

平成21年5月20日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750023
 研究課題名 (和文) フォトクロミック電荷移動錯体結晶の光誘起電荷移動量変化
 による固体物性制御
 研究課題名 (英文) Photochemical Control of Donor-Acceptor Interactions
 in Photochromic Charge-Transfer Complexes
 研究代表者
 森本 正和 (MORIMOTO MASAKAZU)
 立教大学・理学部・助教
 研究者番号：70447126

研究成果の概要：フォトクロミック反応によりドナー・アクセプター間電荷移動相互作用を変化させる電荷移動錯体結晶を創製するための構成分子として、光異性化により酸化電位を大きく変化させるフォトクロミックドナー分子を設計・合成し、フォトクロミック反応部位を有する電荷移動錯体結晶を合成した。また、光により屈曲変形するフォトクロミック分子結晶を見出し、光反応に伴う分子構造変化と結晶構造変化、変形挙動の相関を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	0	1,300,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	420,000	3,120,000

研究分野：光機能材料

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機結晶・電荷移動錯体・有機導電体・フォトクロミズム・ジアリールエテン・フォトメカニカル機能

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロルミネッセンスや有機トランジスタなどに代表されるように、光・電子デバイスにおける有機分子材料の発達が著しい。電子ドナー性分子と電子アクセプター性分子からなる電荷移動錯体は、ドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用により伝導電子が生じることで発現する電気伝導機能が注目され、有機導電体としての研究が行われ、金属や超伝導体としての伝導性を示すものが報告されている。さらに、温度変化、圧力変化、光などの外部刺激により誘起される

結晶相転移、そしてそれに伴い固体物性変化を示すような、スイッチ・メモリ機能を有する電荷移動錯体の探索およびその機構解明という新しい研究領域が発展してきている。特に光は、様々な時空間スケールにおいて相転移現象を制御できる可能性があり、スイッチ・メモリ機能のための有用な外部刺激になると期待される。いくつかの電荷移動錯体結晶において光誘起相転移現象が見出されているが、これらは光により生成した準安定相が熱的に極めて不安定であり、光照射と止めるとすぐにもとの相に戻ってしまう。すなわち、

光照射下においてのみスイッチ機能を果たすが、メモリ性がない。また、相転移を起こす温度は極低温に限られている。

一方、本研究者は、光異性化反応に伴い可逆的に色を変化させる有機フォトクロミック分子についての研究を進めており、特にジアリールエテン誘導体が溶液のみならず単結晶状態においてもフォトクロミズムを示すことを見出してきた。ジアリールエテン単結晶のフォトクロミック反応は、室温において熱安定であり、また繰り返し反応耐久性に優れており、光スイッチ・光メモリなど光機能デバイス材料として有望であると考えられる。本研究では、このようなジアリールエテンの熱安定なフォトクロミック反応を利用することにより、電荷移動錯体結晶に新たな光応答機能を付与することを着想し、研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、結晶固体物性を可逆的に光制御できる光スイッチ・光メモリ機能を有する有機結晶デバイス材料へ向けての基礎として、フォトクロミック反応に伴いドナー・アクセプター間電荷移動相互作用の変化を示す電荷移動錯体結晶を創製することを目的とした。具体的には、フォトクロミック反応部位を組み込んだ電荷移動錯体結晶（フォトクロミック電荷移動錯体結晶）を新規に設計・合成し、フォトクロミック反応に伴う酸化還元電位の変化によりドナー・アクセプター間の電荷移動量の変化を誘起し、さらにはそれを電気伝導度など固体物性の変化へと反映させることを目指した。また、研究を進める過程の中で、偶然にも、フォトクロミック分子結晶が光照射により可逆的に変形することを見出したので、その変形機構について検討した。

3. 研究の方法

本研究の目指すフォトクロミック電荷移動錯体結晶の創製に向けて、(1)酸化電位を大きく変化させるフォトクロミックドナー分子の合成、(2)フォトクロミック電荷移動錯体結晶の作製、および結晶構造と電荷移動量の解析、(3)フォトクロミック反応による電荷移動量変化と電気伝導度変化 について研究を行った。また、光により変形する分子結晶については、(4)フォトクロミック反応に伴う結晶変形の観測とX線構造解析 を行った。

