたように，開環体から閉環体へと反応が進行すると，分子の占める体積が変化し，結晶バルクの形状が変化する可能性がある。その変化は結晶表面に顕著に現れる。図3には，光照射に伴うジアリールエテン **2** の結晶表面変化を示す⁷⁾。光照射に伴う結晶表面の変化は原子間力顕微鏡で追跡し，紫外光 ($\lambda = 365$ nm) 照射前後および可視光 ($\lambda > 500$ nm) 照射前後で観察した。(100)面では，紫外光照射により1 nmのステップが形成している。1 nmはちょうどジアリールエテン **1** 分子層に相当しており，紫外光照射により表面が1分子層陥没したことを意味してい

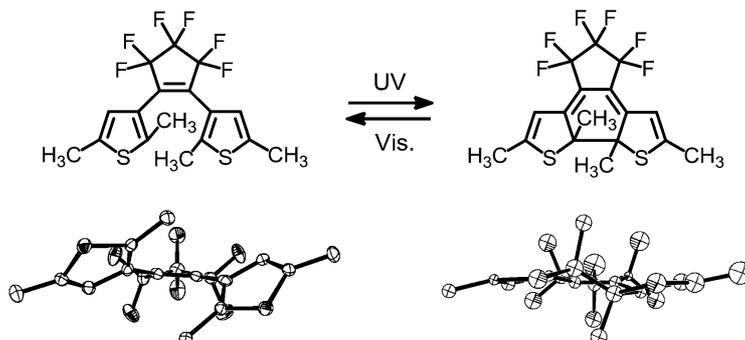


図2 X線構造解析によって決定したジアリールエテン **1** の開環体と閉環体の分子構造。

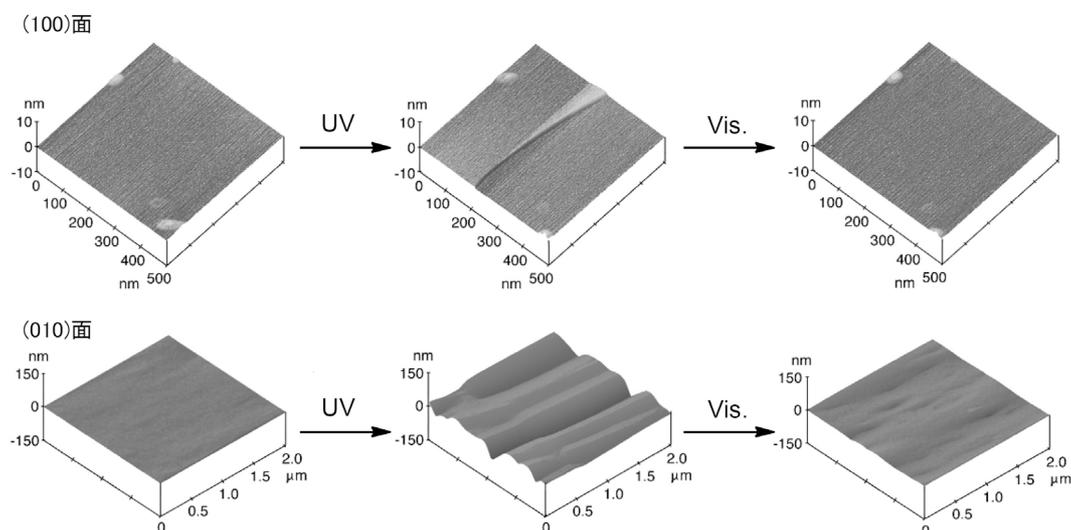


図3 ジアリアルエテン 2 の結晶表面の光照射によるモルフォロジー変化.

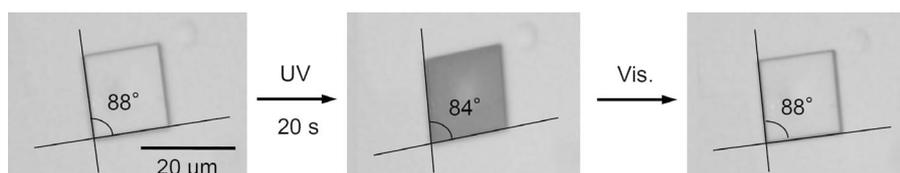


図4 光照射に伴うジアリアルエテン 3 の結晶形状変化.

