

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：32686

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750136

研究課題名(和文)水素結合性フォトクロミック分子を用いた有機強誘電体結晶の光制御

研究課題名(英文)Photochemical control of organic ferroelectric crystals by using hydrogen-bonding photochromic molecules

研究代表者

森本 正和 (MORIMOTO, Masakazu)

立教大学・理学部・准教授

研究者番号：70447126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：フォトクロミック分子の光反応により、分子間プロトン移動に由来する強誘電物性を可逆的に変化させる有機分子結晶を創製することを目指して、水素結合性のイミダゾールとジアリールエテンフォトクロミック分子を融合した分子を新規に設計・合成した。これらの誘導体の多くは、結晶中においてイミダゾール部分の分子間水素結合により一次元鎖構造を形成し、可逆的な異性化反応によりフォトクロミズムを示した。また、フォトクロミック分子とキラル分子からなる水素結合性2成分結晶について、キラルな結晶構造におけるフォトクロミック分子の不斉光反応を観測した。

研究成果の概要(英文)：In order to create photoresponsive organic ferroelectrics that change their physical properties arising from intermolecular proton transfer upon structural transformation of photochromic molecules, we designed and synthesized new photochromic diarylethene derivatives bearing an imidazole ring with hydrogen-bonding ability. Most of the derivatives formed one-dimensional chain structures by intermolecular hydrogen-bonding interactions and underwent photochromic reactions in the single-crystalline phase. In addition, we observed enantioselective photochemical reactions in hydrogen-bonding cocrystals composed of photochromic molecules and other chiral molecules.

研究分野：有機光化学

科研費の分科・細目：複合化学、機能物質化学

キーワード：分子性固体 誘電体物性 フォトクロミズム 水素結合 有機強誘電体

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電体とは、強誘電相となるキュリー点以下の温度において、外部電場を印加することにより分極方向の反転が起こり、またゼロ電場に戻しても分極が保持される固体物質である。外部電場に対する分極値をプロットすると、行きと帰りで経路の異なる分極履歴（ヒステリシス）を示す。分極反転のみならず、非線形光学効果や圧電効果といった多彩な機能を有する、エレクトロニクス分野の主要材料である。強誘電体の中核を担ってきたのはチタン酸バリウムなどの無機材料であるが、最近では水素結合を有する有機分子結晶や電荷移動錯体結晶が強誘電性を示すことが発見され、有機強誘電体の開発研究が活発になっている (S. Horiuchi et al. *Chem. Commun.* 2007, 43, 2321 など)。

光に応答して物性が変化する物質はスイッチ・メモリ・センサとしての機能を示すため重要であり、その探索と応答機構についての研究が行われている。強磁性体や伝導体において光照射により物性変化を示すものが多く報告されてきたが、強誘電体については立ち遅れている。強誘電体光制御の例として、テトラチアフルバレン クロラニル電荷移動錯体がレーザー照射により常誘電・強誘電相転移を示すことが報告されている (S. Koshihara et al. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 2592 など)。しかし、この系においては、光生成した準安定相が熱的に不安定であるため、光照射を止めるとすぐにもとの相に戻ってしまい、メモリ性がない。また、相転移が起こる温度は低温域 (70~100 K) に限定されるという問題点があった。

### 2. 研究の目的

上記の光誘起相転移系に対して、本研究では、強誘電物性の室温における熱安定で可逆な光制御を目指した。具体的には、光により異性化反応を起こして色を変化させるフォトクロミック分子を用いて、その光反応により強誘電物性を可逆的に変化させる有機分子結晶を創製することを目的とした。このような研究は、従来の光誘起相転移系の問題点を克服し、光書き込み型メモリや非線形光学特性の高速スイッチなどの新しい光機能の創出に繋がるだけでなく、分子の光化学反応により物性を制御するという新しい固体物性変換機構を提案する意義があるため、その実現に向けて実験を開始した。また、分子間水素結合によりフォトクロミック分子とキラル分子を共結晶化できることを見出したので、その2成分結晶の結晶構造と光反応について検討した。

