

光に応答する分子と結晶

(立教大学理学部) 入江 正浩

【序】特定の波長の光を当てると色が変わる有機分子が知られている。この光による可逆的な色変化はフォトクロミズムと呼ばれ、有機分子に認められる特異な現象の1つである。フォトクロミズムを示す有機分子は基底状態においては安定であるが、電子励起状態において化学結合を組み替える性質をもち、分子構造の異なった2つの異性体を可逆的に生成する。一定のエネルギー障壁で隔てられたこの2つの異性体は電子構造が異なることから、異なった色を示す。

フォトクロミズム研究に携わる研究者が持ち続けてきた夢には、例えば、次のものがある。

- (i) 分子1つ1つのフォトクロミック反応を直接に検出し解析する
- (ii) フォトクロミック反応に伴う分子の幾何構造変化をマクロなレベルの動きにつなげる
- (iii) 分子1つで電流を光制御する

これらの夢を実現するためには、少なくとも次の条件が克服されなくてはならない。

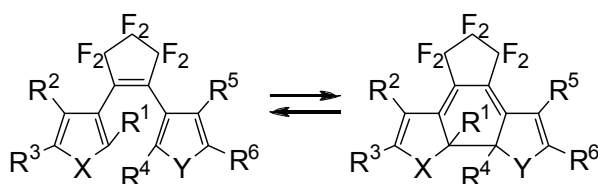
1. 2つの異性体がともに長期に安定
2. 光反応量子収率が高い
3. 2つの異性体間の光変換が多数回可能
4. 光変換反応速度が十分に速い
5. 固体状態においても上記の性能を示す

本講演では、まず、これらの条件を満たすフォトクロミック分子の開発を述べ、次いでこれらの夢(特に(ii))の実現に向けた試みを紹介する。

【1】ジアリールエテンのフォトクロミズム[1-4]

上記の5つの条件の内、最も基本的な性能は1の長期保存安定性である。どちらかの異性体が不安定であると、単一分子光メモリ、光スイッチ等への応用は期待できない。しかし、この性能付与は容易でなく、長い間フォトクロミズム研究において最大の課題であった。2つの異性体間のエネルギー障壁を十分に高くするするための設計指針となる理論も、また実験例もなく、両異性体が十分に安定なフォトクロミック分子を得ることは不可能と思われていた。しかし、1980年代になって求めていた性能を示すフルギド誘導体、ジアリールエテン誘導体が偶然に相次いで発見され、この課題を解決する糸口が得られた。

ジアリールエテンのフォトクロミズムは、下記の一般式で書ける。左の異性体に紫外光を照射すると光開環反応により右の異性体へ変換し、右の異性体は光を受けない限り安定に存在する。右の異性体に可視光を照射すると、光開環反応により元の異性体へ戻る。



芳香族安定化エネルギーの低いアリール基をもちいると2つの異性体間のエネルギー障壁が高くなり、長期保存安定性が付与される。フェニル基置換チアゾールをアリール基とするジアリールペルフルオロシクロペンテンでは、着色閉環体の半減期が150°Cにおいて400時間にもなり、室温では47万年が推定されている。

2つの異性体は、吸収スペクトルのみならず様々の分子物性が異なっている。この分子物性の違いを利用することにより、フォトクロミック分子を単一分子光メモリ[5, 6]、光スイッチなどへ応用することが検討されている。最近、蛍光特性が著しく変化するジアリールエテン分子も見出されている(図1)[7]。

【2】分子結晶のフォトメカニカル機能

これまで、数多くの分子機械あるいは分子モーターと称する超分子が合成され、分子レベルにおいてメカニカルな動きをしたと報告されてきているが、それらは、溶液中においてNMRなどの手段により確認されたのみで、マクロなレベルの動きあるいは力として取り出された例はない。生物においては、組織化されたアクチン-ミオシン分子の変形が、マクロな筋肉の動きにつながっている。マクロな動きを実現するには、この生物系のように、分子を階層的に適切に組織化する

