

研究成果報告書

専攻・コース 教育内容・方法開発専攻
認識形成系教育コース(自然系)
学籍番号 M15156G
氏名 大平 吉乃

研究課題

エネルギー変換を学ぶ教材の開発

研究成果の要旨

機能性材料として研究されているフォトクロミック色素の光異性化を利用した分子アクチュエーターの技術を応用して、中学校や高校で入手可能な材料を利用した、光で動く分子アクチュエーター教材の開発を行った。この教材は光エネルギーから力学的エネルギーへと変わる新しいエネルギー変換教材として、また高校化学分野の理解を促すような教材であることが見込まれる。さらにこれに関連するデジタルコンテンツとモデル授業を考案した。

1. 背景

これからの社会では、世界や地域が抱える諸問題に立ち向かう人材が求められ、それには自律的、能動的、協調的、創造的な姿勢が不可欠である。未来に生きる子供たちに対し、問題解決能力を示すためにも、教育する側には知識の教授から課題を発見し、それを解決する能力を育成する発想の転換が必要である。新学習指導要領では、アクティブラーニングを通じて学校教育を通じて子供たちが身に着けるべき資質・能力や学ぶべき内容、学び方の見通しを示す「学びの地図」としての活用を目指している。

現行の高等学校学習指導要領の理科の目標においても、「科学的に探究する能力と態度を育てる」¹⁾が挙げられており、「これらの能力や態度を身につけることは、変化の激しい社会の中で生涯にわたって主体的、創造的に生きていくために大切であり、「生きる力」の育成に近づくものである。」と学習指導要領の解説で示されている。しかし、現状の理科においては、知識伝達型の一斉授業が多いことから、アクティブラーニングへの飛躍的充実が求められている。

中学校や高等学校の理科の教科書においては、有機EL材料や光触媒、燃料電池などの新素材などが扱われており、いくつかは実体験できる実験キットとして商品化されている。キットを实际用いて実験することにより、教科書レベルの知識をさらに深めることができ、さらに他の実験課題、例えば、電力消費量や環境測定などを組み合わせることによって、さらなる実験課題の展開が可能である。アクティブラーニングへ結びつく、PBLやグループ学習へとつながる。

新素材の中でも有機フォトクロミック材料は、紫外線によって色が変化し、熱や光によって元に戻るといった性質がある。特に太陽光に含まれる紫外線によって色が変化する材料は、紫外線センサーとして用いられている。この色変化は、フォトクロミック材料で用いられている化学構造の変化と対

応している。化学構造の変化に光エネルギーが用いられているが、これを力学的エネルギーに変換できると、単なる紫外線センサーの用途だけでなく、物質を能動的に光によって動かすことができる、アクチュエーター教材として適用できる。

本研究の目的として、中学校や高校で入手可能な材料を利用した光で動く分子アクチュエーター教材の開発を試みた。実験の授業や科学クラブレベルで作成可能な、光エネルギーを力学的エネルギーに変えることのできる材料の作製を行い、その材料の性質を調べた。また、本研究の結果からどのようなモデル授業を行うことができるか考案した。

2. フォトクロミズムとは

使用する分子アクチュエーター教材の素となる物質としてフォトクロミック分子を使用した。フォトクロミック分子とは、フォトクロミズムの性質を持つ分子で、光（熱）を与えることでその分子構造が可逆的に変化し、その構造変化に伴って色が変化する物質のことである²⁾（図1 a）。主なフォトクロミック材料としてジアリールエテンやアゾベンゼンが知られている（図1 b,c）。最近の研究では、フォトクロミック分子は色の変化だけでなく分子構造の変化に伴う外形変化についても報告されている。例えば、ジアリールエテンの分子結晶に紫外光を照射すると色と形態が変化する³⁾、アゾベンゼンの結晶に可視光を当てると結晶が液化し、紫外光を当てると固化するなどである⁴⁾（図1 d,e）。そこで本研究では高校化学分野でも pH 指示薬として周知されているメチルオレンジと類似の化学構造を持つアゾ化合物を使用し分子アクチュエーターの作製に取り組んだ。

