

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410101

研究課題名(和文) 光により変形するフォトクロミック圧電結晶を用いた光電変換

研究課題名(英文) Photo-electro conversion using photochromic piezoelectric crystals

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：いくつかのジアリールエテン系フォトクロミック分子が、圧電性を示し得る、中心対称性のない極性結晶構造を形成することを見いだした。また、これらの極性結晶の結晶格子がフォトクロミック分子の光異性化反応に伴い可逆的に変形することを単結晶X線構造解析の結果から明らかにした。チエノピリジン環やキノリン環を有するジアリールエテンが分子間の水素結合あるいはハロゲン結合により異種分子との共結晶を形成したことから、結晶構造を積極的に制御するための非共有結合相互作用としての水素結合やハロゲン結合の有効性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Some photochromic diarylethene molecules formed polar crystal structures belonging to non-centrosymmetric space groups. X-Ray crystallographic analysis revealed that photoisomerization of the diarylethene molecule induces reversible deformation of the crystal lattice of the polar crystal. Diarylethene molecules having thienopyridine or quinoline groups formed cocrystals with other molecules via intermolecular hydrogen bonds or halogen bonds, which would be utilized as a non-covalent interaction for controlling the crystal structure of diarylethene.

研究分野：有機光化学

キーワード：超分子化学 分子性固体 フォトクロミズム ジアリールエテン 圧電効果 水素結合 ハロゲン結合

### 1. 研究開始当初の背景

圧電体とは、原子や分子の配列構造に中心対称性がないために自発分極をもち、外部応力の印加により変形すると内部の正負電荷の分布がずれて表面電荷を生じる固体物質である。この圧電効果のため、外部回路に接続した圧電体に応力を加えると電流が発生する。これまでにセラミックスや高分子を素材とする圧電体が開発され、圧力・振動センサー、マイクロフォンの受音部、ガスライターの着火装置などとして利用されてきた。また、駅改札口の床などに圧電体を設置して、人が歩行する際の力学振動を電力に変換する床発電システムも開発されている。

一方、研究代表者らはこれまでに、紫外光と可視光の照射により異性化反応を起こして可逆的に色変化するジアリールエテン系フォトクロミック分子について、その単結晶相光反応を用いた新しい光機能の創出に関する研究を行ってきた。その過程の中で、ジアリールエテン誘導体の単結晶が光の照射により可逆的な形状変化を示すことを見いだしていた (Morimoto et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14172; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 901)。加えて、光反応の進行を単結晶 X 線構造解析により観測した結果、光異性化反応に伴う分子の幾何構造変化により結晶格子が変形し、それにより結晶形状の変化が起こることを明らかにしていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミック分子結晶の光誘起変形現象と圧電効果とを融合することで、フォトクロミック分子の光異性化反応により変形して圧電効果を示す結晶 (フォトクロミック圧電結晶) を創製することを目的とした。具体的には、自発分極をもちフォトクロミック分子結晶について、光異性化反応に伴う分子構造変化と結晶格子変形、およびそれに起因する電流発生を観測し、光誘起結晶変形現象に基づく圧電効果を実証することを目指した。

### 3. 研究の方法

中心対称性がない極性結晶構造により自発分極をもちジアリールエテン系フォトクロミック分子結晶について、光照射によるフォトクロミズムを観測した。さらに、単結晶 X 線構造解析を行うことで、光異性化反応に伴う分子構造変化と結晶格子変形を直接的に観測することを試みた。

ジアリールエテンの結晶構造を積極的に制御するための分子間非共有結合相互作用として水素結合とハロゲン結合に着目し、その有効性を検討した。分子間の水素結合あるいはハロゲン結合が可能なジアリールエテン分子を用いて、異種分子との共結晶を構築することを試みた。

極性結晶構造を有し、光異性化反応に伴う結晶格子変形が観測されたフォトクロミッ

ク分子結晶について、光照射による電流発生を計測することを試みた。

### 4. 研究成果

(1) 極性結晶構造を有するフォトクロミック分子結晶の光異性化反応に伴う結晶格子変形の観測

圧電体となる結晶の条件は、中心対称性がない極性結晶構造により自発分極をもちことである。しかし、有機分子は互いの電気双極子を打ち消すように反平行に配列した無極性の結晶構造を形成することが多く、圧電性を示し得る極性空間群の出現頻度は高くない。