ることが必須の要件となる。しかし、人工系では階層的組織化は容易ではなく、分子レベルの動きをマクロなレベルの動きにつなげる仕組みは、いまだ不明のままである。

分子結晶は、この未解決の課題を解決する手段となりうる。分子結晶は、自己組織体の究極の形態と捉えることができる。適切な分子配列をもった結晶を作ることが出来れば、また、結晶状態においてフォトクロミック反応が起これば(図2)、個々の分子の変形をマクロなレベルの動きにつなげる可能性が出てくる[8-10]。実際、10-100 μm サイズの1,2-ビス(2-エチル-5-フェニル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテン単結晶は、紫外光照射により無色正方形の結晶が青く着色すると同時に菱形に変形し、可視光を照射すると元の無色の正方形結晶にもどることが認められている。1,2-ビス(4-メチル-2-フェニル-3-チアゾイル)ペルフルオロシクロペンテン誘導体の混晶からなる棒状結晶は、紫外光照射により屈曲し(図3)、可視光照射により元の真っすぐの状態にもどる。この光駆動屈曲変形により物体を動かす試みも行われている(図4)。紫外光照射による最大光発生応力は ~ 50 MPaにも達し、これは生体筋肉の180倍にもなっている。

ジアリールエテンは、わずかの幾何構造変化を伴って光閉環反応する。このわずかな形の変化により、分子間に働いている van der Waals 力が摂動を受け、系全体を安定化するように分子位置が移動し、結果的にバルク結晶の変形が誘起されたと考えられる。分子の変形が結晶という自己組織体により結晶構造を反映した異方的なマクロ変形に変換され、結果として仕事をしている。

【3】おわりに

ジアリールエテン単結晶は、光により色あるいは蛍光特性を変えるのみならず、マクロなレベルにおいて形まで変えることが明らかとなった。結晶のもつ様々の物性を、光により高速にかつ可逆的に制御する可能性が出てきた。これまでに考えられなかった光化学反応によりマクロ形態を変え固体物性を制御するという新しい分野への展開が期待される。

参考文献

- 1) M. Irie, *Chem. Rev.* **100**, 1685-1716 (2000)
- 2) M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 917-926 (2008)
- 3) M. Irie, *Proc. Jpn. Acad., B*, **86**, 472-483 (2010)
- 4) M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 1535-1542 (2010)
- 5) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature*, **420**, 759-760 (2002)
- 6) T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4984 (2011)
- 7) K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) ASAP
- 8) M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science*, **291**, 1769-1772 (2001)
- 9) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*, **446**, 778-781 (2007)
- 10) M. Morimoto, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14172-14178 (2010)

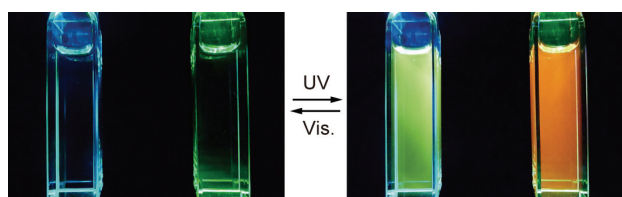


図1 蛍光特性の光変換[7]

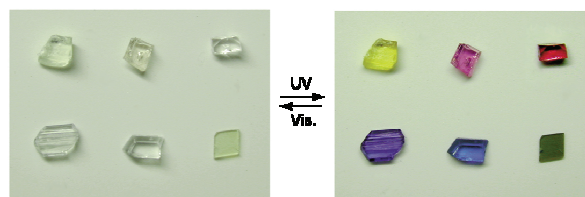


図2 分子結晶の光着色と光退色

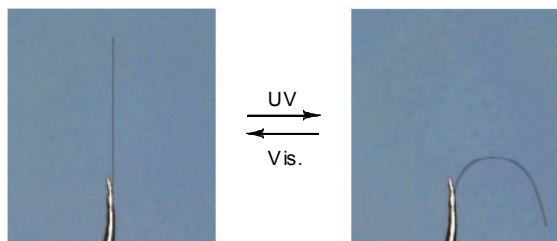


図3 ジアリールエテン結晶の光変形

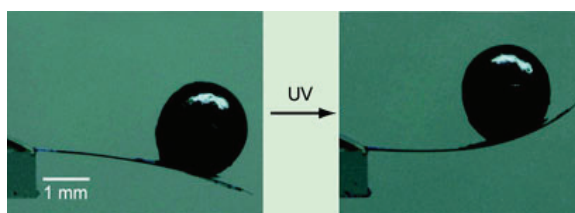


図4 ジアリールエテン結晶アクチュエーターによる金属球の光持ち上げ [10]