る。可視光照射により元の開環体に戻り、表面も元の平滑な面へと戻る。(010)面では、(100)面とは異なる形状変化が観察された。紫外光照射により溝が発生している。分子厚みが薄くなったことを反映している。

このように、フォトクロミック反応によるジアリアルエテンの分子構造変化に伴い、結晶表面が変化することが示された。光反応が結晶全体にわたって反応すれば、結晶バルクの変形をもたらすと考えられる。

3. 光にตอบสนองして変化する結晶の収縮と伸長

フォトクロミック反応に伴う微小な結晶表面変化から予想して、結晶バルク全体の体積収縮が起これば、結晶バルクの変形につながる。結晶内部にまで均一に光反応させるには、薄い結晶を作製すればよい。昇華により作製したマイクロメートルサイズの微小な単結晶 3 の紫外光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 照射に伴う結晶形状変化を図 4 に示す⁸⁾。紫外光を 20 秒間照射すると、結晶の着色とともに結晶形状が変化した。可視光 ($\lambda > 500 \text{ nm}$) 照射により無色の開環体へと戻り、結晶形状も元に戻った。このような変化は 100 回以上の繰り返しを確認された。X 線構造解析の結果、フォトクロミック反応に伴い分子厚みが小さくなるため、結晶収縮が誘起されたと考えられる (図 5)。反応の進行と形状

変化との相関を明らかにするために、赤外顕微鏡を用いて結晶の観察とともに反応の進行を赤外吸収スペクトルで追跡した。図 6 に示すように、反応の初期には形状変化はみられず、反応率が 10% を超えたあたりから形状変化が現れた。反応初期には閉環体が結晶内で孤立して生成し結晶形状変化に影響を与えないが、10% 以上閉環体が生成すると閉環体分子同士が隣接するようになり、結晶の収縮が誘起されたと考えられる。可視光照射による結晶伸長過程においても反応率のみに依存し、形状変化と反応率との間にヒステリシスは認められなかった。同様の結晶形状変化はジアリアルエテン 4, 5 においても観察された^{8,9)}。さらに、ジアリアルエテン 6 の結晶においても結晶の収縮が認められ、結晶の亀裂も観察された¹⁰⁾。亀裂の方向はいつも同じ方向であり、分子パッキングと密接な関係がある。結晶内での分子間相互作用の強さが亀裂の生成に大きく影響していると考えられる。

4. 光にตอบสนองして変化する結晶の屈曲現象

薄膜の微小結晶では、結晶全体にわたってほぼ均一に反応し、結晶外形の変化をもたらした。もう少し大きな結晶で不均一に光があたれば、バイメタルの屈曲のように結晶自身を屈曲させることができる。ジアリアルエテン 4 の棒

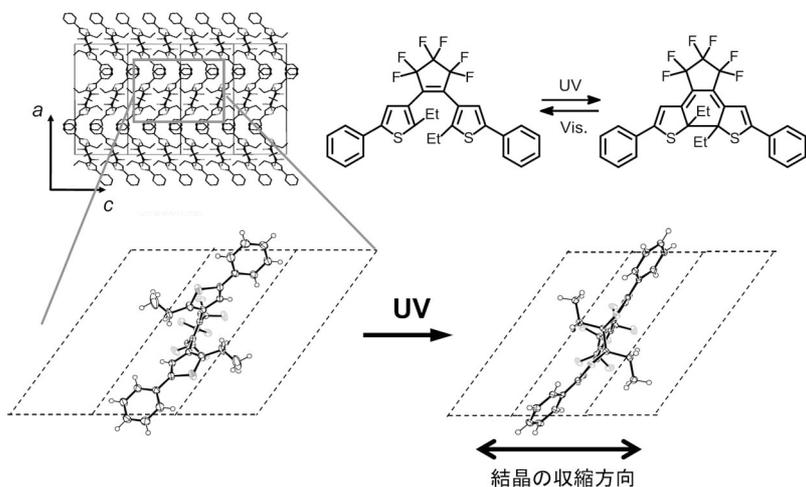


図5 ジアリーレンエテン 3 の結晶構造と結晶収縮との関係.

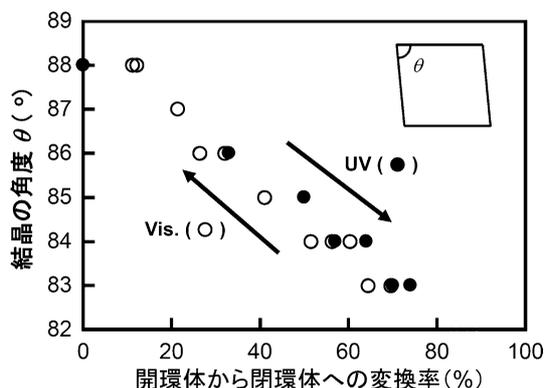


図6 ジアリーレンエテン 3 の反応率と結晶形状変化の相関.

