

平成 26 年 6 月 19 日

文部科学省記者クラブ 御中  
文部科学省科学記者会 御中

東京工業大学広報センター長  
大 谷 清

## 有機結晶が光で溶けるメカニズムを解明

ー結晶内分子の“整列”と“運動”の共存がポイントー

### 【要点】

- 光照射で融解する有機結晶の結晶構造を初めて解明
- 分子が整列している部分と熱運動している部分の共存を観察
- 分子の整列と運動の共存が、光融解現象の原因

### 【概要】

東京工業大学大学院理工学研究科の星野学研究員、腰原伸也教授らの研究グループは、有機結晶が光で融解するメカニズムを放射光 X 線（用語 1）による結晶構造観察で突き止めた。

まず長鎖アルキル基を有したアゾベンゼン（用語 2）誘導体には「アゾベンゼンが整列した領域」と「長鎖アルキル基が結晶内で激しく運動している領域」の 2 領域が共存した特異な結晶構造をしていることを明らかにし、さらに、この結晶に紫外光を照射するとアゾベンゼンが光異性化反応（用語 3）を起こして整列が壊れ、結晶中にもかかわらず液体のように激しく運動している長鎖アルキル基の領域と均一化されることで、融解が起こることを解明した。この結晶構造観察は放射光 X 線を利用した単結晶 X 線構造解析（用語 4）で、実験室系では得られない X 線回折データを高精度に集めることにより実現した。

通常、結晶を融解させるには室温以上に加熱する必要があるが、光照射という簡便な手段で結晶融解を実現する技術を使えば、有機材料の成形・加工の生産コストを大幅に削減できる。今回の研究は光照射による融解技術を産業化するための分子材料設計方針を提供するものである。

研究は産業技術総合研究所の則包恭央主任研究員と阿澄玲子グループ長、高エネルギー加速器研究機構の足立伸一教授と共同で実施した。この成果は米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン速報版で 12 日に公開された。

## ●研究成果

同研究グループは、長鎖アルキル基を有したアゾベンゼン誘導体（図 1a）の結晶が紫外光照射によって融解（図 1b）を起こすメカニズムを、放射光 X 線を利用した単結晶 X 線構造解析で、結晶中の分子の様子を詳細に観察することにより解明した。

この結晶は室温付近で紫外光を照射すると融解するが、液体窒素温度付近（ $-183^{\circ}\text{C}$ ）に冷却すると、紫外光を照射しても融解しない。そこで今回の研究では、 $-183^{\circ}\text{C}$ から室温まで温度上昇させたときに、結晶中で起こる分子の動きを単結晶 X 線構造解析で観察し、分子の運動と紫外光照射による結晶融解現象の関係を検討した。

その結果、温度上昇に伴い長鎖アルキル基が大きな熱運動を起こしていることを反映した構造変化（図 2）の観察に成功した。この長鎖アルキル基の熱運動は、アゾベンゼン部分が弱い分子間相互作用によって 1 次元的に自己集合した整列構造の形成を誘起している。この整列構造はアゾベンゼン部分の光異性化反応によって壊れるが、共存する長鎖アルキル基が結晶中にも関わらず液体のように大きな熱運動をしているため、アゾベンゼンの光異性化反応後は結晶全体が乱れた状態へと変化し、融解が起こることが推測される。

実際に光照射下の粉末 X 線回折実験を $-183^{\circ}\text{C}$ から室温までの温度条件で行い、紫外光照射で結晶が融解し得る温度を検討したところ、結晶融解現象が起こる温度条件と単結晶 X 線構造解析で長鎖アルキル基が熱運動を起こしアゾベンゼンの整列構造が観察された温度条件が一致していた。以上の結果から、長鎖アルキル基が結晶中で液体のように大きな熱運動をしている領域と、光異性化反応による構造変化で整列構造が壊れる領域が共存（図 3）していることが、光照射による結晶の融解現象が起こる原因であることがわかった。

