

機関番号：32686

研究種目：特定領域研究（計画）

研究期間：2007～2010

課題番号：19050008

研究課題名（和文） ジアリアルエテン単結晶のフォトメカニカル機能

研究課題名（英文） Photomechanical Effect of Diarylethene Single Crystals

研究代表者

入江 正浩 (IRIE MASAHIRO)

立教大学・理学部・特任教授

研究者番号：30001986

研究成果の概要（和文）：フォトメカニカル機能を有するジアリアルエテン分子結晶材料を創製し、その光誘起変形機構を明らかにするとともに、これまでにない新しい機能をもつジアリアルエテン誘導体の開発をすすめた。結晶の光誘起変形は、フォトクロミック反応に伴う分子の幾何構造変化と結晶中の分子配列により一義的に決まることを明らかにした。また、ペリレンビスイミドを有するジアリアルエテン誘導体を合成し、その蛍光の光スイッチを電子移動機構により行わせることに成功した。

研究成果の概要（英文）： We have prepared various types of diarylethene single crystals which exhibit photomechanical effect and revealed that the photoinduced shape changes were controlled by the geometrical structure changes of molecules along with the photoisomerization and the molecular packing mode. In addition, we have also prepared a diarylethene derivative having a perylenebisimide unit and succeeded to reversibly quench the fluorescence by the photoisomerization of the diarylethene unit. The derivative enables us to read the fluorescence signal without destruction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	28,500,000	0	28,500,000
2008年度	28,000,000	0	28,000,000
2009年度	27,400,000	0	27,400,000
2010年度	26,400,000	0	26,400,000
年度		0	
総計	110,300,000	0	110,300,000

研究分野：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：フォトクロミズム・メカニカル機能・ジアリアルエテン・光機能分子材料・光駆動素子

1. 研究開始当初の背景

アゾベンゼンのトランスーシス光異性化反応を利用して、高分子フィルムあるいは高分子ゲルの形状を光制御する試みが数多く報告されてきている（C. D. Eisenbach, *Polymer*, 21 (1980) 1175 など）。しかし、見出された光誘起変形はいずれもアゾベンゼ

ン分子の光化学反応によるものではなく、光加熱によるものであることが判明している。2000年に入り、Finkelmannら、あるいは池田らによりアゾベンゼンを含む液晶性エラストマーが光照射により収縮することが報告された（Finkelmann et al. *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 015501-1-015501-4, Yu et al.

Nature, 425 (2003) 145)。これらの光誘起変形は、エラストマーのネマチック相一等方相光誘起相転移によるものであり、変形応答は相転移温度付近においてのみ観測された。我々は、密に規則正しく分子配列した単結晶を用いて、分子レベルでの光異性化に伴う幾何構造変化を、マクロスケールの変形に直接繋げることをめざし研究をすすめた。最初は、結晶分子表面のモルフォロジー変化 (M. Irie et al., *Science*, 291 (2001) 1769) を、ついで結晶全体の形状変形 (M. Irie et al., *Nature*, 446 (2007) 778) を光誘起させることに成功した。このような試みは、我々以外では、Univ. California の Bardeen が報告している (C. J. Bardeen, et al., *Adv. Mater*, 19 (2008) 1276)。彼らの用いた試料は、 μm スケールであり、可逆性は十分とはいえない。それに対して、我々のジアリールエテン分子結晶材料は mm スケールであり、また、耐久性もあり、桁違いの優れた性能をもっている。これらの光誘起形状変形材料は、将来的には光駆動アクチュエーターへの応用の可能性を秘めている。これらの研究背景をもとに本計画研究を開始した。

2. 研究の目的

本計画研究では、フォトメカニカル機能を有する種々のジアリールエテン分子結晶材料を創製し、それらの光誘起変形機構を明らかにするとともに、これまでにない新しい機能をもつジアリールエテン誘導体を開発することをめざした。すなわち、密に規則正しく分子配列したジアリールエテン分子結晶を用いることにより、分子レベルでの光異性化に伴う分子の幾何構造変化をマクロレベルでの材料変形に繋げることを目的とした。

