

「単一分子・原子レベルの反応制御」  
平成9年度採択研究代表者

入江 正浩

(九州大学大学院工学研究院 教授)

## 完全フォトクロミック反応系の構築

### 1. 研究実施の概要

フォトクロミック分子は、光の照射により可逆に分子構造を変える性質をもち、様々の分子物性が光変化する。このフォトクロミック分子を対象として、その極限性能(高効率性：主反応量子収率 = 1、高選択性：副反応量子収率 = 0)の達成をめざしている。すなわち、熱安定フォトクロミックジアリアルエテン分子系を対象として、閉環反応量子収率が限りなく1(100%)に近い分子系を構築すること、さらに、光劣化機構を解明してその防止策を明らかにし、劣化しにくい分子系を設計、合成することを目標とした。また、ジアリアルエテン分子結晶について、フォトクロミック反応に伴う固体物性、特に結晶表面モルフォロジーの光誘起変化のAFMによる追跡を試みた。

### 2. 研究実施内容

ジアリアルエテンのいくつかは、単結晶状態においてフォトクロミック反応する。これらの結晶中において、ジアリアルエテン分子はいずれもアンチパラレルコンフォメーションで配置していることから、結晶格子が反応を妨げることがなければ、高い光閉環反応量子収率が期待される。このことを確認するために、4種のジアリアルエテン単結晶の光閉環反応の量子収率を求めた。それらの内2つのジアリアルエテン(bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopenteneとbis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopentene)の光閉環反応の量子収率は1.0と得られ、100%の効率で光閉環反応のすすんでいることが確認された。結晶中においては、コンフォメーションが光反応に有利なアンチパラレルコンフォメーションに規制されているために、非常に高効率で光着色反応が進行したと考えられる。完全フォトクロミック反応が実現したことになる。

ジアリアルエテンの着色閉環体が優れた熱安定性をもつ理由として、Hellerらは逆旋的にすすむ熱開環反応がチオフェン環の2位のメチル基により妨げるためであるとしている。これに対して、我々は、熱開環反応も同旋的にすすみ、そのエネルギー障壁の高いことが、熱安定性の理由であると言う説を唱えている。このいずれが正しいかを判定するには、熱開環反応が逆旋的か同旋的のいずれですすんでいる

かを調べればよい。この目的で、bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopenteneの単結晶状態での熱開環反応に伴う構造変化をX線構造解析法により直接追跡した。その結果、熱開環反応が同旋的にすすんでいることが証明され、我々の説の正しいことが確認された。

結晶格子中においてフォトクロミック分子が光異性化すると、分子の幾何構造変化により、単位格子サイズが変化する。このことは、bis(2,4-dimethyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopenteneの光反応に伴うin situ X線構造解析により確認された。単位格子サイズが変化すれば、それに伴い結晶の形状も変化すると思われる。結晶の形状変化は、結晶表面のモルフォロジーに最も鋭敏に反映されると考えられることから、結晶表面のモルフォロジー変化を、光照射時間を変えながらAFMにより測定した。用いた単結晶は、bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopenteneの単結晶である。この結晶を青く着色させる12mW/cm<sup>2</sup>強度の366nm光を10s照射すると、(100)面では、1nmのステップが現れた。照射時間が10s以内だと変化は現れず、また照射時間を10s以上長くすると、2あるいは3nmのステップが出現した。これらのステップは、500nm以上の可視光照射により結晶の青色を消色させると消滅した。一方、(010)面では、15sの紫外光照射により、谷が現れた。これらのフォトクロミック反応に伴う表面モルフォロジー変化を解釈するために、単結晶X線構造解析を行い、フォトクロミック反応に伴い、分子長、分子厚みともに閉環反応により減少することを確認した。結晶を構成する分子がフォトクロミック反応に伴い構造を変え、その構造変化が分子配列の違いにより、ステップと谷を形成したと説明された。