4. 研究成果

(1)酸化電位を大きく変化させるフォトクロミックドナー分子の合成

電荷移動錯体の結晶構造や電荷移動量は、ドナー分子の酸化電位やアクセプター分子の還元電位を反映する。結晶中において電荷

移動量の変化を誘起するには、フォトクロミック反応に伴い酸化還元電位を大きく変化させることが必要である。まず、光異性化に伴い酸化電位を大きく変化させるフォトクロミックドナー分子の設計と合成に取り組んだ。本研究で提案した分子設計指針は以下の通りである。図1に示すように、フォトクロミックジアリールエテン分子の片方の末端に電子ドナー性のフェニレンジアミンを結合させ、その反対側の末端にはアルデヒド基、ジシアノエチレン基などの電子求引性を導入する。このような分子においては、ジアリールエテン部位が開環体のときはπ共役が途切れているため、フェニレンジアミン部位本来の電子ドナー性が保たれ、酸化されやすいが、閉環体のときはπ共役が分子全体に広がるため、電子求引効果がフェニレンジアミン部位に伝わり、酸化されにくくなる考えられる。

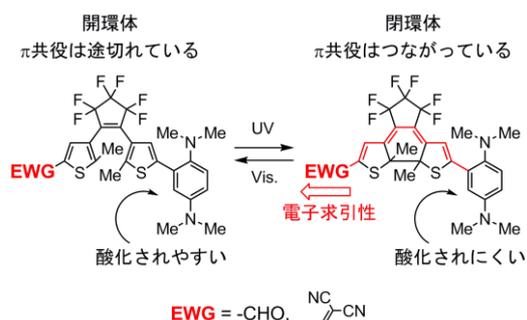


図1 酸化電位を大きく変化させるフォトクロミックドナー分子の設計

設計した分子について分子軌道計算を行ったところ、電子求引性を導入することにより、開環体と閉環体のイオン化ポテンシャルの差が大きくなることを支持する結果が得られた。アルデヒド基を有する **2**、ジシアノエチレン基を有する **3** を合成し、それらのフォトクロミズムと電気化学特性を、フェニル基を有する **1** と比較した (図2)。

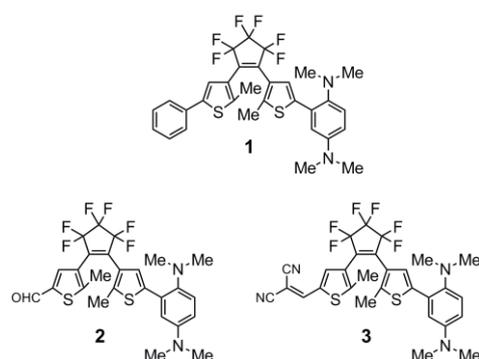


図2 本研究で検討したフォトクロミックドナー分子

ジアリールエテン **1**、**2**、**3** の無色のヘキサン溶液に紫外光を照射すると、それぞれ閉環体を生成して着色し、吸収スペクトルにおいては図 3 に示すように閉環体による吸収帯が可視域に現れた。閉環体の吸収波長は、フェニル基を有する **1** は 593 nm、アルデヒド基を有する **2** は 627 nm、ジシアノエチレン基を有する **3** は 712 nm であり、電子求引性基を有する分子では長波長シフトした。これは閉環体分子において、フェニレンジアミン部位と電子求引性基との間の分子内ドナー・アクセプター効果が寄与していることを示している。これらの分子の閉環体は熱的に安定であり、可視光を照射することによりもとの開環体に戻ることから、光可逆なフォトクロミズムを示すことを確認した。また、電子求引性基を導入することにより紫外光照射時の異性化反応変換率が低下することも分かった。