## ●背景

結晶中で光反応を起こす研究は多く知られているが、①単結晶状態を保ったまま反応する②反応に伴う構造変化によって結晶が割れる（多結晶化する）③反応が進行しない—の 3 つのパターンに大別される。光で融解を起こす実例は極めて少なく、有機材料の成形・加工の革新的技術として期待されているため、なぜ融解現象が起きるのかの理解が切望されていた。

## ●研究の経緯

光で融解する結晶について、単結晶 X 線構造解析で結晶構造を調べる試みはこれまでも行われていたが、今回、解明したように結晶中で長鎖アルキル基が液体状態のような大きな熱運動をしているため、単結晶 X 線構造解析に必要な質と

量の X 線回折データを収集することが困難であった。

今回は、放射光からの非常に強い X 線を利用することで、従来は測定することが困難であった X 線回折データの収集に成功し、光で溶ける結晶の単結晶 X 線構造解析に初めて成功した。

## ●今後の展開

光照射による融解現象を起こす結晶中の分子の特徴を、新たな有機材料の設計方針に応用することで、様々な光融解性有機材料の開発が促進される。有機材料を融解させるには通常室温以上に加熱する必要があるが、光照射で融解させることができれば、有機材料の成形・加工コストは大幅に削減可能である。

特に 2011 年の東日本大震災以降、化石燃料や原子力に代わるエネルギーとして、光エネルギーの利用が注目されている。本研究成果は、光エネルギーを材料加工プロセスに導入する技術として、今後の展開が期待される。

## ●論文情報

論文名 **Crystal Melting by Light: X-ray Crystal Structure Analysis of an Azo Crystal Showing Photoinduced Crystal-Melt Transition**

(和文 光で溶ける結晶：光誘起結晶熔融転移を起こすアゾ化合物結晶の X 線結晶構造解析)

著者 **Manabu Hoshino, Emi Uchida, Yasuo Norikane, Reiko Azumi, Shunsuke Nozawa, Ayana Tomita, Tokushi Sato, Shin-ichi Adachi, Shin-ya Koshihara**

雑誌名 **Journal of the American Chemical Society**

DOI **10.1021/ja503652c**

本成果は、JST 戦略的創造研究推進事業(CREST)研究領域「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」研究課題名：「光技術が先導する臨界的非平衡物質科学」(研究代表者：腰原伸也教授)、日本学術振興会科研費、池谷科学技術振興財団研究助成、キャノン財団研究助成(研究代表者：則包恭央主任研究員)、JST さきがけ研究領域「光エネルギーと物質変換」研究課題名：「時間分解 X 線構造解析法による光エネルギー変換機構の分子動画観測」(研究代表者：足立伸一教授)によって得られたものである。

## 【用語説明】

- (用語 1) 放射光 X 線:蓄積リングと呼ばれる円形の加速器内を光速に近い速度で回るバンチ (複数の電子が寄り集まったもの) が、強力な地場で曲げられるときにその接線方向に放射される光のこと。実験室系用の X 線発生装置と比べて格段に強い X 線が利用できる。典型的には X 線の波長であるが、真空紫外や赤外の放射光も利用されている。
- (用語 2) アゾベンゼン:2つのベンゼン環がアゾ基 (窒素原子同士の 2 重結合) を介して連結した有機分子。アゾ基に対する 2 つのベンゼン環の配置によって、シス体 (同じ側にあるもの) とトランス体 (違う側にあるもの) の 2 種類の構造が存在する。
- (用語 3) 光異性化反応:分子が原子の得失なく化学結合の様式や組み合わせを変える (構変変化させる) 化学反応のうち、光の照射によって起こる反応のこと。光照射によってシス体からトランス体、あるいはトランス体からシス体に構造変化する。トランス体の方がシス体よりも熱的に安定であるため、シス体は熱によってもトランス体に構造変化する。
- (用語 4) 単結晶 X 線構造解析:分子が規則正しく整列した単結晶に X 線を照射すると、結晶中の分子構造と整列 (周期構造) を反映した回折現象が起こる。この回折 X 線を数千から数万記録しコンピュータで解析を行うことで、試料の分子構造と結晶構造 (3 次元的な分子の配列) を観察することができる。