3. 研究の方法

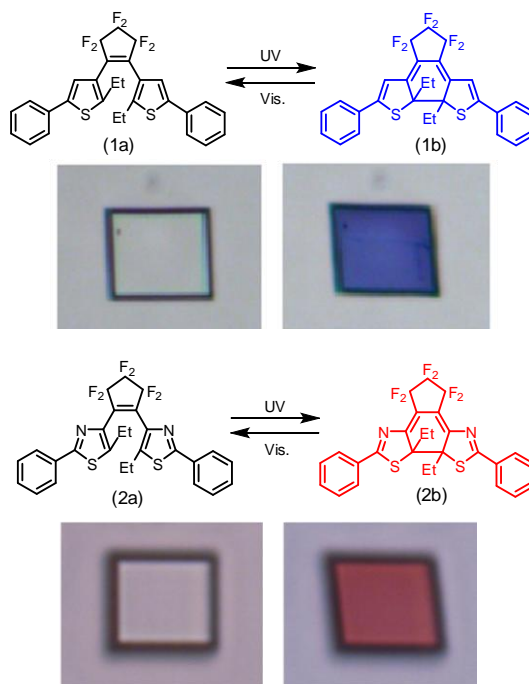
光誘起変形する新規のジアリールエテン誘導体結晶を探索するとともに、ジアリールエテン誘導体と低分子との co-crystals あるいは、すでに光誘起変形することが知られているジアリールエテン誘導体を複数含む混晶を作製し、それらの光誘起変形挙動を詳細に検討した。それとともに mm スケールの巨大結晶を成長させ、光誘起力学物性を定量的に計測した。このことにより、光駆動アクチュエーターとしての性能を明らかにすることをめざした。また、非破壊読み出しが可能になると期待される、電子移動機構により蛍光消光反応するジアリールエテン誘導体の合成もすすめた。具体的には以下の研究を行った。

- (1) ジアリールエテンを 1 成分とする co-crystals あるいはジアリールエテン誘導体を複数含む混晶を作製し、それらの光応答変形挙動を測定する。

- (2) mm スケールの巨大結晶を作製し、それらの光誘起力学物性を計測する。
- (3) 光駆動カンチレバーを用いて金属球を持ち上げる、歯車を動かすなどの光駆動メカニカル運動を試みる。
- (4) 電子移動機構により蛍光消光反応するジアリールエテン誘導体合成をすすめる。

4. 研究成果

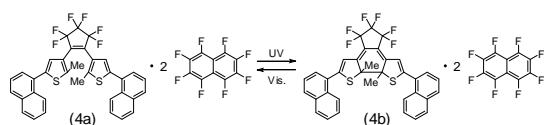
(1) 結晶構造と光誘起形状変形との相関を明らかにする目的で、ジアリールエテン誘導体を 3 種合成し、それらの結晶を作製し、光誘起形状変形挙動を観測するとともに、X 線回析法により分子配列を解析した。すなわち、1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (1a), 1,2-bis(5-ethyl-2-phenyl-3-thiazolyl)perfluorocyclopentene (2a) と 1,2-bis(2-propyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (3a) を合成し、それらの結晶の光着色と光誘起変形挙動を観測した。それぞれの結晶の光着色は、(1a) は青、(2a) は赤、(3a) は青と異なったが、形状変形はいずれも正方形から菱形へと変形することを見出した。



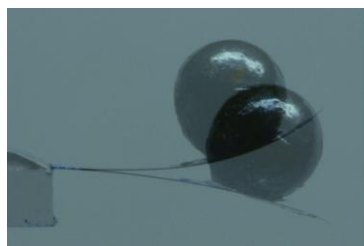
また、X 線構造解析の結果、これら (1a)、(2a) と (3a) 結晶はいずれも同様の分子配列をしていることが明らかとなった。この結果は、光誘起変形は、フォトクロミック反応に伴う分子の幾何構造変化と結晶中での分子配列により一義的に決まることを示している。

- (2) mm サイズのジアリールエテンと低分子との co-crystals を作製しその光誘起変形を測定した。下記のジアリールエテン誘導体とペルフルオロナフタレンは、co-crystals を

形成し、その板状結晶の大きさは、4 x 0.5 x 0.02 mm に達した。



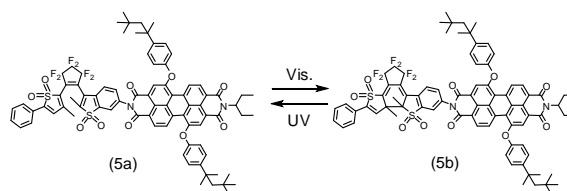
その板状結晶に紫外光を照射すると、光源から遠ざかる方向に変形し、可視光照射によりもとに戻ることが認められた。この方向は、これまでのジアリールエテン結晶の変形とは異なっている。下図に示すように、この板状結晶からなる光駆動カンチレバーは自重の600倍以上の鉄球を光照射により持ち上げることができ、最大発生応力 44 MPa を得た。