ジリールエテン開環体は、閉環反量子収率が高いことから、一般に蛍光性を持たない。また、閉環体も蛍光性を持つものは、ビスベンゾチエニルエテンのみである。もし、ジアリールエテンに蛍光性を持たせ、その蛍光特性を光照射により制御することが出来れば、光記録の蛍光読み出し、FRETなどの蛍光プローブへの応用、レーザ発振の光制御などが可能になると期待される。この目的で、フェニルエチニルアントラセンを持つジアリールエテンを合成した。この開環体は、0.83と言う非常に高い蛍光量子収率を示した。一方、閉環体では蛍光性は認められなかった。このフォトクロミック分子を用いて334nmの窒素レーザを用いてレーザ発振を試みたところ、500nm付近にスペクトル幅の狭い寿命が窒素レーザと同様のレーザ発振が確認された。このレーザ発振は、紫外光照射により閉環体を生成させると認められなくなった。

ジアリールエテンは、紫外光照射によって着色するのみならず、高エネルギー放射線によっても着色すると期待される。それは、着色の量子収率が退色の量子収率よりも高いことから、両者が同時に高エネルギーにより励起された場合、着色反応

が優先すると考えられるからである。そこで、bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopenteneを種々の溶媒に溶解し、放射線照射による着色の程度を追跡した。THF, ヘキサン、ジクロロメタン中においては着色は認められなかったが、ベンゼンを溶媒とすると着色が認められた。これは、ベンゼン中においてはエネルギー移動が可能なためと考えられる。実際、この着色変化を放射線カラー線量計として用いるには、固体化が必要となる。様々な高分子フィルムに上記ジアリールエテンを分子分散させ、 $\gamma$ 線照射による着色を検討した。PMMA、アモルファスポリオレフィンを用いた場合、着色はわずかであったが、ポリスチレンでは明らかに効率よい着色が認められた。更なる高効率化をめざして、研究をすすめる。

上記すべての光反応は、ピコ秒の高速ですすむ。ピコ秒時間領域で光反応を直接追跡し、その光反応機構を明らかにすることは、有用なジアリールエテンを分子設計・材料設計するために欠かせない。この視点から、ピコ秒・フェムト秒レーザーフォトリシスをすすめている。今年度は、昨年見出した2光子光開環反応について、その反応機構の詳細を詰めると共に、この機構がジアリールエテンに一般的な現象であるかの確認を行った。光開環反応量子収率が極端に小さいbis(2-methoxy-5-phenyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopenteneについて同様の2光子励起を試みた所、この分子においても、1光子励起と比較して2光子励起で、開環反応の反応効率の増大することが認められた。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, M. Irie

Photochromism of 1, 2-Bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase. Conrotatory Thermal Cycloreversion of the Closed-Ring Isomer

J. Am. Chem. Soc., 122, 12135-12141(2000)

T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie

Reversible Diastereoselective Photocyclization of a Diarylethene in a Single-Crystalline Phase

J. Am. Chem. Soc., 122, 9631-9637(2000)

K. Matsuda, M. Irie

Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using a Photochromic Spin Coupler : An ESR Study

J. Am. Chem. Soc., 122, 8309-8310(2000)

K. Matsuda, M. Irie

A Diarylethene with Two Nitronyl Nitroxides : Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction

J. Am. Chem. Soc., 122, 7195-7201( 2000 )  
M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato  
Photochromism of 1, 2-Bis( 2-methyl-5-phenyl-3-thienyl )perfluorocyclopentene in  
a Single-Crystalline Phase  
J. Am. Chem. Soc., 122, 4871-4876( 2000 )  
T. Yamada, S. Kobatake, K. Muto, M. Irie  
X-ray Crystallographic Study on Single-Crystalline Photochromism of Bis( 2, 5-  
dimethyl-3-thienyl )perfluorocyclopentene  
J. Am. Chem. Soc., 122, 1589-1592( 2000 )  
M. Irie  
Diarylethenes for Memories and Switches  
Chem. Rev., 100, 1685-1716( 2000 )  
M. Irie  
Photochromism: Memories and Switches - Introduction  
Chem. Rev., 100, 1683-1684( 2000 )  
T. Fukaminato, T. Kawai, M. Irie  
Three-Dimensional Optical Recording on a Polyester Film Having Photochromic  
Thioindigo Moieties in the Main Chain  
Jpn. J. Appl. Phys., 39, L633-L634( 2000 )  
M. Takeshita, M. Yamada, N. Kato, M. Irie  
Photochromism of Dithienylethene-bis( trimethylammonium )iodide in  
Cyclodextrin Cavities  
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 619-622( 2000 )  
T. Yamaguchi, T. Inagawa, H. Nakazumi, S. Irie, M. Irie  
Photoswitching of Helical Twisting Power of a Chiral Diarylethene Dopant :  
Pitch Change in a Chiral Nematic Liquid Crystal  
Chem. Mater., 12, 869-871( 2000 )  
K. Higashiguchi, K. Matsuda, S. Kobatake, T. Yamada, T. Kawai, M. Irie  
Fatigue Mechanism of Photochromic 1,2-Bis( 2, 5-dimethyl-3-thienyl )per-  
fluorocyclopentene  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 2389-2394( 2000 )  
S. Irie, M. Irie  
Radiation-Induced Coloration of Photochromic Dithienylethene Derivatives  
in Polymer Matrices  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 2385-2388( 2000 )

