

「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科 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ールエテン分子系を対象として、光閉環反応(光着色反応)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、光開環反応(光退色反応)についても、その反応量子収率を限りなく0にする、あるいは限りなく1に近づける分子設計指針を明らかにすることをめざしている。

2. 研究実施内容

昨年度の研究において、単結晶状態においてフォトクロミック反応する2種のジアリールエテン(1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopenteneと1,2-bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene)の光閉環反応の量子収率を求めた所、1.0と得られ、100%の効率で光閉環反応のすすむことを確認した。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。本年度は、この普遍性を確認するために、更に8種のジアリールエテンについて、X線構造解析により反応する炭素間距離を求めるとともに、それらの光閉環反応量子収率を測定した。その結果、反応する炭素間距離が4.0Å以内であると、ほぼ1の量子収率で光閉環反応するが、その距離が4.0Å以上であると、全く光閉環反応しないことが認められた。結晶中においては、距離に依存してon/off的な光反応性をもつことが明らかとなった。

結晶相反応の特徴の一つは、分子のコンフォメーションが固定されており、その分子のコンフォメーションをX線構造解析により確定できることから、コンフォメーションと反応性との相関に関して精緻な議論が可能になることである。特に、多形を形成する結晶(同じ分子が異なったコンフォメーションで配置している結晶)では、分子が同じでコンフォメーションのみが異なることから、もし、量子収率が多形結晶の間で異なれば、疑いなくコンフォメーションの違いによるものと断定できる。

1,2-bis(2-methyl-5-*p*-methoxyphenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene が、シクロヘキサンからの再結晶により4種の多形を与えることが見出され、これらは、X線構造解析により、側鎖のフェニル環とチオフェン環との回転角が異なっていたことが明らかにされた。これら4種の結晶について、光閉環反応量子収率、光開環反応量子収率、閉環体の吸収スペクトルを測定した。その結果、光閉環反応量子収率はいずれもほぼ 1(100%)で変わりがなかったが、光開環反応量子収率は多形結晶間で異なり、4倍もの差が認められた。また、この大小は吸収スペクトルと相関があり、吸収スペクトルが長波長化すると、小さくなることを見出された。X線構造解析から、量子収率の高い結晶では、側鎖のフェニル環が中心のシクロヘキサジェン平面に対して同一平面になく回転していることも認められた。これらの結果は、光開環反応量子収率(光退色量子収率)は側鎖フェニル基のコンフォメーションに依存し、チオフェン環とフェニル環がねじれると高い開環量子収率と短波長吸収スペクトルを与えることを示している。

2種のジアリールエテンを含む2成分結晶を作成して、その光反応性と光着色とを観測した。それぞれ単独では、赤もしくは青に着色する 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-perfluorocyclopentene と 1,2-bis(2-methyl-5-*p*-methoxyphenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene とが 95 : 5 で混合した単結晶に、370 nm 及び 405 nm 光を照射すると、それぞれの照射位置が、赤あるいは青に着色した。これは、2種のジアリールエテンが分子レベルで混合した2成分結晶を形成していることを示している。

ジアリールエテン分子は、光閉環反応するとエナンチオマー対を生成する。この2つのエナンチオマーの一方のみを選択的に生成させることが出来れば、不斉合成反応の一つとして興味深いのみならず、単結晶においてその現象が起これば、光学材料としても有用である。これまで、不斉基が結合したジアリールエテン結晶の不斉光反応を検討してきた。今年度後半になって、ようやく、不斉源をもたないジアリールエテン分子 (1,2-bis(2-methyl-5-*m*-formylphenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene) からなる結晶において不斉光反応を実現させることに成功した。「絶対不斉合成」の一つを認めた。

光閉環反応(光着色反応)のみならず、光開環反応(光退色反応)の量子収率を制御することも検討した。すなわち、光退色反応が著しく遅い、言い替えると光開環反応量子収率が限りなく 0 に近い分子を作り上げる分子設計指針の確立をめざした。このような分子材料は、環境光によっても退色しないことから、マーキングなどへの表示分野への応用が可能である。これまでに、ジアリールエテンのアリール基にオリゴチオフェンなど π -共役鎖を導入すると、光開環量子収率が抑えられることが知られている。しかし、この場合、合成プロセスが煩雑で実用に適さない。より簡便に光開環反応を抑える方法として、アルコキシ基、特に、メキシ基の導入が有効であることを見出した。メトキシ基を反応する炭素に導入した 1,2-bis(2-methoxy-5-phenyl-3-thienyl)-perfluorocyclopentene は、全くと言って良いほど光退色しないことを認めた。その光開環反応量子収率は 10^{-5} 程度であった。現在、この原因がどこにあるかを明らかにするために理論計算をすすめている。

