

研 究 報 告 書

「光機能性有機強誘電結晶の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：森本 正和

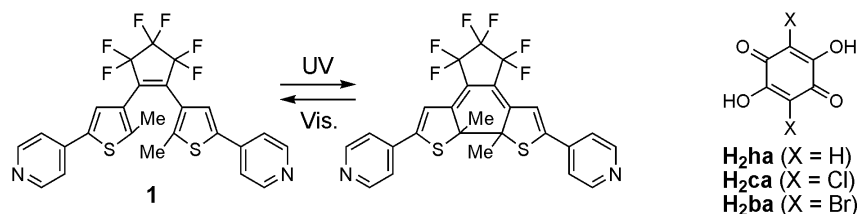
1. 研究のねらい

電気物性、磁気物性、光学物性などの固体物性を光により制御できる物質は、フォトニクス、エレクトロニクスなどの分野での発展が期待される。本研究では、固体物性を分子の光化学反応により制御できる光機能性分子結晶へ向けての基礎として、フォトクロミック分子の光異性化反応により強誘電性の変化を示す有機分子結晶を創製することを目的とした。フォトクロミック分子の光異性化反応に伴う変化を結晶の物性変化へと反映させることにより、結晶中において光反応と物性が共存し、なおかつそれらが連動する新しい物質群を開拓することを目指した。

2. 研究成果

2-1. アニール酸とフォトクロミック分子からなる酸・塩基型水素結合2成分結晶

強誘電性が発現しているところに光反応で変調を与えるという方針をとった。これを達成するためには、フォトクロミック反応性と強誘電性をあわせ持つ分子結晶を合成することが大きなポイントであり、強誘電性を示し得る構造とフォトクロミック分子とを融合した物質設計を行った。フォトクロミック分子については、光閉環・光開環異性化反応により可逆的な色変化を示し、かつ熱安定性と耐久性に優れているジアリールエテン誘導体を用いた。強誘電性については、アニール酸誘導体を含む酸・塩基型水素結合2成分結晶がプロトン移動機構により優れた強誘電性を示すことが報告されており、これを参考にした。具体的には、ピリジン環を有するジアリールエテン系フォトクロミック分子(1)を塩基、アニール酸誘導体を酸として用いた水素結合2成分結晶を合成した。



これらの結晶においては、フォトクロミック分子とアニール酸が分子間水素結合により交互に配置した水素結合一次元鎖を形成していた(図 1a)。塩素原子もしくは臭素原子で置換されたアニール酸(クロラニール酸 H_2ca 、ブロマニール酸 H_2ba)を含む結晶については、極性をもつ空間群に属することから自発分極をもつことが示唆され、また分極-電場ヒステリシスループの開きが観測されたことから強誘電性を示す兆候が見られた(図 1b)。しかし、単結晶に光を照射しても明確な色変化を示さず、フォトクロミック分子の光反応性が著しく抑制された。アニール酸誘導体は、フォトクロミック分子よりも励起エネルギーが低い(長波長に光吸収を示す)ため、また電子アクセプター性を持つため、フォトクロミック分子の励起状態が、アニール酸との励起エネルギー移動あるいは電子移動などの過程によりクエンチされたと考えられる。アニール酸誘導体との2成分結晶を合成することが強誘電性の発現にはある程度有効であることが分かったが、光反応が抑制されることが問題であった。この他、キノリン環やビピリジン環を有するフォトクロミック分子とアニール酸誘導体との水素結合2成分結晶や、テトラフルフルバレンとアクセプター分子との電荷移動相互作用を含むフォトクロミック分子結晶などを合成したが、強誘電性と光反応性をあわせ持つ結晶には至っていない。ジアリールエテンは結晶相において高い量子収率で光反応を示す(光閉環反応量子収率 約 100%)ことが報

告されていたが、異種分子との2成分結晶では光反応が抑制されることが分かった。そして、光反応性と物性を共存させるためにはより適切な分子および結晶構造の設計・合成が必要であると判断した。