そこで、様々なジアリールエテン系フォトクロミック分子の誘導体を検討した結果、ナフタレン環を有する化合物 **1** が、中心対称性のない空間群  $P2_12_12_1$  に属する結晶構造を形成することを見いだした (図 1)。化合物 **1** とオクタフルオロナフタレンとの共結晶が中心対称性のない空間群  $C2$  に属することを報告していたが (Morimoto et al., *Chem. Commun.* 2008, 44, 335)、化合物 **1** 単独でも中心対称性のない結晶構造が構築されることを今回新たに見いだした。この結晶中において **1** の分子は光反応活性な立体配座に固定されており、実際に結晶に対して紫外光と可視光を照射すると可逆的なフォトクロミズムが観測された。すなわち、無色の開環異性体の結晶に紫外光を照射すると閉環異性体が生成し、結晶は青色に着色した。着色した結晶に可視光を照射すると、結晶はもとの無色に戻った。紫外光の照射により着色した結晶の顕微偏光吸収スペクトルを測定したところ、入射偏光方向に対する異方性が観測されたことから、**1** の光異性化反応が単結晶相で進行していることが認められた。

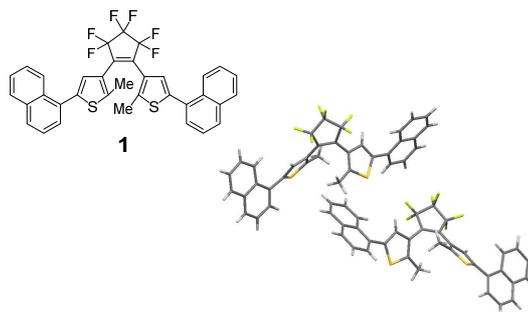


図 1 化合物 **1** の結晶構造

**1** の単結晶の光異性化反応に伴う分子構造変化と結晶格子変形を、単結晶 X 線構造解析により直接的に観測することを試みた。紫外光を照射した後の単結晶について X 線解析を行ったところ、結晶中に光生成した閉環異性体の分子構造が乱れ構造として観測された。また、光照射前の結晶と比べて、*b* 軸の長さが約 0.3% ほど伸長していた。この結晶格子定数の変化は、**1** の光閉環反応に伴う分子構造変化に起因すると考えられる。その後、結晶に対して可視光を照射すると、閉環異性

体の乱れ構造は消失し、結晶格子定数ももとに戻った。1の光異性化反応により結晶格子が可逆的に変形することが認められた。

イミダゾール環を有する化合物2および3も、それぞれ中心対称性のない空間群  $Pca2_1$  および  $C2$  に属する結晶構造を形成した(図2)。2および3の結晶においては、イミダゾール環同士の  $N-H \cdots N$  型水素結合により一次元鎖ネットワークが形成されていた。2については、単結晶X線構造解析により、光異性化反応に伴う分子構造変化と結晶格子変形が観測され、イミダゾールの水素結合一次元鎖に平行な  $a$  軸の長さが可逆的に伸縮することが認められた。3については、結晶化溶媒であるアセトニトリルが結晶中に含まれており、アセトニトリルの脱離により結晶が崩れやすかったため、照射前後の結晶についてX線解析を行うことが困難であった。

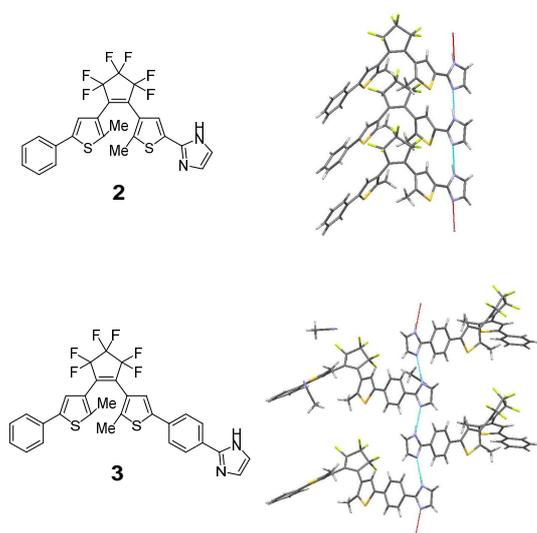


図2 化合物2および3の結晶構造

以上のことから、ジアリールエテン系フォトクロミック分子が中心対称性のない空間群に属する極性結晶構造を形成し得ること、またその極性結晶の結晶格子が光異性化反応に伴い可逆的に変形することが明らかになった。

## (2) フォトクロミック分子結晶の結晶構造制御へ向けた非共有結合相互作用の検討

先述のように、有機分子結晶において極性結晶構造が形成される頻度は高くない。本研究では、複数種のジアリールエテン分子について中心対称性のない結晶構造が形成されることを見いだすことができたが、一般的に有機分子は構造自由度が大きいため、結晶構造やその対称性を完全に予測して設計することは難しい。ジアリールエテンの結晶構造を積極的に制御するための非共有結合相互作用として、水素結合とハロゲン結合に着目し、その有効性を検討した。