### 3. 研究の方法

強誘電体光制御のために用いるフォトクロミック分子として、ジアリールエテン誘導体に着目した。この分子は、紫外光と可視光の照射により電子環状反応を起こして、開環体と閉環体の間で異性化し、可逆的に色変化する光応答性分子である。研究代表者らは、この分子が単結晶状態において熱的に安定な光反応を示す

ことを明らかにしてきた (M. Morimoto et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14172 など)。本研究に先立って、水素結合性のイミダゾリン基を分子末端に有するジアリールエテンフォトクロミック分子の結晶が、分子間プロトン移動に由来する誘電応答を示し、また光反応によって誘電率を可逆的に変化させることを見出していた (M. Morimoto et al. *Chem. Commun.* 2011, 47, 4186)。

本研究ではこの知見を発展させ、より効果的な光応答を得るために、図1に示すような、ジアリールエテンフォトクロミック分子と水素結合性のイミダゾールを融合した新しい分子を設計した。イミダゾールは電気双極子モーメントをもつ化合物であり、結晶状態では分子間 N-H...N 型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よりプロトン移動が起これば、一次元鎖の電気双極子モーメントすなわち分極の方向が協同的に反転し、強誘電性を示すと期待した。最近では、ベンズイミダゾール誘導体の結晶がプロトン移動機構により強誘電性を示すことが報告されている (S. Horiuchi et al. *Nat. Commun.* 3:1308 doi: 10.1038/ncomms2322 (2012))。また、光の照射により電子環状反応が進行すれば、開環体と閉環体の間で異性化し、それに伴う電子構造の変化により、水素結合部位の酸塩基性度が変化し、プロトン移動挙動に変調を与えることができると期待した。このような水素結合性フォトクロミック分子を合成し、X線解析により結晶構造を決定し、誘電率測定および分極履歴曲線の測定により誘電物性を評価した。また、フォトクロミック分子とキラル分子からなる水素結合性2成分結晶について、その光反応における不斉選択性を検討した。

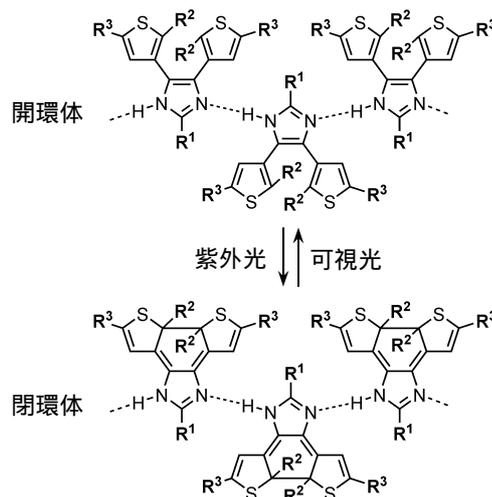


図1 本研究で設計・合成した水素結合性フォトクロミック分子

### 4. 研究成果

#### (1) イミダゾール環を有する水素結合性フォトクロミック分子結晶

いくつかの水素結合性フォトクロミック分子の誘導体について分子モデリングを行い、開環体と閉環体のそれぞれについて量子化学計

算を行ったところ、2つの異性体でイミダゾール窒素原子近傍の静電ポテンシャルが異なり、光異性化により酸塩基性度が変化することが示唆された。これは、光異性化に伴う結合組み換えによってイミダゾール環やチオフェン環の電子構造が変化するためと考えられる。この結果に基づき、イミダゾール環とチオフェン環に様々な置換基を有するフォトクロミック分子を合成した（図1； $R^1 = \text{H, Me, Et, iPr}$ ； $R^2 = \text{Me, Et}$ ； $R^3 = \text{H, Me, Ph, I}$ など）。合成した分子は溶液中でフォトクロミズムを示した。紫外光により閉環体が生成した着色溶液を暗所下で放置するともとの無色に戻ったことから、熱可逆なフォトクロミズムであることが分かった。これは、光異性化によりイミダゾール環とチオフェン環の芳香族性が喪失し、閉環体が大きく不安定化するためと考えられる。