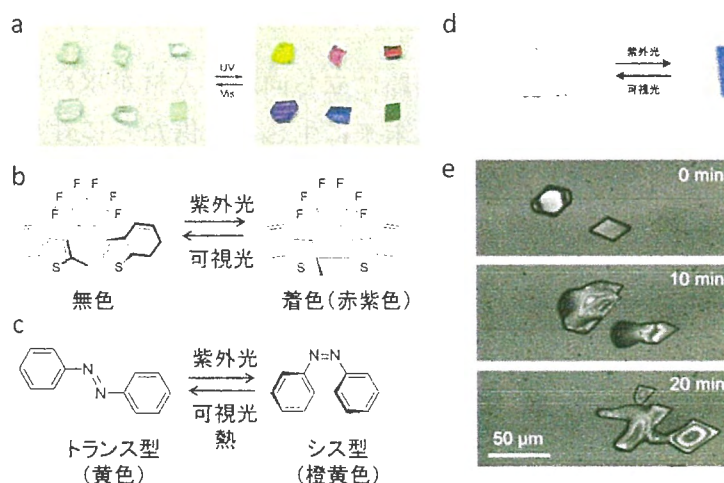


図 1 (a) ジアリールエテンの単結晶 (b) ジアリールエテン (c) アゾベンゼン (d) ジアリールエテンの分子結晶に紫外光を照射すると色及び形状が変化している様子。(e) アゾベンゼンの分子結晶に可視光を照射すると液化し、紫外光を照射すると固化した様子。

この市販で手に入るアゾ化合物を出発物質とし高分子化し、液晶材料と重合させることで多量体（ポリマー）ができる。ポリマー化した液晶高分子を液晶セル内に注入し、分子の配向をある程度揃えることで、アゾ化合物の構造変化に伴う分子サイズの変化が増幅され、形状が変化すると我々の目に見える形となって表れることが期待できる。そのために以下の操作を行った。

3. 実験方法

3-1 アゾベンゼン添加物（化合物3）の作製⁵⁾

市販の4,4-ジヒドロキシアゾベンゼン（化合物1）に炭酸カリウム、6-ブromo 1-ヘキサノールを反応させ、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより4,4-ビス（6-ヒドロキシヘキシルオキシ）アゾベンゼン（化合物2）を分離・精製した。さらに化合物2にN,Nジメチルアニリンとアクリロイルクロリドを反応させ、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより4,4-ビス〔6-（アクリロイルオキシ）ヘキシルオキシ〕アゾベンゼン（化合物3）を分離・精製した。

3-2 液晶フィルムの作製

最終生成物である化合物3と液晶材料3種（C6BP, C6BPN, C6M）、キラルドーパント（S811）、光重合開始剤をジクロロメタン中で混ぜ合わせ、暗所下で65℃/1h→85℃/20minホットプレート上に置いた。その後48.5℃のまま液晶セル（株式会社EHC, KSRS-50/D607PINSS, Gap: 50μm, 90°）に流し込んだ。150Wハロゲンランプ3時間の可視光照射により化合物3と液晶材料3種を光重合させた。その後ダイヤモンドカッターによって液晶セルの両端を切り落とし、取り出した液晶フィルムはプラ切り刃を使って切りとった（縦：0.7mm、横：0.2mm）。紫外線LED（OMRON ZUV-C20H）の光源を用いて出力80%の365nmの紫外光を15秒間照射し、外形変化することを確認した。

