

「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)

## 「完全フोटクロミック反応系の構築」

### 1. 研究実施の概要

フोट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。このフोट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、熱安定フोटクロミックジアリールエテン分子系において、閉環反応量子収率が1に限りなく近い分子系を設計・合成・作成すること、また、光劣化の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・合成することを目指した。今年度は、前者については、確率論的に反応効率を向上させる試み、結晶における光反応量子収率の測定方法の確立を、後者については、光反応劣化物の同定とその防止策を検討した。

### 2. 研究実施内容

ジアリールエテン分子系は、その両異性体が熱的に安定であり、また溶液中において比較的高い光着色/光退色繰り返し耐久性をもつことを特徴としている。この分子系に、高い反応効率と優れた耐久性を付与することが出来れば、応用の範囲は広がる。まず、反応効率向上の試みを述べる。

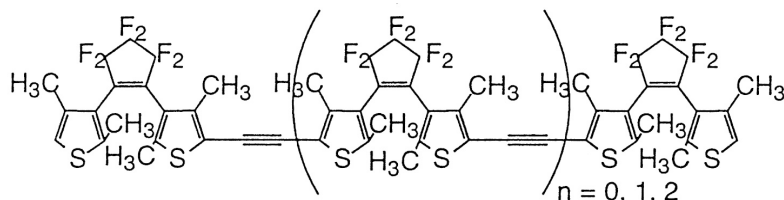
ジアリールエテンには2つのコンフォメーション（アンチパラレルとパラレルコンフォメーション）が共存し、溶液中ではそれらが交替している。これら2つのコンフォメーションの内、アンチパラレルコンフォメーションのみが光反応性をもつ。両者は、通常1：1で存在しているため、光反応量子収率は0.5を超えることが出来ない。0.5以上の高い光反応量子収率を得るには、なんらかの方法によりアンチパラレルコンフォメーションの割合を高めることが必要になる。基底状態における存在比を変える方法と、励起状態における存在比を高める方法とがある。

昨年度は、嵩高い置換基の導入と、シクロデキストリン空孔へ閉じこめることにより、基底状態におけるアンチパラレルコンフォメーションの割合を増加させ、量子収率を増大させることに成功した。基底状態のコンフォメーションを規制するもう1つの方法は、結晶格子に閉じこめることである。結晶中においては、分子は最も安定なコンフォメーションを取ることから、アンチパラレルコンフォメーションが

最も安定なコンフォメーションであれば、すべての分子が光反応可能なアンチパラレル型になり、量子収率が增大すると期待される。

これまで合成したジアリールエテン単結晶の結晶構造解析を行った所、多くの分子はアンチパラレルコンフォメーションで結晶化していることが確認された。コンフォメーションを規制する点から、結晶は理想的である。しかし、結晶中で必ず反応効率が高くなるとは断言できない。結晶格子が反応を妨げる可能性があるからである。結晶での反応性、すなわち量子収率を正確に測定する必要がある。そこで、信頼性のある測定方法の確立をまずめざした。フリルフルギドを高分子フィルムに分散し、その量子収率をフリルフルギド溶液との比較により決定し、このフリルフルギド高分子フィルムとの比較により、ジアリールエテン単結晶の光反応量子収率を測定した。bis (2,5-dimethyl-3-thienyl)-perfluorocyclopenteneとbis (2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene について光閉環反応量子収率を測定したところ、それぞれ0.82, 0.96と求められた。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るとともに、非常に高効率で光着色反応の進行することが確認された。今後、完全フォトクロミック反応をめざし、更に高い（100%）量子収率をもつ結晶の探索をすすめる。

もう一つの励起状態におけるアンチパラレルコンフォメーションの存在比を高める目的で、下記のジチエニルエテンオリゴマー3種を合成した。



ジアリールエテンを複数個含むこれらのオリゴマーには、必ず光反応可能なアンチパラレルコンフォメーションが存在する。このアンチパラレルコンフォメーションへ励起状態を移動させることができれば、反応効率は増大することになる。ヘキサン中において量子収率を測定したところ、量子収率は、モノマーの0.20からテトラマーの0.40にまで、2倍に増大することが認められた。励起状態がオリゴマー中を移動して、光反応可能なアンチパラレルコンフォメーションへ移り、光着色反応したことになる。この方法も、光反応効率を向上させる有用な方法である。

優れた光耐久性を付与するには、光劣化機構を解明することが不可欠である。ジアリールエテンの多くは繰り返し耐久性に優れているが、比較的劣化し易いものもある。光劣化し易いものでは、劣化生成物を単離・同定できる可能性がある。そこ