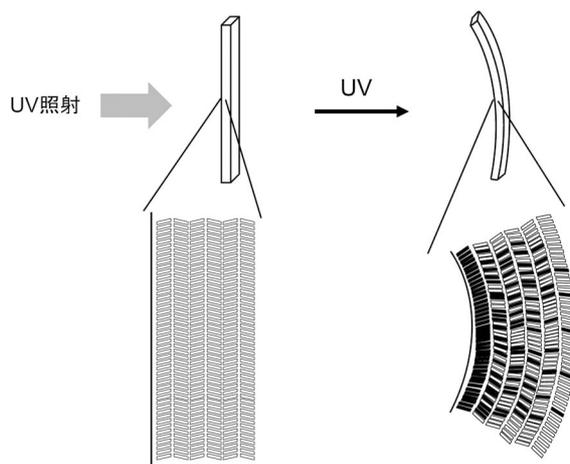


図8 光照射によって収縮する結晶の光誘起屈曲挙動の概略図 (白:開環体, 黒:閉環体).

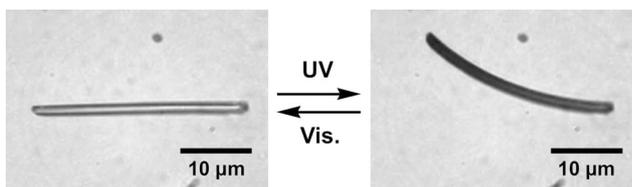


図7 ジアリーレンエテン 4 の棒状結晶の光誘起屈曲挙動 (上方から紫外光を照射).

状結晶に上方から紫外光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) を照射すると、照射した方向に向かって結晶は屈曲した (図7)⁸⁾。可視光 ($\lambda > 500 \text{ nm}$) を照射すると分子構造は元に戻り、屈曲した結晶も元の棒状の結晶に戻った。同様の現象はジアリールエテン 7 でも観察されている¹¹⁾。図8には、屈曲変形の概略図を示す。棒状結晶の厚みは $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度であり、紫外光が結晶の裏側まで十分に透過しない。したがって、左方向から紫外光を照射しても左側の分子がほとんど光を吸収し反応が起こるが、結晶の右側の分子はほとんど光吸収が起こらない。このような不均一性のため結晶の左側がより収縮し、屈曲変形をもたらしたと考えられる。このよ

うに、屈曲変形には結晶の厚みが重要であり、伸縮と屈曲変形は基本的には同じ現象である。

さらに、ジアリールエテン 8 の単結晶やジアリールエテン 9 とペルフルオロナフタレンとの共結晶においては、紫外光照射によって照射方向とは逆方向に屈曲する^{11, 12)}。分子パッキングの違いにより、屈曲方向が異なることを示している。ジアリールエテン分子が分子厚み方向には収縮するが、分子の短軸方向には伸長すると結論付けられており、分子のパッキングが屈曲方向に重要な役割を果たしている¹²⁾。ジアリールエテンのフォトクロミック反応は 10 ピコ秒以内で起こるため、その屈曲速度も速いことが予想される。高速カメラで撮影すると、その屈曲の変化はパルスレーザー ($\lambda = 355 \text{ nm}$, パルス幅 = 8 ns) 照射後、5 マイクロ秒後にはすでに変形していることが確認されている。また、 4.7 K の極低温においても、高速で屈曲する。このような屈曲現象は、250 回以上の繰り返しが可能であるこ

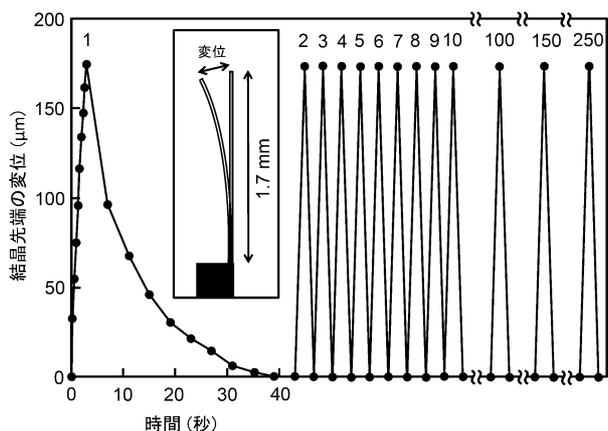


図9 棒状結晶（ジアリールエテン **9** とペルフルオロナフタレンの共結晶）の紫外光（ $\lambda = 365 \text{ nm}$ ）照射および可視光（ $\lambda > 440 \text{ nm}$ ）照射に伴う結晶先端の変位と繰り返し性能。