4. 結果

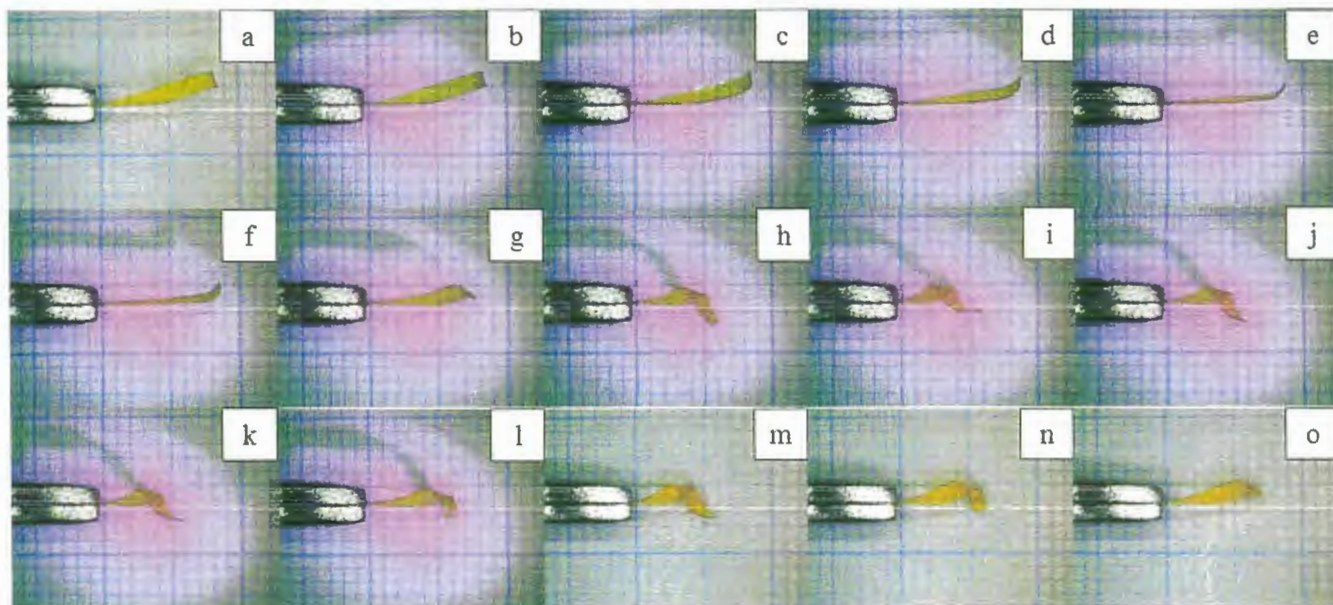


図3 外形変化の様子（約2秒間隔）a→UV照射前、b~l→UV照射、m~o→UV照射後

作製した液晶フィルムは紫外光を照射することで外形変化することが確認できた。また、紫外光の照射をやめると瞬時に元の外形に戻ることが確認できた（図3）。作製した液晶フィルムの吸光度の測定結果を以下に示す（図4）。液晶フィルムはピークが360nm付近に見られ、365nmの光を照射すると吸収ピークが低くなった。また、暗所下で10min置くとわずかに吸収ピークの高さが戻り、440nm以上の光を当てると365nmの光を1min照射した位置に戻った。

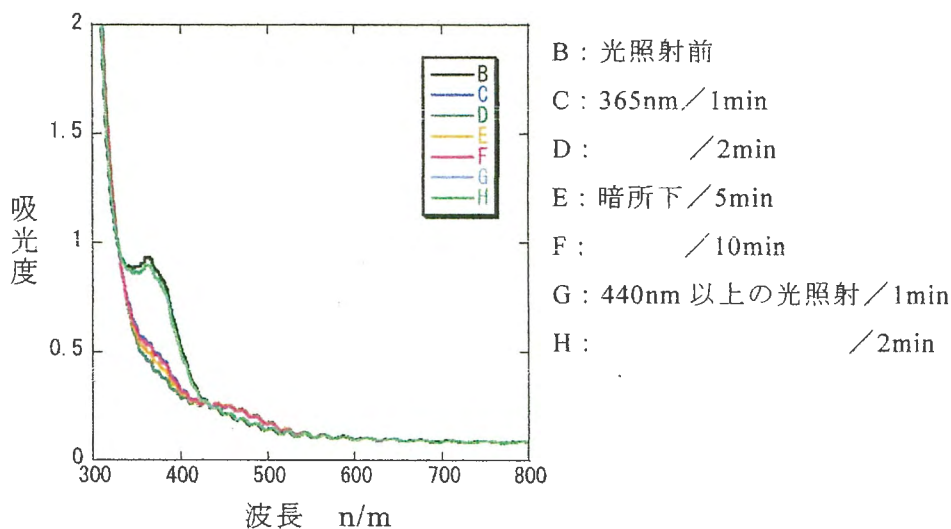


図4 液晶フィルムの光吸収スペクトル

5. 考察

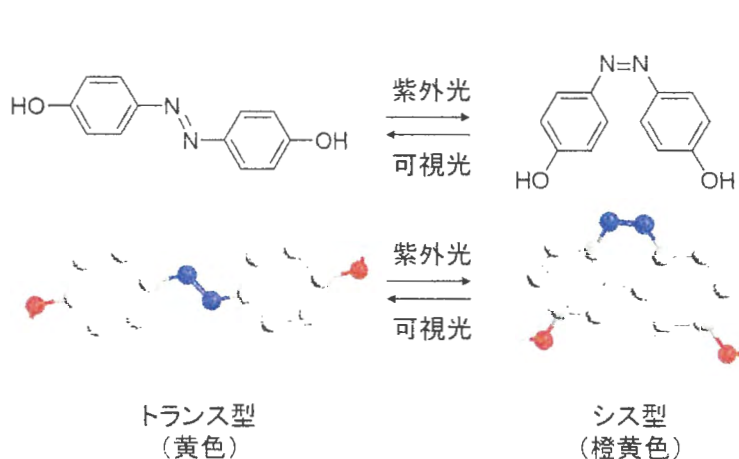
作製した液晶フィルムは紫外光を照射すると外形変化が認められ、照射をやめると瞬時に外形が元に戻った（図3）。このことから、液晶フィルムは光または熱によって可逆的に外形を変化することができ、さらにシス体からトランス体への構造変化は非常に速いことが考えられる。また、アゾベンゼンのトランス体の光吸収スペクトルは300nm~400nmであるが、液晶フィルムの吸光度測定の結果（図4）より、365nm付近にあったピークは紫外光によりトランス体からシス体へと変化したことが考えられる。また、紫外光の照射をやめた直後から外形が戻りはじめたことから、熱または可視光によりシス体からトランス体へと構造が変化したことが考えられる。よってこの紫外光照射による外形変化がアゾ化合物の構造変化に依存した動きであることが考えられる。

