

## 自由変形有機超弾性材料の開発

代表研究者 佐々木 俊之  
横浜市立大学 理学部 理学科 助教

共同研究者 高見澤 聡  
横浜市立大学 大学院 生命ナノシステム科学研究科 教授

### 研究要旨

形状記憶合金は、自由変形性と超弾性(塑性変形した結晶性固体が除荷とともに自発的に形状を回復する特性)および形状記憶効果(塑性変形した結晶性固体が加熱により形状を回復する特性)を利用して幅広い分野で実用化されている。一方で、我々の研究室では有機物単結晶も超弾性・形状記憶効果をもつことを報告している。しかしながら有機超弾性体は、有機分子と単結晶の強い異方性のためにほとんどの場合で1方向への決まった角度の変形しか示さず、この変形自由度の小ささが応用可能性を狭めている。本研究では、有機結晶の透明性や発光特性などを活かした次世代の新奇超弾性・形状記憶材料の開発を目指し、超弾性の分子レベルでの機構解明に基づいて、形状記憶合金と同様の自由変形性を示す有機超弾性体の設計を行った。

形状記憶合金や有機結晶における超弾性は、単結晶への機械的力の負荷により誘起される原子・分子の協働的な配列・配向変化に基づく。等方的な球状原子からなる原子性固体である形状記憶合金は、対称性の高い結晶構造形成しており、複数方向からの機械的力に対して同じ応答(協働的な原子配列変化)を示すことで自由変形性を実現している。このことから、異方的な有機単結晶において自由変形超弾性を実現するためには、対称性の高い分子を用いることが1つの有力な手法と考え、検討を行った。

様々な分子を用いて結晶の作製と変形特性の調査を行った結果、 $D_{3h}$ の点群対称性をもつ1,3,5-トリクロロベンゼンについて、この結晶が2軸方向(4方向)に超弾性を示すことが分かった。単結晶X線結晶構造解析の結果から、 $D_{3h}$ という高い対称性のために4方向すべての超弾性変形において同じ協働的な分子配向変化が生じていることが分かった。また、2,7-ジブromo-9,9-ジフェニルフルオレンや1,3-ビス(4-メトキシフェニル)尿素の結晶が直交する2方向に超弾性を示すことを見出し、これら分子が共通して持つ $C_2$ 回転軸の導入が超弾性の多方向化に有効であることを示した。さらに、形状記憶合金では実現不可能な有機超弾性体の特徴を活かした機能化の1例として、蛍光色素分子として有名な7-アミノ-4-メチルクマリンを用いた蛍光性有機超弾性体の創出にも成功した。これらの成果は、上述の次世代材料の開発可能性を示唆している。