また、変形の応答速度を高速カメラにより計測したところ、5 マイクロ秒以内に光誘起変形することが見出された。

(3) 側鎖のフェニル基の para 位にメチル基を2つ対称にあるいは非対称に1つ導入した 1,2-bis(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-perfluorocyclopentene 誘導体を合成し、両者をほぼ 1 : 1 含む mm サイズの混晶を作製し、その光屈曲挙動を検討した。屈曲は、照射する光源に向かって変形した。その混晶のヤング率、最大発生応力を測定したところ、それぞれ 8.5 GPa と 56 MPa が得られた。この光発生応力は、生体筋肉の約 180 倍であり、 piezoelectric 素子に匹敵する値である。この結果は、この混晶は、十分に現状の piezoelectric 素子の代替として使用可能であることを示している。

(4) 単一分子レベルにおいて、その蛍光がフォトクロミック反応によりオン/オフ光スイッチする分子を合成し、超高密度光メモリ開発へ応用する研究をすすめてきた。これまでの蛍光性フォトクロミック分子は、エネルギー移動機構による蛍光消光をもちいて光スイッチを実現してきた。しかし、この機構をもちいる限り、蛍光読み出しの際にフォトクロミック反応が誘起され、情報が破壊される。非破壊読み出しを可能にする蛍光消光機構として電子移動機構をもちいることにし、次の蛍光性フォトクロミック分子 (5a) を合成した。



この分子の開環体は、ペリレンビスイミド部を光励起するとペリレンビスイミドからの強い蛍光を発する。一方、フォトクロミック分子ユニットが開環体へと光異性化すると、ペリレンビスイミドの励起状態から開環体への電子移動が起こり、ペリレンビスイミドの蛍光が消光される。フォトクロミック分子ユニットの開環体、閉環体いずれもが、ペリレンビスイミドの蛍光スペクトルと重ならない短波長側に吸収スペクトルをもつために、励起エネルギー移動による読み出しの破壊は避けられている。実際、蛍光のオン状態、オフ状態を長時間読み出しても書き込まれた情報の破壊は認められなかった。非破壊読み出しを可能とする蛍光性フォトクロミック分子の設計・合成に成功した。

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 40 件)

- ① T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, Single-molecule fluorescence photoswitching of a diarylethene - perylenebisimide dyad: non-destructive fluorescence readout, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、133, 2011, 4984-4990
- ② K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie, H. Miyasaka, One-color reversible control of photochromic reactions in a diarylethene derivative: Three-photon cyclization and two-photon cycloreversion by a near-infrared femtosecond laser pulse at 1.28 μm , *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、133, 2011, 2621-2625
- ③ M. Morimoto, M. Irie, A diarylethene cocrystal that converts light into mechanical work, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、132, 2010, 14172-14178
- ④ M. Irie, Photochromism of diarylethene single molecules and single crystals, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 査読有、9, 2010, 1535-1542
- ⑤ M. Irie, Photochromism of