スイッチ機能は、ジアリールエテン分子の特徴的な機能の一つである。蛍光特性、分子内磁気

的相互作用、導電性などを光スイッチすることを試みている。レーザ色素とジアリールエテンとを結合させ、レーザ発振機能を光制御することに成功した。また、両アリール基にスピンを導入して、磁氣的相互作用の制御を試みた。両アリール基は、開環状態では π -共役は連結されていないが、閉環状態になると連結されるようになる。このことから、ジアリールエテンユニットは、 π -共役連鎖を結合(ON)、切断(OFF)するスイッチとして機能する。実際、ジアリールエテンを2つ結合させたダイマーを合成し、その両端にニトニルニトロキシド基を導入したところ、両ラジカルの相互作用がジアリールエテンの開環/閉環反応により制御され、ジアリールエテン2つが共に光閉環反応した時にのみ分子内磁氣的相互作用することを確認した。

本年度から、単一分子計測を始めた。フォトクロミック分子は、分子一個の光応答がそれらから構成される素子の機能を支配する稀な例である。言い替えると、一個の分子で機能が果たせることになる。一個の分子のフォトクロミック反応を用いると、究極の極微光メモリ素子を作ることができる。これまで多くの研究者が、単一分子のフォトクロミズムを検出しようとしたが、未だに成功していない。これは、単一分子計測に適したフォトクロミック分子が存在していなかったためである。我々が開発してきたジアリールエテンは、唯一、単一分子計測に適した分子である。このことから、単一分子光メモリへの応用可能な「ジアリールエテン分子とフェネチルアントラセンとをアダマンチル基を介して結合させた分子」を合成し、その光スイッチ機能を溶液中、および単一分子系で測定し、その評価をはじめた。単一分子計測の測定技術の改良、改変をさらにすすめている所である。

3. 研究実施体制

(1) 入江グループ

① 研究代表者 入江正浩(九州大学大学院工学研究院 教授)

② 研究項目

1. 単結晶フォトクロミズムの反応機構の解明
2. 多成分フォトクロミック結晶の作成と評価
3. キラルフォトクロミック反応
4. 光開環反応(光退色反応)量子収率の制御
5. スイッチ機能をもつジアリールエテンの合成と評価
6. 放射線カラー線量計

(2) 大須賀グループ

① 研究代表者 大須賀篤弘(京都大学大学院理学研究科 教授)

② 研究項目

ゲート機能をもつポルフィリン超分子の設計と合成

(3) 板谷グループ

① 研究代表者 板谷 明(京都工芸繊維大学繊維学部 教授)

② 研究項目

超高速分光法による可逆光化学反応解析

(4) 尾関グループ

① 研究代表者 尾関智二(東京工業大学理工学研究科 助教授)

② 研究項目

フォトクロミック結晶の構造解析

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文発表

○ M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi

Reversible Surface Morphology Changes of a Photochromic Diarylethene Single Crystal by Photoirradiation
Science, 291, 1769-1772 (2001)

○ K. Matsuda, M. Irie

Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using a Diarylethene Dimer
J. Am. Chem. Soc., 123, 9896-9897 (2001)

○ H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura, M. Irie

Multiphoton Gated Photochromic Reaction in a Diarylethene Derivative
J. Am. Chem. Soc., 123, 753-754 (2001)

○ K. Matsuda, M. Irie

Photochromism of Diarylethenes with Two Nitronyl Nitroxides: Photoswitching of an Intramolecular Magnetic Interaction
Chem. Eur. J., 7, 3466 - 3473 (2001)

○ T. Kawai, T. Konishi, K. Matsuda, M. Irie

Photo-generation of Acids and its Fluorescence Detection in a Small Area: a Near-Field Write-Once Memory
Jpn. J. Appl. Phys., 40, 5145 - 5148 (2001)

○ J. Chauvin, T. Kawai, M. Irie

Refractive Index Change of an Amorphous Bisbenzothienylethene
Jpn. J. Appl. Phys., 40, 2518 - 2522 (2001)