合成した分子の単結晶を作製し、X線解析により結晶構造を調べた。当初の予想の通りに、イミダゾール部位の分子間 $\text{N-H}\cdots\text{N}$ 型水素結合により一次元鎖構造を形成していた（図2）。光反応部位は光異性化が可能な立体配座をとっており、反応点炭素原子間距離も十分に近かった。これらの単結晶は実際にフォトクロミズムを示した。溶液中の場合と同様に、紫外光により着色した結晶は暗所下でもとの無色に戻ったことから、熱可逆なフォトクロミズムであった。水素結合一次元鎖構造を形成し、なおかつ光反応性を示す有機分子結晶を合成できることを確認した。

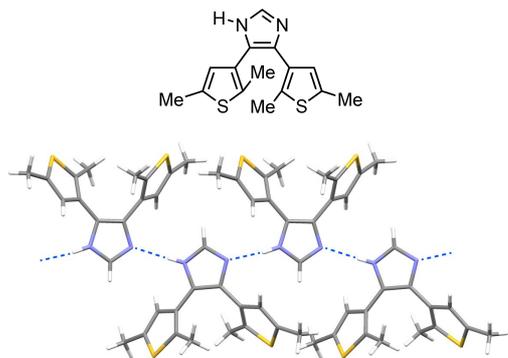


図2 水素結合性フォトクロミック分子結晶の結晶構造

金ペーストと金線を用いて、水素結合一次元鎖に平行な方向に電極配線を施した単結晶試料をクライオスタット内にセットし、インピーダンスアナライザーを用いて誘電率の温度依存性を測定した。しかし、これまでに測定した単結晶については、明確な誘電異常は観測されず、分子間プロトン移動は起きていないことが示唆された。また、分極履歴の測定においても強誘電性を示す履歴曲線の開きは観測されなかった。プロトンが移動しない原因は、結晶構造の対称性にあると考えた。すなわち、本研究で合成した分子については、水素結合一次元鎖の対称性が低いためにプロトン移動ポテンシャルが非対称になり、プロトンが1つのサイトに局在し、電場印加下でも隣接分子へ移動でき

ないと考察した。プロトンが移動するためには、移動前後の構造が等価になるような、対称性の高い水素結合一次元鎖を構築する必要があると考えられる。

(2) フォトクロミック分子とキラル分子からなる水素結合性2成分結晶

新しい水素結合構造として異種分子との2成分結晶に着目し、その結晶構造と光反応について検討した。ピリジル基を有するフォトクロミック分子とキラルな1,1'-ビ-2-ナフトール(BINOL)を1:1の物質質量比で混合し、アセトニトリル溶液から再結晶を行うと、針状結晶が得られた。BINOLのR体を用いて作成した単結晶についてX線解析を行うと、キラルな空間群 $P1$ であることが分かった。この結晶中においては、フォトクロミック分子とBINOLが1:1の比で含まれており、BINOLのヒドロキシ基とフォトクロミック分子のピリジル基の間の $\text{O-H}\cdots\text{N}$ 型水素結合により一次元鎖構造を形成していた（図3）。フォトクロミック分子は光反応が可能なコンフォメーションに固定されており、光反応部位であるヘキサトリエン構造は右巻きのならせん構造をとっていた。一方、BINOLのS体を用いて作成した単結晶もキラルな空間群 $P1$ に属し、結晶構造はR体を用いたときのそれと鏡像の関係にあり、ヘキサトリエン構造は左巻きのならせん構造をとっていた。キラル分子の立体配置を選択することにより、互いに鏡像関係にある結晶構造を選択できることが分かった。

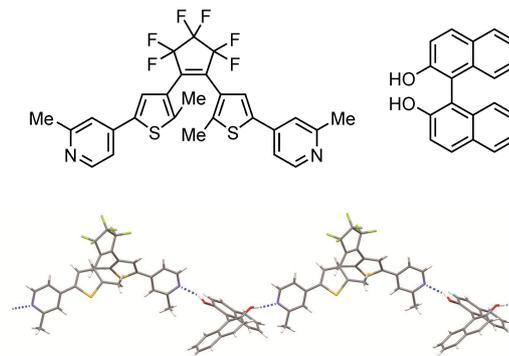


図3 フォトクロミック分子とキラル分子からなる水素結合性2成分結晶の結晶構造

これらの2成分結晶は紫外光と可視光の照射によりフォトクロミズムを示した。紫外光により生成した閉環体の吸収スペクトルを測定したところ、吸収極大波長はフォトクロミック分子単独の結晶のそれよりも約30 nmほど長波長シフトしていた。BINOLとの水素結合により、フォトクロミック分子のピリジル基の電子密度が低下することが影響していると考えられる。異種分子との水素結合の形成が、フォトクロミック分子の特性に影響を与えることが示唆された。