- diarylethene molecules and crystals
Proc. Jpn. Acad., Ser. B, 査読有、86,
2010, 472-483
- ⑥ T. Tsujioka, M. Irie, Electrical functions of photochromic molecules
J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews, 査読有、11,
2010, 1-14
- ⑦ H. Ohara, M. Morimoto, M. Irie
Photochromism of dithienylethene single crystals having anthracene substituents, Photochem. Photobiol. Sci., 査読有、9, 2010, 1079-1081
- ⑧ L. Kuroki, S. Takami, K. Yoza, M. Morimoto, M. Irie, Photoinduced shape changes of diarylethene single crystals: correlation between shape changes and molecular packing, Photochem. Photobiol. Sci., 査読有、9, 2010, 221-225
- ⑨ T. Yamaguchi, K. Nanba, T. Ozeki, S. Irie, M. Irie, Morphology change of diarylethene derivatives having benzofuran derivatives - Photoinduced crystallization, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 査読有、213, 2010, 141-146
- ⑩ T. Fukaminato, M. Tanaka, T. Doi, N. Tamaoki, T. Katayama, A. Mallick, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, Fluorescence photoswitching of a diarylethene-perylenebisimide dyad based on intramolecular electron transfer, Photochem. Photobiol. Sci., 査読有、9, 2010, 181-187
- ⑪ K. Uchida, N. Nishikawa, N. Izumi, S. Yamazoe, H. Mayama, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Tsujii, M. Irie, Phototunable diarylethene microcrystalline surfaces : Lotus and petal effects upon wetting, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有、49, 2010, 5942-5944 (2010)
- ⑫ M. Irie, M. Morimoto, Photochromic diarylethene molecules and crystals, Pure Appl. Chem., 査読有、81(9), 2009, 1655-1665
- ⑬ M. Morimoto, M. Irie, Photochromism of diarylethene derivatives having cyclohexyl and cyclohexenyl groups in single-component crystals and a two-component mixed crystal, Tetrahedron Lett., 査読有、50, 2009, 3404-3407
- ⑭ T. Yamaguchi, W. Taniguchi, T. Ozeki, S. Irie, M. Irie, Photochromism of diarylethene oxazole derivatives in a single-crystalline phase, J. Photochem Photobiol. A: Chemistry., 査読有、207(2-3), 2009, 282-287
- ⑮ T. Fukaminato, T. Doi, M. Tanaka, M. Irie, Photocyclization reaction of diarylethene - perylenebisimide dyads upon irradiation with visible (>500 nm) light, J. Phys. Chem. C, 査読有、113(27), 2009, 11623-11627
- ⑯ N. Izumi, N. Nishikawa, S. Yokojima, Y. Kojima, S. Nakamura, S. Kobatake, M. Irie, K. Uchida, Photo-induced reversible topographical changes of photochromic dithienylethene microcrystalline surfaces, New J. Chem., 査読有、33(6), 2009, 1324-1326
- ⑰ T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda, The Photochromic and self-assembling properties of diarylethenes having chiral amphiphilic chains at the reactive carbon atoms, New J. Chem., 査読有、33(6), 2009, 1332-1334
- ⑱ T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda, Self-assembly of photochromic diarylethenes with amphiphilic side chains: core-chain ratio dependence on supramolecular structures, Chemistry - An Asian J., 査読有、4(1), 2009, 58-66
- ⑲ Y. Ishibashi, T. Katayama, C. Ota, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, H. Miyasaka, Ultrafast laser spectroscopic study on photochromic cycloreversion dynamics in fulgide derivatives: one-photon and multiphoton-gated reactions, New J. Chem., 査読有、33(6), 2009, 1409-1419
- ⑳ Y. Ishibashi, M. Mukaida, M. Falkenström, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, One- and multi-photon cycloreversion reaction dynamics of diarylethene derivative with asymmetrical structure, as revealed by ultrafast laser spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有、11(15), 2009, 2640-2648
- ㉑ M. Irie, Photochromism and molecular mechanical devices, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、81(8), 2008, 917-926
- ㉒ T. Fukaminato, M. Tanaka, L. Kuroki, M. Irie, Invisible photochromism of diarylethene derivatives, Chem. Commun., 査読有、2008, 3924-3926
- ㉓ M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie, Absolute asymmetric photocyclization in chiral diarylethene co-crystals with octafluoronaphthalene, Chem.