○ K. Matsuda, M. Matsuo, M. Irie

Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using Diarylethene with Oligothiophene π -Conjugated Chain
J. Org. Chem., 66, 8799 - 8803 (2001)

○ T. Yamada, K. Muto, S. Kobatake, M. Irie

Crystal Structure-Reactivity Correlation in Single-Crystalline Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene
J. Org. Chem., 66, 6164 - 6168 (2001)

- K. Yagi, C-F. Song, M. Irie
Synthesis of Fluorescent Diarylethenes Having a 2,4,5-Triphenyl- imidazole Chromophore
J. Org. Chem., 66, 5419 – 5423 (2001)
- A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie
Synthesis and Photoisomerization of Dithienylethene-Bridged Diporphyrins
J. Org. Chem. 66, 3913 – 3923 (2001)
- T. Kawai, T. Sasaki, M. Irie
A Photoresponsive Laser Dye Containing Photochromic Dithienylethene Units
Chem. Commun., 711 – 712 (2001)
- K, Shibata, S. Kobatake, M. Irie
Extraordinarily Low Cycloreversion Quantum Yields of Photochromic
Diarylethenes with Methoxy Substituents
Chem. Lett., 618 – 619 (2001)
- M-S. Kim, T. Kawai, M. Irie
Synthesis of Fluorescent Amorphous Diarylethenes
Chem. Lett., 702 – 703 (2001)
- K. Matsuda, M. Matsuo, M. Irie
Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using Photochromic
Diarylethene Spin Coupler: Introduction of Thiophene Spacer
Chem. Lett., 436 – 437 (2001)
- K. Uchida, M. Fujita, Y. Aoi, M. Saito, M. Irie
Photochromism of Diarylethenes on Porous Aluminum Oxide: Fatigue
Resistance and Redox Potential of the Photochromes
Chem. Lett., 366 – 367 (2001)
- M. Fukudome, K. Kamiyama, T. Kawai, M. Irie
Photochromism of Dithienylethene Having Diphenylamino Side Groups in
Bulk Amorphous Phase
Chem. Lett., 70 – 71 (2001)
- K. Matsuda, S. Yamamoto, M. Irie
Diastereoselective Cyclization of a Diarylethene Having a Chiral N-phenylethylamide
Substituent in Crystals
Tetrahedron Letters, 42, 7291 – 7293 (2001)
- K. Uchida, T. Matsuoka, S. Kobatake, T. Tamaguchi, M. Irie
Substituent Effect on the Photochromic Reactivity of Bis(2-thienyl)per-fluorocyclopentenes
Tetrahedron, 57, 4559 – 4565 (2001)
- T. Yamaguchi, T. Inagawa, h. Nakazumi, S. Irie, M. Irie

Photoswitching of Helical Twisting Power by Chiral Diarylethene Dopants
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 365, 861 – 866 (2001)

- M. Gu, J. O. Amistoso, A. Toriumi, M. Irie, S. Kawata

Effect of Saturable Response to Two-photon Absorption on the Readout
Signal Level of Three-dimensional Bit Optical Data Storage in a
Photochromic Polymer

Appl. Phys. Lett., 79, 148 – 150 (2001)

- T. Yamaguchi, Y. Tanaka, H. Nakazumi, K. Uchida, M. Irie

Enantioresolution and Absolute Stereochemistry of a Photochromic
Bis(benzo[b]thienyl)ethene Compound

Enantiomer, 6, 309 – 311 (2001)

- T. Yamaguchi, T. Inagawa, H. Nakazumi, S. Irie, M. Irie

Photoinduced Pitch Changes in Chiral Nematic Liquid Crystals Formed
By Doping with Chiral Diarylethene

J. Mater. Chem., 11, 2453 – 2458 (2001)

- T. Tsujioka, M. Irie

Two-photon Absorption in Photochromic Layer with Highly Localized
Coherent Photons

Opt. Rev., 8, 206 – 207 (2001)

- T. Fukaminato, S. Kobatake, T. Kawai, M. Irie

Three-dimensional Erasable Optical Memory Using a Photochromic Diarylethene
Single Crystal as the Recording Medium

Proc. Japan Acad., 77, Ser. B, 30 – 35 (2001)

- (2) 特許出願

平成 13 年度 国内 1件、海外 1件