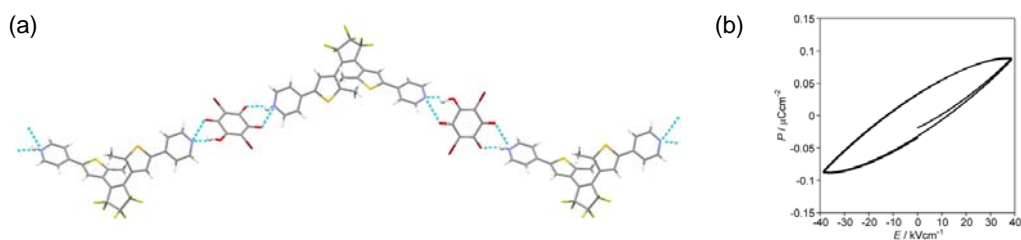


図1 水素結合2成分結晶 1-H₂baの結晶構造(a)および分極-電場ヒステリシス(b)

2-2. イミダゾリンの水素結合を含むフォトクロミック分子結晶

プロトン移動に起因する電気物性を発現し、かつフォトクロミック反応をクエンチしない構造として、イミダゾリンの水素結合一次元鎖を考えた(図2)。イミダゾリンは窒素原子を2つ有するヘテロ環化合物であり、結晶状態では分子間の N-H...N 水素結合により一次元鎖構造を形成する。そして、外部電場の印加に伴い分子間でプロトン移動が起これば、イミダゾリンの電気双極子モーメントの方向が反転し、このような動的な分極挙動を誘電率として検出できると期待した。また、イミダゾリンは長波長に光吸収を示さず、強い電子アクセプター性がないため、フォトクロミック分子の光反応を抑制しないと考えた。イミダゾリン環を有する様々なジアリールエテン系フォトクロミック分子を合成し、それらの結晶構造や電気物性、光反応について検討した結果、両末端にイミダゾリン環を有する分子(2)が、プロトン移動に起因する物性とフォトクロミック反応性を示すことが分かった。

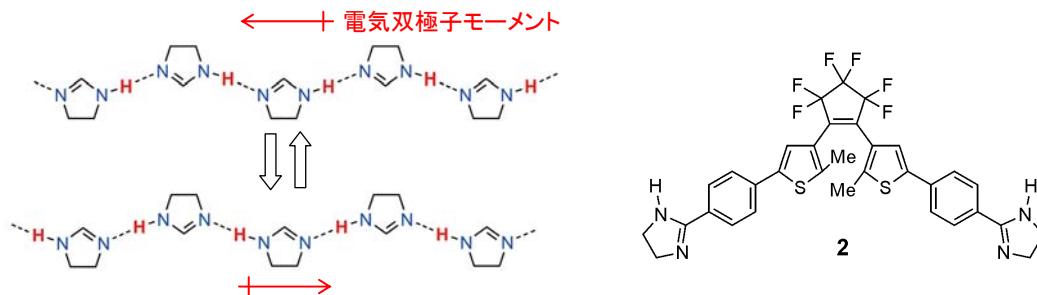


図2 イミダゾリンの水素結合

2の結晶構造を図3aに示す。2の両末端のイミダゾリン環がN-H...N水素結合に関与しており、*c*軸方向の水素結合一次元鎖をジアリールエテン部位で架橋した網目構造を形成している。イミダゾリンのN-H水素原子の位置に注目すると、水素結合部分の窒素原子間の等価な2つのサイトにおいて占有率50:50でディスオーダーしている。これは、N-H水素原子の配向に長距離秩序はなく、互いに反対方向に配向した水素結合一次元鎖がランダムな状態で混在しているためと考えられる。この単結晶について誘電率の測定を行ったところ、低周波数領域において明確な誘電応答があり、温度上昇に伴い誘電率が増大した。結晶中における水素結合の方向を反映した誘電率の異方性が観測されたことから、この物性はイミダゾリンの水素結合一次元鎖における分子間プロトン移動に起因すると考えられる。2-1で述べた2成分結晶とは異なり、この単結晶は光反応が抑制されることはなく、紫外光および可視光の照射により可逆的なフォトクロミズムを示した。フォトクロミック反応による誘電率の変化を検討したところ、紫外光の照射により誘電率が減少し、また可視光の照射により誘電率が回復することが観測された(図3b)。X線解析を用いた単結晶光反応の*in situ*観測によって、フォトクロミック分子の光反応に伴い水素結合方向の*c*軸の長さが可逆的に変化することが観測され、また分子軌道計算によって、光反応に伴いイミダゾリン部分の静電ポテンシャルが変化することが示唆された。これらのことから、フォトクロミック分子の光反応に伴う幾何