T. Yamada, S. Kobatake, 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, 2179-2184(2000)

K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Yamada, T. Kawai, M. Irie  
Fatigue Mechanism of Photochromic 1,2-Bis(3-thienyl)perfluorocyclopentene  
Chem. Lett., 1358-1359(2000)

S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie  
Photochromism of Diarylethenes Having Isopropyl Groups at the Reactive  
Carbons. Thermal Cycloreversion of the Closed-Ring Isomers  
Chem. Lett., 1340-1341(2000)

M-S. Kim, T. Kawai, M. Irie  
Synthesis of Amorphous Diarylethenes Having Diphenylethenyl Substituents  
Chem. Lett., 1188-1189(2000)

K. Uchida, Y. Kawai, Y. Shimizu, V. Vill, M. Irie  
An Optically Active Diarylethene Having Cholesterol Units: A Dopant for  
Photoswitching of Liquid Crystal Phases  
Chem. Lett., 654-655(2000)

K. Matsuda, M. Irie  
Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction: A Diarylethene  
Photochromic Spin Coupler  
Chem. Lett., 16-17(2000)

K. Matsuda, M. Irie  
Photochromism of Diarylethenes Having Nitronyl Nitroxides  
Tetrahedron Lett., 41, 2577-2580(2000)

M-S. Kim, T. Kawai, M. Irie  
Synthesis and Photochromism of Amorphous Diarylethene Having Styryl  
Substituents  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, 251-255(2000)

J.A. Delaire, I. Fanton-Maltes, J. Chauvin, K. Nakatani, M. Irie  
Nonlinear Optical Properties of Diarylethenes  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, 233-238(2000)

S. Irie, M. Irie  
Radiation Sensitivity of Photochromic Diarylethenes

Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, 179-184( 2000 )  
 K. Matsuda, M. Irie  
 Photoswitching of Magnetic Properties by using Diarylethene Photochromic Spin Coupler  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, 155-160( 2000 )  
 M. Yamada, M. Takeshita, M. Irie  
 Photochromism of Diarylethene Diammonium Derivative in the Cyclodextrin Cavity  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, 107-112( 2000 )  
 Y. Abe, S. Okada, T. Horii, R. Nakao, M. Irie  
 MNDO-PM3 MO Studies on the Thermal Enantiomerization of 1', 3', 3'-Trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2, 2'-Indoline]  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, 95-100( 2000 )  
 K. Kasatani, S. Kambe, M. Irie  
 Photochromic Reaction and Fluorescence of Dithienylethenes in Solid States  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, 45-50( 2000 )

K. Uchida, E. Tsuchida, S. Nakamura, S. Kobatake, M. Irie  
 Photochromic Reactions of Diarylethenes with Isopropyl Groups  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 345, 9-14( 2000 )  
 T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, M. Irie  
 Photochromism of a Diarylethene Having a Chiral Substituent in the Crystalline Phase  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 344, 307-312( 2000 )  
 T. Weitzel, U. Wild, M. Amlung, H. Durr, M. Irie  
 New Photochromic Materials for Holographic Recording  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 344, 191-198( 2000 )  
 S. Kobatake, T. Yamada, M. Irie  
 Photochromism of Diarylethenes in Single-Crystalline Phases  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 344, 185-190( 2000 )  
 N. Ohtaka, Y. Hase, K. Uchida, M. Irie, N. Tamai  
 Femtosecond Spectroscopic Study on Photochromic Diarylethenes with Terthiophene  
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 344, 83-88( 2000 )  
 M. Irie

Photochromism of Diarylethenes in Confined Reaction Spaces  
Molecular and Supramolecular Photochemistry, 5, 111-141( 2000 )