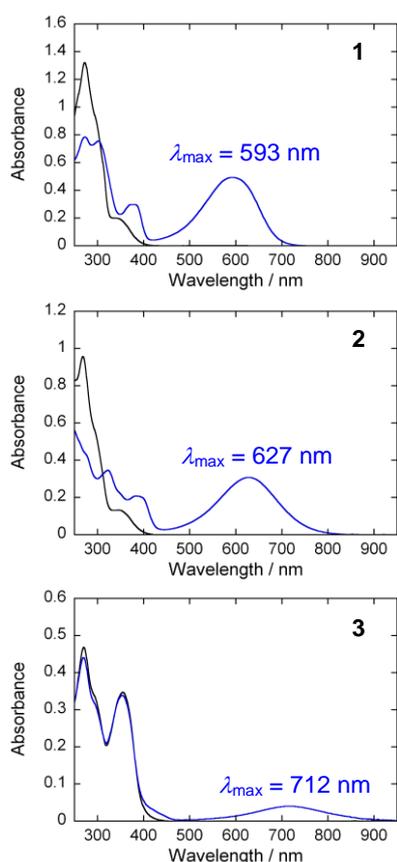


図 3 フォトクロミックドナー分子 **1**、**2**、**3** のヘキサン中での吸収スペクトル（黒線：開環体、青線：紫外光照射後）

次に、これらの分子の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー (CV) により検討した。**1**、**2**、**3** について CV を測定すると、いずれにおいてもフェニレンジアミン部位の酸化に由来する酸化波が観測されたが、紫外

光照射により閉環体を生成させたときの酸化電位変化の大きさが異なっていた。フェニル基を有する **1** は 100% の光異性化変換率で 0.03 V の高電位シフトを示したのに対して、アルデヒド基を有する **2** では 90% の変換率で 0.05 V、ジシアノエチレン基を有する **3** では 30% の変換率で 0.02 V の高電位シフトを示した。このことから、電子求引性基を導入することにより、開環体と閉環体の酸化電位の差が大きくなることが示された。以上の結果から、本研究で提案した、酸化電位を大きく変化させるフォトクロミックドナー分子の設計指針の有効性を確認した。

(2) フォトクロミック電荷移動錯体結晶の作製、および結晶構造と電荷移動量の解析

新規に合成したフォトクロミックドナー分子と様々なアクセプター分子との組み合わせから電荷移動錯体結晶の作製を試みた結果、**1** とテトラフルオロテトラシアノキノジメタン (**TCNQF₄**)、ならびに **4** とテトラシアノキノジメタン (**TCNQ**) の電荷移動錯体結晶が得られた (図 4)。

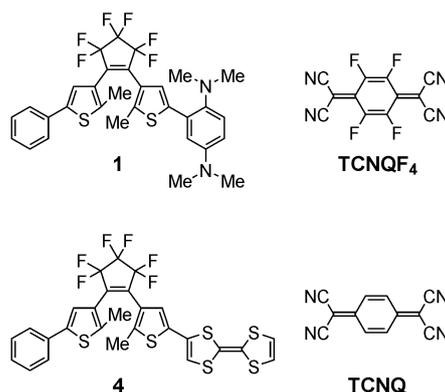


図 4 本研究で合成したフォトクロミック電荷移動錯体結晶

これらの結晶について X 線構造解析を行ったところ、**1**・**TCNQF₄** についてはドナー分子およびアクセプター分子のそれぞれが独立したカラムを形成した 1:1 分離積層型構造をとっていたのに対して、**4**・**TCNQ** についてはドナー・アクセプター分子が同一カラム内において交互に積層した 1:1 交互積層型構造を形成していた。また、赤外スペクトルにより、これらの結晶におけるドナー・アクセプター間の電荷移動量を検討した。電荷移動量に依存して敏感にシフトする **TCNQF₄** および **TCNQ** のバンドを解析したところ、**1**・**TCNQF₄** については電荷移動量 1、**4**・**TCNQ** については電荷移動量 0.2 と見積もられた。このような結晶構造と電荷移動量は、ドナー分子の電子供与性とアクセプター分子の電子受容性とのバランスを反映していると考えられる。すなわち、

1-TCNQF₄については、分子の電子供与・受容性が非常に強いため、ドナーからアクセプターへ電子が完全に移動したラジカルイオン塩になっており、イオン相互作用が大きく寄与しているために結晶構造は分離積層型になる。一方、4-TCNQについては、電子供与・受容性が中程度のため、ドナーからアクセプターへ部分的に電荷移動した状態になり、電荷移動相互作用が優位になるために結晶構造は交互積層型になる。また、これらの結晶においては、フォトクロミック部位は光反応が可能なコンフォメーションに固定されていた。以上のように、フォトクロミック部位を有する電荷移動錯体結晶をはじめて合成するとともに、それらの結晶構造と電荷移動量は構成分子の電子供与性・電子受容性を反映することを示した。