構造の変化によって結晶格子が変形すること、あるいは電子構造の変化によってイミダゾリン部分の酸・塩基性度が変化することがプロトン移動挙動に影響を与え、誘電率の変化として観測されたと考えている。イミダゾリンの水素結合とフォトクロミック分子とを組み合わせた結晶構造を構築することにより、プロトン移動に起因する電気物性とフォトクロミック反応性を示し、またフォトクロミック反応により物性が変化する分子結晶を合成できることが分かった。

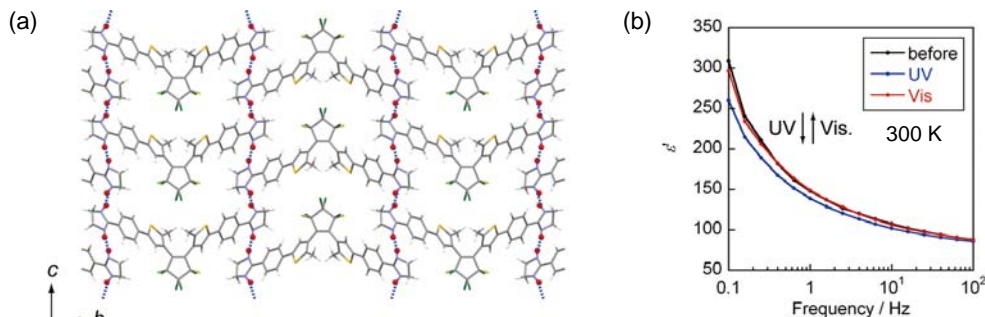


図3 フォトクロミック分子2の結晶構造(a)および光照射による誘電率の変化(b)

3. 今後の展開

本研究により、分子結晶の物性をフォトクロミック分子の光反応により制御できる可能性が見えてきた。物性変化の原因については、フォトクロミック分子の光反応に伴う幾何構造の変化あるいは電子構造の変化が影響していると考えているが、これを明らかにするためには、今後も物質合成を続けて、化学構造や結晶構造の異なる結晶について物性や光反応の挙動を比較する必要がある。これが分かれば、フォトクロミック分子の光反応を積極的に利用することにより、本研究で目指した電気物性のみならず、磁気物性や非線形光学物性などの光制御も可能になると期待される。

ジアリールエテン系フォトクロミック分子は結晶相において高い量子収率で光反応を示すことが報告されていたが、アニール酸誘導体との2成分結晶では光反応が著しく抑制された。この原因については、分子間の励起エネルギー移動や電子移動などの過程が関わっていると考えている。フォトクロミック分子の光反応性に及ぼす要因について明らかにすることは、光化学反応の基礎、ならびにフォトクロミック分子を用いた機能創出において重要である。今後、過渡種の時間分解分光測定などを行うことにより明らかにする必要がある。

また、イミダゾリン分子結晶が電気物性を示すことを独自に見出したことで、当初の構想の枠を超えた新しい展開も見えてきた。これまでにプロトン移動機構に基づく物性を示す水素結合性有機分子結晶が報告されているが、イミダゾリンの特徴は、化学修飾を容易に行えることであり、多彩な結晶構造を有する化学物群の中から特異な物性が生まれる可能性がある。今後、イミダゾリン誘導体の化学構造と結晶構造、電気物性の相関についての知見を蓄積し、フォトクロミズムのみならず様々な機能との融合を行うことにより新しい機能性有機分子結晶の合成が可能になると考えている。

4. 自己評価

フォトクロミック分子の光化学反応により強誘電性を制御できる有機分子結晶の創製へ向けて、物質合成を行うことにより強誘電性フォトクロミック分子結晶を探索し、最終目標として常温常圧において巨大な強誘電性の変化、分極-電場ヒステリシスの変化を達成することを目指した。