でbis- (2,5-dimethyl-3-thienyl) perfluorocyclopenteneとbis (2-methyl-5-phenyl-3thienyl)-perfluoro-cyclopenteneについて、その光劣化生成物をHPLCにより単離し、その構造決定を行った。劣化生成物は2種類存在し、硫黄原子を含む6員環が2つ縮環したものとフッ素原子と水素原子のとれた閉環構造のものであった。

ジアリールエテン単結晶特有の反応性および物性の制御についても研究をすすめた。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、不斉反応の1つとして興味深い。このような不斉反応を単結晶状態において行わせることが出来れば、有用な光学材料が得られると期待される。ジアリールエテンに不斉置換基を導入して、不斉結晶を作成し光反応を行わせると、ジアステレロ選択的(99%de)に、言い替えるとトポケミカル的に光閉環反応することを、生成物を単離することにより明らかにした。また、光反応過程を、X線構造解析により直接的に追跡することにも成功した。このことにより、生成物の絶対構造を決定することが出来た。

ジアリールエテンは、光閉環/開環反応に伴ってその着色状態を変えるのみならず、 $\pi$ -共役構造が変化する。両アリール基は、開環状態では $\pi$ -共役は連結されていない(OFF状態)が、閉環状態では連結(ON状態)される。このことからジアリールエテン分子は、光スイッチユニットとして用いることができる。この視点から、両アリール基に安定ラジカルをもつ分子を合成して、ラジカル間相互作用を光スイッチすることを試みた。相互作用の程度を、磁化率の測定およびESRスペクトル測定から評価し、確かに相互作用が光スイッチされることを認めた。

ポルフィリンを両アリール部にもつジアリールエテンを合成して、中心金属の異なるポルフィリン間の励起電子相互作用を光スイッチすることも試みている。ポルフィリンとアリール部との結合距離を変えることにより、相互作用の程度を制御できることが明らかにされた。

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、フェムト秒レーザーフォトリシスをすすめている。まず、溶液系において、ジアリールエテンの光閉環/開環反応の速度の実測を行い、1ピコ秒程度で反応していることを確認した。この反応追跡過程において、2光子励起が著しく反応機構を変えることが判明した。現在、その機構について検討をすすめている。

### 3. 主な研究成果の発表(論文発表)

○M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo Fatigue Resistant Properties of Photochromic Dithienylethenes: By-product Formation Chem. Commun. 747-750 (1999)

- H. Nakashima, M. Irie Synthesis of Silsesquioxanes Having Photochromic Dithienylethene Pendant Groups *Macromol. Chem. Phys.* 200, 683-692 (1999)
- K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie Substitution Effect on the Coloration Quantum Yield of a Photochromic Bisbenzothienylethene *Chem. Lett.* 63-64 (1999)
- T. Yamaguchi, H. Nakazumi, K. Uchida, M. Irie Photochromism of a Chiral Cyclohexane Having Two Diarylethene Chromophores. A Large Optical Rotation Change *Chem. Lett.* 653-654 (1999)
- K. Uchida, T. Matsuoka, K. Sayo, M. Iwamoto, S. Hayashi, M. Irie Thermally Reversible Photochromic Systems. Photochromism of a Dipyrrolylperfluorocyclopentene *Chem. Lett.* 835-836 (1999)
- S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single Crystalline Phase *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 2380-2386 (1999)
- T. Kawai, T. Kunitake, M. Irie Novel Photochromic Conducting Polymer Having Diarylethene Derivative in the Main Chain *Chem. Lett.* 905-906 (1999)
- T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, M. Irie Diastereoselection in Crystalline State Photochromism of a Diarylethene Having a Chiral Substituent *Chem. Lett.* 1003-1004 (1999)
- M. Takeshita, M. Irie Photoreversible Circular Dichroism Change of 1,2-Bis(1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene Modified Cyclodextrin Tetrahedron *Lett.* 40, 1345-1348 (1999)
- S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, M. Irie Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl)-perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase: Dichroism of the Closed-Ring Form Isomer *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8450-8456 (1999)
- S. Irie, T. Yamaguchi, H. Nakazumi, S. Kobatake, M. Irie Radiation-Induced Coloration of Photochromic Dithienylethene Derivatives *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 1139 (1999)
- K. Uchida, G. Masuda, Y. Aoki, K. Nakayama, M. Irie Synthesis of Tetrathiafluvalene Derivatives with Photochromic Diarylethene Moieties *Chem. Lett.* 1071-1072 (1999)
- T. Kawai, N. Fukuda, D. Groschl, S. Kobatake, M. Irie Refractive Index Change of Dithienylethene in Bulk Amorphous Solid State *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L 1194- L 1196 (1999)
- K. Kasatani, S. Kambe, M. Irie Photochromic Reaction and Fluorescence of Dithienylethene in the Solid State *J. Photochem. Photobiology A: Chem.*, 122, 11-15 (1999)

○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)