## 【問い合わせ先】

(現所属) 東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻特任研究員 星野学

Email: mhoshino@appchem.t.u-tokyo.ac.jp

TEL: 03-5841-0357

FAX: 03-5841-0357

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻教授 腰原伸也

Email: skoshi@cms.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2449

FAX: 03-5734-2449

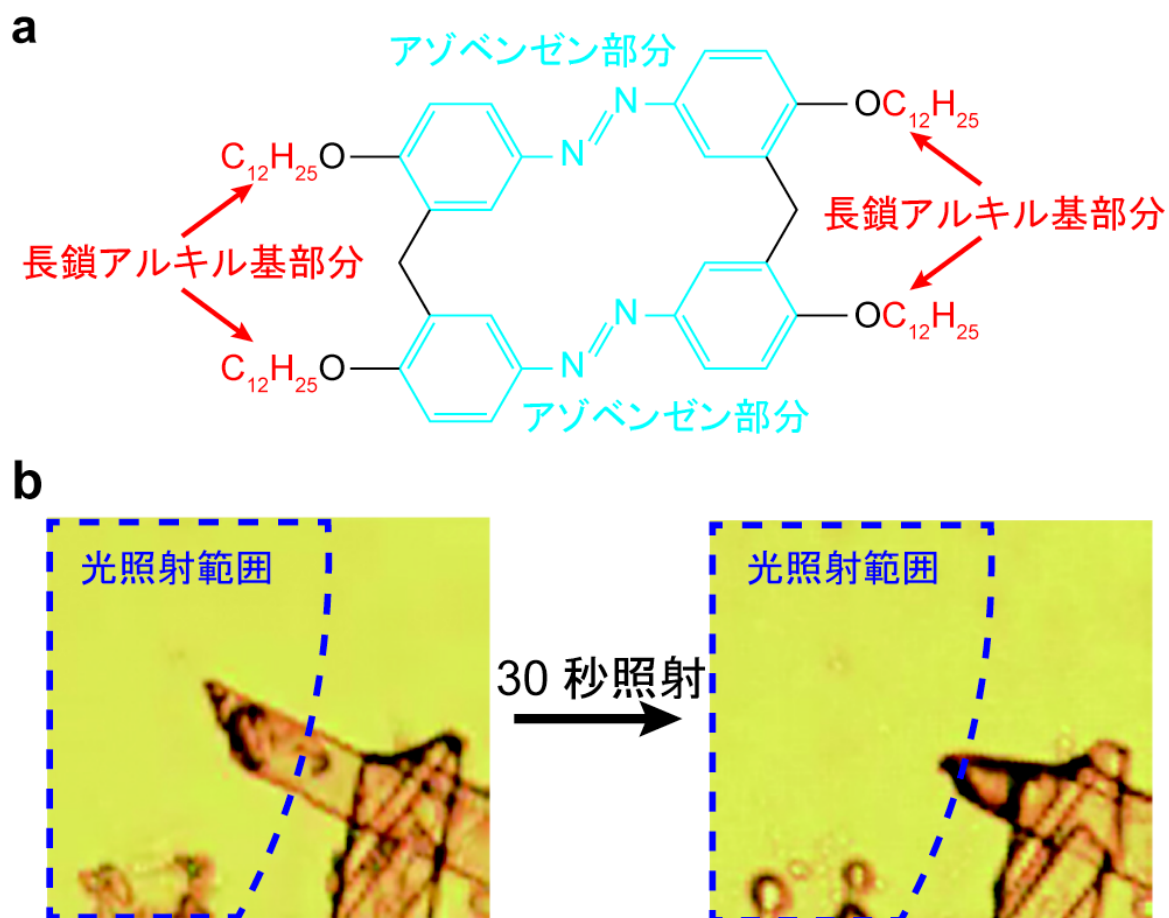