(3) フォトクロミック反応による電荷移動量変化と電気伝導度変化

電荷移動錯体結晶 1-TCNQF₄について赤外スペクトルの温度依存性を測定したところ、TCNQF₄のバンドに変化はみられず、温度変化による結晶相転移や電荷移動量変化は観測されなかった。また、この結晶に紫外光を照射するとジアリールエテン部位のフォトクロミック反応が起こったが、それにより電荷移動量に変化することはなかった。これは、1の電子供与性とTCNQF₄の電子受容性が強すぎるために、1のフォトクロミック反応に伴う酸化電位変化によっては、電荷移動量1のラジカルイオン塩から変化させることができなかつたと考えられる。一方、4-TCNQについては、赤外スペクトルの温度依存性を測定したところ、低温域においてTCNQのバンドのシフトが観測され、温度変化によって電荷移動量に変化していることが示唆された。しかしながら、この温度領域において紫外光照射を行ったが、ジアリールエテンの光反応が著しく抑制され、赤外スペクトルの変化は観測されなかった。また、電気伝導度についても光照射による変化は観測されなかった。本研究期間内においては、フォトクロミック反応による電荷移動量変化を観測するには至らなかった。

(4) フォトクロミック反応に伴う結晶変形の観測とX線構造解析

研究を進める過程の中で、偶然にもナフタレン部位を有するジアリールエテン分子とオクタフルオロナフタレンからなる1:2錯体結晶が、紫外光および可視光の照射により可逆的に変形することを見出した。この結晶は、ジアリールエテン分子のナフタレン環とオクタフルオロナフタレン分子が分子間芳香族相互作用によりスタッキングした交互積層型構造を形成している。数ミリメートルの

長さの板状結晶に紫外光を照射すると、ジアリールエテン分子の光反応により青色に着色するとともに、結晶はその光源から遠ざかるように屈曲した。屈曲した状態は紫外光照射を止めても保持された。次に、この屈曲した結晶に可視光を照射すると、結晶は退色するとともに、もとのまっすぐな形状に戻った。紫外光および可視光の照射によるジアリールエテンのフォトクロミック反応に伴い、光可逆な屈曲変形を示した。X線構造解析により光反応に伴う格子定数の変化を検討した結果、ジアリールエテン分子の光閉環反応により分子幾何構造が変化し、それにより結晶軸が拡張するために、このような屈曲変形を示すことが分かった。フォトクロミック反応に伴う分子構造変化と結晶構造変化、変形挙動の相関を明らかにした。これまでいくつかのフォトクロミック分子結晶が光可逆な形状変化を示すことが報告されているが、それらはマイクロメートルサイズの微小結晶であった。これに対して本結晶は数ミリメートルの長さであるため、変形機構をX線構造解析により直接的に解析することを可能にした。このような光により変形する物質は、光エネルギーを力学エネルギーに変換するフォトメカニカル材料として有望であり、本研究によりその変形機構に関する基礎的知見が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① M. Morimoto, M. Irie, Photochromism of diarylethene derivatives having cyclohexyl and cyclohexenyl groups in single-component crystals and a two-component mixed crystal, *Tetrahedron Letters*, Vol. 50, pp. 3404-3407 (2009) 査読有
- ② M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie, Absolute asymmetric photocyclization in chiral diarylethene co-crystals with octafluoronaphthalene, *Chemical Communications*, pp. 335-337 (2008) 査読有

[学会発表] (計5件)

- 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、日本大学船橋キャンパス
- ② 森本 正和、異種複合型フォトクロミック分子結晶の結晶構造と光機能、第58回錯体化学討論会、平成20年9月20日、金沢大学

- ③ 森本 正和、黒木 瑠美、入江 正浩、
ジアリールエテン単結晶の光可逆な屈曲
変形、2008年光化学討論会、平成20年9
月11日、大阪府立大学中百舌鳥キャン
パス
- ④ 森本 正和、小島 誠也、入江 正浩、
ジアリールエテンとオクタフルオロナフ
タレンからなる2成分結晶の絶対不斉フ
ォトクロミック反応、日本化学会第88春
季年会、平成20年3月28日、立教大学
池袋キャンパス
- ⑤ 森本 正和、高石 慎也、梶原 孝志、
宮坂 等、山下 正廣、入江 正浩、マ
ンガン四核単分子磁石をフォトクロミッ
ク配位子により連結した一次元鎖集積体
の磁気挙動、2007年光化学討論会、平成
19年9月27日、信州大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森本 正和 (MORIMOTO MASAKAZU)

立教大学・理学部・助教

研究者番号：70447126