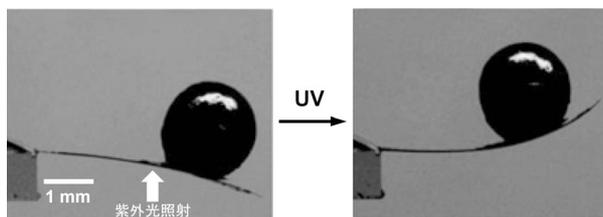


図10 光照射によって伸長する結晶（ジアリールエテン **9** とペルフルオロナフタレンの共結晶）の鉛玉の持ち上げ動作（紫外光照射により鉛玉（直径 2 mm 、重さ 46.77 mg ）を持ち上げている）。（入江正浩教授より提供）

とが実証されている（図9）。250回後でさえも、結晶の劣化は観察されなかった。また、図10に示すように、この屈曲現象を利用して約 50 mg の重さの鉛玉を 1 mm 以上持ち上げることに成功している。これは結晶自身の重さの200倍の重さの鉛玉を持ち上げたことになり、紫外光照射によって生じた屈曲現象による力学的応力は 44 MPa にも及び、筋肉の100倍以上に相当する。

以上のように、光誘起結晶アクチュエーターはナノメートルサイズからミリメートルサイズまでどのような大きさでも駆動でき、直接電気配線を必要としないことから、光学分野、通信情報機器分野、ロボット分野、バイオ分野、医用分野などへの応用が考えられる。フォトクロミック反応は10ピコ秒以内で反応が終了することから、結晶変形も高速で起こる。使用用途に応じて、高繰り返し耐久性、動作温度、使用環境などを検討しなければならないが、その基礎研究は始まったばかりである。特に、本稿で紹介し

たアクチュエーターは有機結晶からなっており、有機溶媒中においては結晶の溶媒への溶解が起こるため、使用できない。耐薬品性や機械的強度を上げるためには、高分子などでコーティングすることが必要であろう。さらには、望みのサイズや形状に加工することも必要であり、結晶工学の立場からのアプローチも望まれる。今後、この分野が基礎研究だけでなく、応用研究に向けて進歩していくことを期待したい。

文 献

- 1) M. Irie: "Diarylethenes for memories and switches," *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1685-1716.
- 2) S. Kobatake and M. Irie: "Single-crystalline photochromism of diarylethenes," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77** (2004) 195-210.
- 3) M. Morimoto and M. Irie: "Photochromism of diarylethene single crystals: Crystal structures and photochromic performance," *Chem. Commun.* (2005) 3895-3905.
- 4) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida and M. Irie: "Single-crystalline photochromism of diarylethenes: Reactivity-structure relationship," *Chem. Commun.* (2002) 2804-2805.
- 5) T. Yamada, S. Kobatake and M. Irie: "X-ray crystallographic study on single-crystalline photochromism of 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73** (2002) 2179-2184.
- 6) T. Yamada, S. Kobatake, K. Muto and M. Irie: "X-ray crystallographic study on single-crystalline photochromism of bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene," *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 1589-1592.
- 7) M. Irie, S. Kobatake and M. Horichi: "Reversible surface morphology changes of a photochromic diarylethene single crystal by photoirradiation," *Science*, **291** (2001) 1769-1772.
- 8) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa and M. Irie: "Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation," *Nature*, **446** (2007) 778-781.
- 9) L. Kuroki, S. Takami, K. Yoza, M. Morimoto and M. Irie: "Photo-induced shape changes of diarylethene single crystals: Correlation between shape changes and molecular packing," *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9** (2010) 221-225.
- 10) S. Kobatake, H. Hasegawa and K. Miyamura: "High-convertible photochromism of a diarylethene single crystal accompanying the crystal shape deformation," *Cryst. Growth Des.*, **11** (2011) 1223-1229.
- 11) K. Uchida, S. Sukata, Y. Matsuzawa, M. Akazawa, J. J. D. de Jong, N. Katsonis, Y. Kojima, S. Nakamura, J. Areephong, A. Meetsma and B. L. Feringa: "Photoresponsive rolling and bending of thin crystals of chiral diarylethenes," *Chem. Commun.* (2008) 326-328.
- 12) M. Morimoto and M. Irie: "A diarylethene cocrystal that converts light into mechanical work," *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 14172-14178.

(2011年9月20日受理)