2成分結晶におけるキラルな結晶構造を利用した不斉選択的光反応を検討した。具体的には、紫外光を照射することにより生成するフォ

トクロミック分子閉環体の2つのエナンチオマーの比を、高速液体クロマトグラフィーにより分析した。フォトクロミック分子単独の結晶はアキラルであり(空間群  $P2_1/c$ )、右巻きと左巻きのらせん構造が1:1で存在するため、閉環体の2つのエナンチオマーの1:1混合物(ラセミ体)を与えた。一方、BINOLとの水素結合性2成分結晶は、閉環体のエナンチオマーの一方を91%のエナンチオマー過剰率で選択的に与えた。BINOLのR体を用いた結晶とS体を用いた結晶とでは、互いに逆の立体配置をもつエナンチオマーを与えることも確認した。キラル分子との水素結合性ネットワーク構造を形成することが、フォトクロミック分子の光異性化反応の立体選択性を制御する上で有効に寄与することが示された。従来、ジアリールエテンフォトクロミック分子の不斉光反応について研究が行われてきたが、その多くは、キラル置換基を共有結合で導入することによりジアステレオ選択性を発現するものであった(T. Kodani et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9631 など)。これらの系では、分子を合成した段階で、キラル置換基の立体配置によって光反応生成物の立体配置が決まってしまう。一方、本研究で見出した2成分結晶では、キラル分子の立体配置を選択することで、光反応生成物の立体配置を任意に選択できるという特徴がある。この結果をまとめた学術論文を執筆し、Photochemical & Photobiological Sciences誌に発表した。

### (3) まとめ

フォトクロミック分子の光反応による強誘電物性の光制御という目標を掲げ、その実現に向けて研究を行った。研究開始当初に提案したイミダゾール環に基づく分子設計により、光反応性水素結合一次元鎖を構築できることは分かったが、結晶構造の対称性の要請という問題に直面し、研究期間内には有機強誘電体結晶の発見とその光制御に至らなかった。しかし、水素結合構造の構築方法、結晶構造の対称性と電気物性の相関、キラル分子との2成分結晶化に関する知見は、将来の光応答性有機強誘電体の設計において有用であり、その実現のためには、水素結合性置換基の位置の変更や、異種分子との2成分結晶化などにより、結晶構造の対称性の条件を満たす必要があると考えている。

## 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)

Tomohiro Ichikawa, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Asymmetric photoreaction of a diarylethene in hydrogen-bonded cocrystals with chiral molecules, Photochemical & Photobiological Sciences, 査読有, 2014, Vol. 13, pp. 199-204 (DOI:

10.1039/c3pp50239b)

Yuta Takagi, Tomohiro Kunishi, Tetsuro Katayama, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives with short alkyl chain substituents, Photochemical and Photobiological Sciences, 査読有, 2012, Vol. 11, pp. 1661-1665 (DOI: 10.1039/C2PP25078K)

### [学会発表](計3件)

市川智浩, 森本正和, 入江正浩, “2成分結晶における水素結合を有するジアリールエテンの光反応”, 2013年光化学討論会, 2013年9月11日~2013年9月13日, 愛媛大学(愛媛県)

森本正和, “フォトクロミック分子結晶の結晶構造と多重機能”, 日本化学会第93春季年会, 2013年03月22日~2013年03月25日, 立命館大学(滋賀県)

森本正和, “ジアリールエテン単結晶のフォトクロミズム - 分子の異性化反応が誘起する結晶格子変形と光機能”, 錯体化学会第62回討論会, 2012年09月21日~2012年09月23日, 富山大学(富山県)

### [その他]

ホームページ等

<http://www2.rikkyo.ac.jp/web/m-morimoto/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森本 正和 (MORIMOTO, Masakazu)

立教大学・理学部・准教授

研究者番号: 70447126