分子間水素結合が可能な新規ジアリールエテン誘導体として、チエノピリジン環を有

する化合物4を新たに設計・合成した。チエノピリジンはチオフェン環とピリジン環が縮環したものであり、水素結合が可能な窒素原子を含むため、結晶構造制御において有効な置換基と考えられる。4は溶液中で可逆的なフォトクロミズムを示した。4とペンタフルオロ安息香酸を混合した溶液から再結晶すると、これらが1:2の量論比で含まれた2成分共結晶が形成された(図3)。この結晶においては、4のピリジン環窒素原子とペンタフルオロ安息香酸のカルボキシ基との間の分子間  $O-H \cdots N$  型水素結合が形成されていた。

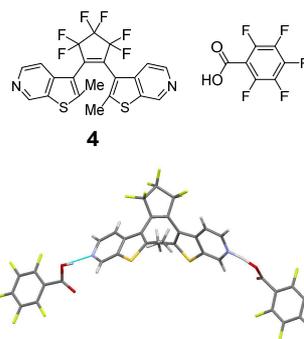


図3 化合物4とペンタフルオロ安息香酸からなる共結晶の結晶構造

ハロゲン結合を用いて異種分子との共結晶を構築することも試みた。キノリン環を有する化合物5とジヨードテトラフルオロベンゼンを混合した溶液から再結晶すると、これらを含む共結晶が形成された(図4)。この結晶中において、5のキノリン環窒素原子とジヨードテトラフルオロベンゼンのヨウ素原子との間のコンタクトが観測され、分子間でハロゲン結合が形成されていることが示唆された。また、5の分子は光反応活性な立体配座に固定されており、紫外光と可視光の照射によりフォトクロミズムを示すことが認められた。

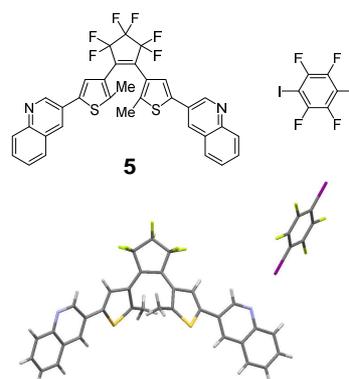


図4 化合物5とジヨードテトラフルオロベンゼンからなる共結晶の結晶構造

以上のことから、適切に設計されたジアリールエテン系フォトクロミック分子が、分子間の水素結合あるいはハロゲン結合により異種分子との共結晶を形成することが分かった。このような非共有結合相互作用を利用して、別のキラル分子と共結晶化させること

により、極性結晶構造を強制的に構築することも可能になると期待される。

### (3) フォトクロミック分子結晶への光照射による電流発生計測

本研究により、極性結晶構造を有するフォトクロミック分子結晶について、光異性化反応により結晶格子が可逆的に変形することを確認できた。光の照射により極性結晶が変形すれば、圧電効果が起こることが期待された。また、量子化学計算により、ジアリールエテンの開環異性体と閉環異性体の間で電気双極子モーメントが変化することが示唆されたため、結晶格子変形のみならず、構成分子の電気双極子モーメント変化の効果も加わった圧電効果が起こることも期待された。そこで、極性結晶構造を有するフォトクロミック分子結晶について光照射による電流発生計測を試みた。単結晶試料に対して自発分極と平行な方向に金ペースト電極と金属線を取り付け、エレクトロメーターに接続し、光照射により発生する電流を測定した。単結晶に光を照射すると、サブピコアンペアオーダーの微小な過渡的電流が生じる兆候が見られたが、ノイズレベルが高かった。電気配線やシールドを工夫することで幾分改善できたが、圧電効果を実証するのに十分な電流信号を得ることができなかった。結晶の光異性化反応が起因する圧電効果があるならば、それによる電流発生はかなり微小であることが示唆された。研究期間内に、極性フォトクロミック分子結晶の光異性化反応に伴い結晶格子が変形することについては明らかにできたが、結晶格子変形による圧電効果を実証するには至らなかった。本研究で用いた単結晶は溶液からの再結晶により自然に成長したものであり、そのサイズは1ミリメートル角弱であったが、圧電効果を明確に検出するためには、大面積の単結晶薄膜を作製することなどが必要と考えている。

### (4) まとめ

本研究では、フォトクロミック分子結晶の光誘起変形現象に基づく圧電効果という従来にはない新現象の可能性を提案し、それを実験により観測・実証することに挑戦した。ジアリールエテン系フォトクロミック分子が、中心対称性のない空間群に属する極性結晶構造を形成し得ること、またその極性結晶の結晶格子が光異性化反応に伴い可逆的に変形することについては単結晶X線構造解析の結果から明らかにすることができた。有機分子結晶における微小電流計測の困難に直面し、研究期間内に圧電効果を実証するには至らなかった。しかし、本研究により得られた、極性結晶の光誘起結晶格子変形や、非共有結合相互作用による結晶構造制御に関する知見は、将来の新しい光機能性有機分子結晶材料の創出に寄与し得るものと考えている。本研究で提案した光誘起結晶変形現象に