研究開始当初は、強誘電性発現のために水素結合や電荷移動相互作用、 π - π 相互作用を導入したフォトクロミック分子結晶を設計・合成することを提案し、様々な結晶を合成したが、強誘電性とフォトクロミック反応性をあわせ持つ分子結晶を合成することは容易ではなく、研究期間の大半を物質合成で費やした。イミダゾリンの水素結合を用いた物質設計へと移行したところ、プロトン移動に基づく電気物性とフォトクロミック反応性を共存させることができた。

イミダゾリンの系ではプロトンの長距離秩序はなく、強誘電性の光制御、分極-電場ヒステリシスの光制御には至っていないが、フォトクロミック反応により誘電率が可逆的に変化することを観測し、分子結晶の物性を分子の光化学反応により制御できる可能性を見出したことは大きな進展であると考えている。光化学反応と物性が相関する物質において興味を持たれるのは、光反応の進行に対して物性変化がどのような応答を示すのか(非線形性、閾値、履歴の有無など)ということである。これを検討していくための素材となる分子結晶の設計・合成の糸口をつかみ、今後に繋がる物質を合成することはできたと考えている。

5. 研究総括の見解

森本研究者は、固体物性を分子の光反応により制御できる分子結晶の創出を目標とし、フォトクロミック分子の光異性化反応により強誘電性を示す有機分子結晶を創製することを目的に研究を行った。強誘電性発現のために水素結合や電荷移動相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用を導入したフォトクロミック分子結晶を合成したが、強誘電性とフォトクロミック反応性を共存させることは困難であった。しかし、イミダゾリンの水素結合を用いることで、プロトン移動とフォトクロミック反応性が共存可能であることを見いだした。イミダゾリンの水素結合を利用することで、誘電率の可逆的な変化が起こることを見だし、フォトクロミック分子結晶の光制御の可能性を示したことは大きな成果である。

今後、見いだしたイミダゾリン系を中心とする広範な物質探索により、光応答性分子結晶に関する研究が進展し、新しい技術分野が開拓されることを期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1.	<u>M. Morimoto</u> , S. Kobatake, M. Irie, "Absolute asymmetric photocyclization in chiral diarylethene co-crystals with octafluoronaphthalene" <i>Chemical Communications</i> , 335-337 (2008)
2.	<u>M. Morimoto</u> , M. Irie, "Photochromism of diarylethene derivatives having cyclohexyl and cyclohexenyl groups in single-component crystals and a two-component mixed crystal" <i>Tetrahedron Letters</i> , 50, 3404-3407 (2009)
3.	<u>M. Morimoto</u> , M. Irie, "A diarylethene cocrystal that converts light into mechanical work" <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 132, 14172-14178 (2010)
4.	<u>M. Morimoto</u> , M. Irie, "Photochemical control of dielectric properties based on intermolecular proton transfer in a hydrogen-bonded diarylethene crystal" <i>Chemical Communications</i> , in press 47, 4186-4188 (2011)

(2) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

学会発表(国内)

1. 森本 正和・入江 正浩, 「ジアリールエテン単結晶の光誘起屈曲変形」, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス
2. 鈴木 将史・森本 正和・入江 正浩, 「ジアリールエテンを含む水素結合性 2 成分結晶のフォトクロミズムと誘電特性」, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス
3. 森本 正和・入江 正浩, 「分子間水素結合を含むジアリールエテン単結晶のフォトクロミズム」, 2010 年光化学討論会, 平成 22 年 9 月 8 日, 千葉大学西千葉キャンパス
4. 森本 正和・入江 正浩, 「水素結合ネットワーク構造を有するジアリールエテン単結晶のフォトクロミズム」, 日本化学会第 91 春季年会, 平成 23 年 3 月 28 日, 神奈川大学横浜キャンパス

招待講演

5. M. Morimoto, "Photochromism of Diarylethene Single Crystals: Crystal Structures and Photochromic Performance" Second Japanese–French Workshop on NanoBioPhotonics, 26–29 October 2009, Marseille, France