- Commun., 査読有、2008, 335-337
- ②4 M. Ohsumi, M. Hazama, T. Fukaminato, M. Irie, Photocyclization reaction of a diarylmaleimide derivative in polar solvents, Chem. Commun., 査読有、2008, 3281-3283
- ②5 K. Shibata, L. Kuroki, T. Fukaminato, M. Irie, Fluorescence switching of a diarylethene derivative having oxazole rings, Chem. Lett., 査読有、2008, 832-833
- ②6 T. Yamaguchi, S. Takami, M. Irie, Photochromic properties of 1,2-bis(6-substitute-2-methyl-1-benzofuran-3-yl)ethene derivatives, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 査読有、193, 2008, 146-152
- ②7 T. Yamaguchi, K. Uchida, M. Irie, Photochromic properties of diarylethene derivatives having benzofuran and benzothiophene rings based on regioisomers, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、81, 2008, 644-652
- ②8 K. Tani, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, Dynamics of cyclization, cycloreversion, and multiphoton-gated reaction of a photochromic diarylethene derivative in crystalline phase, J. Phys. Chem. C, 査読有、112, 2008, 11150-11157
- ②9 H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyano, Motohiro Mizuno, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, K. Isobe, Photochromism of an organorhodium dithionite complex in the crystalline-state: molecular motion of pentamethylcyclopentadienyl ligands coupled to atom rearrangement in a dithionite ligand, J. Am. Chem. Soc., 査読有、130, 2008, 17836-17845
- ③0 R. Arai, S. Uemura, M. Irie, K. Matsuda, Reversible photoinduced change in molecular ordering of diarylethene derivatives at a solution-HOPG interface, J. Am. Chem. Soc., 査読有、130, 2008, 9371-9379
- ③1 K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, M. Ikeda, N. Tanifuji, M. Irie, Conductance photoswitching of diarylethene-gold nanoparticle network induced by photochromic reaction, J. Phys. Chem. C, 査読有、112, 2008, 17005-17010
- ③2 T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda, Temperature-light dual control of clouding behavior of an oligo(ethylene glycol)-diarylethene hybrid system, Adv. Mater., 査読有、20, 2008, 2137-2141
- ③3 K. Yumoto, M. Irie, K. Matsuda, Control of the photoreactivity of diarylethene derivatives by quaternarization of the pyridylethynyl group, Org. Lett., 査読有、10, 2008, 2051-2054
- ③4 T. Sakano, H. Yamaguchi, N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda, Percolation-type photoswitching behavior in conductance of diarylethene-silver nanoparticle networks, Chem. Lett., 査読有、2008, 634-635
- ③5 M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, K. Matsuda, Photoswitching of conductance of diarylethene-gold nanoparticle network, Chem. Commun., 査読有、2007, 1355-1357
- ③6 Y. Ishibashi, M. Murakami, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, Laser multiphoton-gated photochromic reaction of a fulgide derivative, J. Phys. Chem. C, 査読有、111, 2007, 2730-2737
- ③7 Y. Ishibashi, K. Tani, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, Picosecond laser photolysis study of cycloreversion reaction of a diarylethene derivative in polycrystals: multiphoton-gated reaction, Chem. Phys. Lett., 査読有、437, 2007, 243-247
- ③8 S. Kobatake, S. Kuma, M. Irie, Single-crystalline photochromism of diarylethene dimmers bridged by a spiro structure, J. Phys. Org. Chem., 査読有、20, 2007, 960-967
- ③9 T. Hamazaki, K. Matsuda, S. Kobatake, M. Irie, Photostimulated crystal lattice change induced by the photochemical ring-opening reaction of diarylethene molecules, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、80, 2007, 365-370
- ④0 S. Takami, L. Kuroki, M. Irie, Photochromism of mixed crystals containing bithienyl-, bithiazolyl-, and bisoxazolylethene derivatives, J. Am. Chem. Soc., 査読有、129, 2007, 7319-7326
- [学会発表-招待講演] (計 12 件)
- ① M. Irie, Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Application to Molecular Machinery, International Symposium on Molecular

- Nanotechnology, Nara, Japan, 2010/12/1
- ② M. Irie, Photochromic Diarylethene Crystals: Application to Molecular Machinery, Japan-French Joint Seminar on Photochromism, Yokohama, Japan, 2010/10/21
 - ③ M. Irie, Photochromic Diarylethene Crystals: Application to Molecular Machinery, Ciamician-Paterno Heritage Meeting, Ferrara, Italy, 2010/7/17
 - ④ M. Irie, Photochromic Diarylethene Molecules and Crystals, The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), Kyoto, 2009/11/13
 - ⑤ M. Irie, Photochromic Diarylethene Molecules and Crystals, The Forth East Asia Symposium on Functional dyes and Advanced Materials, Osaka, 2009/6/5
 - ⑥ 入江正浩, 光に応答する分子、講書始めの儀、東京、2009/1/9
 - ⑦ M. Irie, Photochromism of Diarylethenes, Theodor-Förster-Preis Lecture 2008, Biefeld Germany, 2008/10/7
 - ⑧ M. Irie, Photochromism of Diarylethene Single Crystals - Reversible Color and Shape Changes on Photoirradiation, IUCr 2008, 大阪, 2008/8/28
 - ⑨ M. Irie, Photochromic Diarylethene Molecules and Crystals, IUPAC Symposium on Photochemistry, Gothenburg Sweden, 2008/7/30
 - ⑩ M. Irie, Photochromism of Diarylethene Single Crystals, Organic Chemistry for Functional Materials, Uppsala Sweden, 2008/4/28
 - ⑪ M. Irie, Diarylethene Single Crystals and Single Molecules, Russian-French Bilateral Seminar on Molecular Switching, Saissac, France, 2007/10/25
 - ⑫ M. Irie, Photoresponsive Diarylethene Single Crystals, ACS 234th Boston National Meeting, Boston, USA 2007/8/21

- (2)研究分担者
なし
- (3)連携研究者
なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

入江 正浩 (IRIE MASAHIRO)
立教大学・理学研究科・特任教授
研究者番号：30001986