6. 学習教材の開発

ここまでの研究の成果をふまえて、アゾ含有高分子薄膜を用いた教材と、それを用いた指導方法について考えた。まず、市販されているアゾ化合物を出発物質として光で動く分子アクチュエーターを作製することができた。図3より光エネルギーが力学的エネルギーに変換されていることが分かった。なぜ光を照射することで外形変化が得られるのだろうか？それは、アゾ化合物がトランス体からシス体へと分子構造が変化的こと（図1c）と、化合物3（4,4'-ビス[6-(アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ]アゾベンゼン）の単量体（モノマー）が液晶材料3種と重合し協同現象を引き起こすことが関係している。これらの事象は高校化学で学習する内容で十分説明可能であり、理解する過程で自分たちが学校で学習している内容が大学や各研究機関で実際に行われている研究に結びついていることを実感できると考える。さらに、有機化合物の構造決定は、教科書内では（1）元素分析による組成式の決定（2）凝固点降下などによる分子量の推定（3）分子式の決定（4）臭素水を用いた不飽和結合の存在情報やヨードホルム反応などによる部分骨格情報に基づく構造の推定とされているが、現在化学の研究現場ではそのほとんどが質量分析と核磁気共鳴（NMR）を用いて行われている。本研究でも実際

に化合物 1 (4, 4-ヒドロキシアゾベンゼン) から化合物 2 (4,4-ビス (6-ヒドロキシヘキシルオキシ) アゾベンゼン)、化合物 2 から化合物 3 (4,4-ビス [6- (アクリロイルオキシ) ヘキシルオキシ] アゾベンゼン) を合成する過程でそれぞれの手法を用いて有機化合物の構造を決定している。質量分析や NMR は教科書内でも発展的内容としてすでに扱われており、本研究で作製した分子アクチュエーターの合成過程を理解する過程で同時に網羅することができる。さらに、中学校 3 学年ではエネルギー変換と科学技術の利用について学習するが、光で動く分子アクチュエーターを用いれば、光エネルギーから力学的エネルギーという新しい教材として活用でき、かつ「この新素材を何に応用するか？」などといった問いかけをすることにより、生徒の創造性、科学的に探求する能力と態度、問題解決能力を育成することができよう。実際にこの分子アクチュエーターを使ったモーターの作製⁶⁾や人工筋肉への応用⁷⁾といった研究例が報告されている。

以下に高校化学分野で実践する場合のモデル授業を考案した。実際の授業内で一から 4, 4-ヒドロキシアゾベンゼンを用いて合成するには授業時数が足りないことが考えられるため、化合物 3 と液晶高分子を混ぜ合わせ光重合させるところから始めるのが適切だと考えた。また、この過程を補う合成の場面、実際の薄膜の作製の様子や、モデル的実験結果、エネルギー変換に関する発問などのプレゼンテーション資料を用意した。この分子アクチュエーターを理解する補助的なデジタルコンテンツとして分子モデルも加えた。このデジタルコンテンツは 2 次元的な動きだけでなく 3 次元的な動きを把握するのに効果的だと考えられる。