図1 (a)本研究で対象にした長鎖アルキル基を有したアゾベンゼン誘導体。(b)紫外光照射によって結晶が溶けた様子を観察した顕微鏡写真。

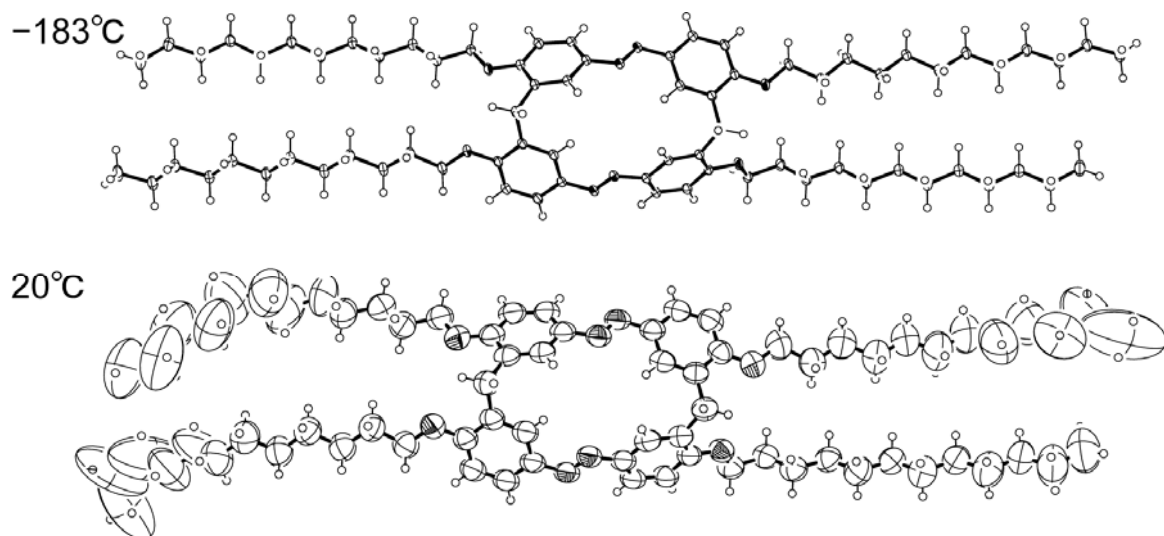


図2 -183°Cと20°Cでのオルテップ図（原子核が50%の存在確率となる楕円体で分子を描画した図）。長鎖アルキル基の末端付近の楕円体に注目すると、-183°Cより20°Cの方が大きく、同じ温度でのアゾベンゼン部分と比べても大きいことから、20°Cでは長鎖アルキル基は大きく熱運動していることがわかる。

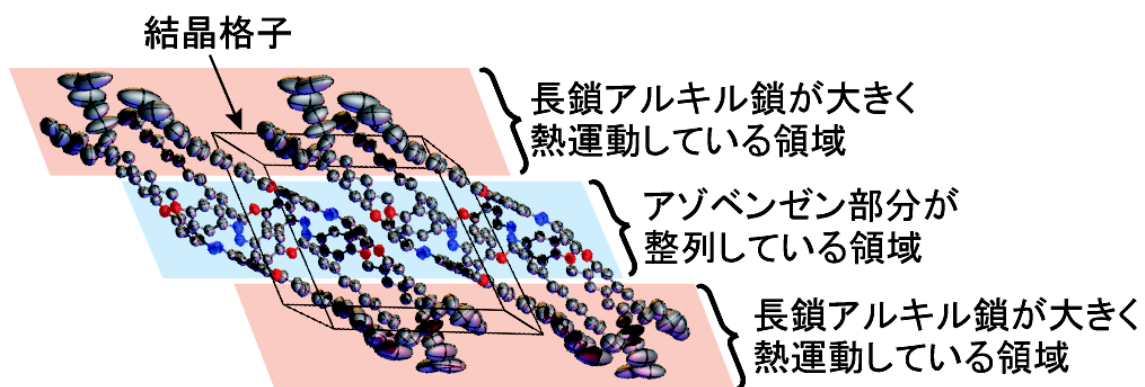


図3 室温付近の結晶中で長鎖アルキル基が熱運動している領域と、アゾベンゼン部位が整列している領域が共存している様子。