基づく圧電効果の実現のためには、結晶構造や光反応の制御のみならず、大面積の単結晶薄膜の作製といった、結晶成長の制御の観点も含めた検討が必要と考えている。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

Yuta Takagi, Masakazu Morimoto, Ryota Kashihara, Sae Fujinami, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Masahiro Irie, Turn-on mode fluorescent diarylethenes: Control of the cycloreversion quantum yield, Tetrahedron, 査読有, 2017, in press (DOI: 10.1016/j.tet.2017.03.040)

Tomohiro Ichikawa, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Diastereoselective photocyclization of a photochromic diarylethene having a benzo[b]phosphole *P*-oxide group, Dyes and Pigments, 査読有, 2017, Vol.137, pp.214-220

(DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.10.010)

森本 正和, 入江 正浩, 光駆動分子結晶アクチュエーター: 分子マシンをめざす1つの試み, 有機合成化学協会誌, 査読有, 2016, Vol.74, pp.1217-1224

(DOI:10.5059/yukigoseikyokaishi.74.1217)

Masakazu Morimoto, Ryota Kashihara, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Hikaru Sotome, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Masahiro Irie, Turn-on mode fluorescence photoswitching of diarylethene single crystals, CrystEngComm, 査読有, 2016, Vol.18, pp.7241-7248

(DOI:10.1039/C6CE00725B)

Eri Hatano, Masakazu Morimoto, Kengo Hyodo, Nobuhiro Yasuda, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, Photosensitive effect of a diarylethene with a perfluorocyclohexene ring, Chemistry-A European Journal, 査読有, 2016, Vol.22, pp.12680-12683

(DOI: 10.1002/chem.201603020)

Tomohiro Ichikawa, Masakazu Morimoto, Hikaru Sotome, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Masahiro Irie, Photochromism of diarylethene derivatives having benzophosphole and benzothiophene groups, Dyes and Pigments, 査読有, 2016, Vol.126, pp.186-193

(DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.11.023)

Takaki Sumi, Tomohiro Kaburagi, Masakazu Morimoto, Kanako Une, Hikaru Sotome, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Masahiro Irie, Fluorescent photochromic diarylethene that turns

on with visible light, *Organic Letters*, 査読有, 2015, Vol.17, pp.4802-4805 (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02361)

Satoko Ohshima, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Light-driven bending of diarylethene mixed crystals, *Chemical Science*, 査読有, 2015, Vol.6, pp.5746-5752 (DOI: 10.1039/C5SC01994J)

Tuoqi Wu, Bob Johnsen, Zhaozhao Qin, Masakazu Morimoto, David Baillie, Masahiro Irie, Neil R. Branda, Two-colour fluorescent imaging in organisms using self-assembled nano-systems of upconverting nanoparticles and molecular switches, *Nanoscale*, 査読有, 2015, Vol. 7, pp. 11263-11266 (DOI: 10.1039/C5NR03058G)

Takaki Sumi, Yuta Takagi, Akira Yagi, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes, *Chemical Communications*, 査読有, 2014, Vol.50, pp.3928-3930 (DOI: 10.1039/C4CC00396A)

[学会発表](計5件)

Masakazu Morimoto, Photomechanical performance of diarylethene single crystals, 日本化学会第97春季年会 Asian International Symposium -Organic Crystals-, 2017年3月16日~2017年3月19日, 慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市)

Masakazu Morimoto, Ryota Kashihara, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Hikaru Sotome, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Masahiro Irie, Turn-on mode fluorescence photoswitching of diarylethene single crystals, International Symposium on Photochromism 2016 (ISOP 2016), 2016年11月4日~2016年11月7日, East China University of Science and Technology, Shanghai (China)

Masakazu Morimoto, Photomechanical performance of diarylethene single crystals, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2015年12月15日~2015年12月20日, Hawaii Convention Center, Hawaii (USA)

Masakazu Morimoto, Making and breaking bonds with light in crystals: diarylethene crystals that convert light into mechanical work, Gordon Research Conference -Artificial Molecular Switches and Motors-, 2015

年6月7日~2015年6月12日, Stonehill College, Massachusetts (USA)

森本 正和, ジアリアルエテンフォトクロミック分子結晶の結晶構造と光機能, 2014 高分子・ハイブリッド材料研究センター若手フォーラム, 2014年12月12日, 東北大学片平キャンパス(宮城県仙台市)

[その他]

ホームページ等

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

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