項目	内容
1	本講義の目的
2	本講義の到達目標
3	本講義の学習内容
4	本講義の学習方法
5	本講義の学習評価
6	本講義の学習環境
7	本講義の学習資源
8	本講義の学習成果
9	本講義の学習評価
10	本講義の学習成果
11	本講義の学習成果
12	本講義の学習成果
13	本講義の学習成果
14	本講義の学習成果
15	本講義の学習成果
16	本講義の学習成果
17	本講義の学習成果
18	本講義の学習成果
19	本講義の学習成果
20	本講義の学習成果
21	本講義の学習成果
22	本講義の学習成果
23	本講義の学習成果
24	本講義の学習成果
25	本講義の学習成果
26	本講義の学習成果
27	本講義の学習成果
28	本講義の学習成果
29	本講義の学習成果
30	本講義の学習成果
31	本講義の学習成果
32	本講義の学習成果
33	本講義の学習成果
34	本講義の学習成果
35	本講義の学習成果
36	本講義の学習成果
37	本講義の学習成果
38	本講義の学習成果
39	本講義の学習成果
40	本講義の学習成果
41	本講義の学習成果
42	本講義の学習成果
43	本講義の学習成果
44	本講義の学習成果
45	本講義の学習成果
46	本講義の学習成果
47	本講義の学習成果
48	本講義の学習成果
49	本講義の学習成果
50	本講義の学習成果
51	本講義の学習成果
52	本講義の学習成果
53	本講義の学習成果
54	本講義の学習成果
55	本講義の学習成果
56	本講義の学習成果
57	本講義の学習成果
58	本講義の学習成果
59	本講義の学習成果
60	本講義の学習成果
61	本講義の学習成果
62	本講義の学習成果
63	本講義の学習成果
64	本講義の学習成果
65	本講義の学習成果
66	本講義の学習成果
67	本講義の学習成果
68	本講義の学習成果
69	本講義の学習成果
70	本講義の学習成果
71	本講義の学習成果
72	本講義の学習成果
73	本講義の学習成果
74	本講義の学習成果
75	本講義の学習成果
76	本講義の学習成果
77	本講義の学習成果
78	本講義の学習成果
79	本講義の学習成果
80	本講義の学習成果
81	本講義の学習成果
82	本講義の学習成果
83	本講義の学習成果
84	本講義の学習成果
85	本講義の学習成果
86	本講義の学習成果
87	本講義の学習成果
88	本講義の学習成果
89	本講義の学習成果
90	本講義の学習成果
91	本講義の学習成果
92	本講義の学習成果
93	本講義の学習成果
94	本講義の学習成果
95	本講義の学習成果
96	本講義の学習成果
97	本講義の学習成果
98	本講義の学習成果
99	本講義の学習成果
100	本講義の学習成果

図 5 分子モデル (左) とモデル授業の教案 (右)

7. 解決すべき課題

今後の課題として、この分子アクチュエーターを使って実際に授業する場合、まず教員側の事前準備に対する負担の大きさが挙げられる。市販の化合物 1 (4, 4-ヒドロキシアゾベンゼン) から化合物 3 (4,4-ビス [6- (アクリロイルオキシ) ヘキシルオキシ] アゾベンゼン) を合成する過程までに最低 5 日はかかる。他業務を行いながら、これだけの時間を確保するのは難しいだろう。また、温度可変付きのホットプレートや液晶セルなどが必要であり、学校現場に既にあるものだけで作ることが難しいことも課題の一つである。さらに、すべての工程において

有機溶媒を使用するため、取り扱いには十分に注意する必要がある。したがって有機溶媒に対する教員側の十分な知識と実験の技術が求められることになる。今後は実験の簡略化はもちろんのこと、授業実践による理解度の調査などが必要であり、これらの諸課題を克服するためにもさらなる検討を続けていきたい。

8. 参考文献

- 1) 文部科学省「高等学校学習指導要領解説理科編 理数編」(2008)。
- 2) S. Kobatake, M. Irie, Bull., Single-Crystalline Photochromism of Diarylethenes. Chem. Soc. Jpn. (Award Accounts), Vol. 77(2), 195-210 (2004).
- 3) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie., Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation. Nature, Vol.446, 778-781 (2007).
- 4) Emi Uchida, Reiko Azumi & Yasuo Norikane. Light-induced crawling of crystals on a glass surface. Nature Communications, Vol. 6, 7310 (2015).
- 5) Supitchaya Iamsaard, Sarah J. Abhoff, Benjamin Matt, Tibor Kudernac, Jeroen J. L. M. Cornelissen, Stephen P. Fletcher & Nathalie Katsonis., Conversion of light into macroscopic helical motion. Nature, Vol. 6, 229-235 (2014).
- 6) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett and T. Ikeda., Photomobile Polymer Materials - Towards Light-Driven Plastic Motors. Angew Chem., Vol. 47(27) (2008).
- 7) 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, Vol. 330 (6005), 808 - 811 (2010).