

九州大学大学院工学研究院 教授

入江 正浩

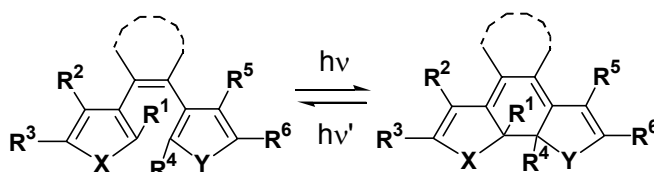
「完全フォトクロミック反応系の構築」

1. 研究実施の概要

化学反応を制御して新規な物質を創るのではなく、完全制御可能な可逆光化学反応系を構築し、それらを新規な光機能分子素子へ応用することをめざした。生物界においては、光化学反応を機能源とする光受容器官が数多くあるが、光化学反応を用いたオプトエレクトロニクス能動分子素子はまだ開発されていない。これは、生物において実現している完全光化学反応制御が人工系で再現できていないことによる。

本プロジェクトでは、我々が初めて合成・開発したフォトクロミックジアリールエテン分子群を対象に、その極限性能（高効率性：主反応量子収率=1、高選択性：副反応量子収率=0）の達成をめざした。フォトクロミック分子は、光の照射により可逆に分子構造を変える性質をもち、様々の分子物性が光変化する。フォトクロミック分子からなる分子材料は、分子一個の光応答が機能を支配する（磁性材料、非線形光学材料などでは、単一分子では機能は現れない）と言う特徴をもち、言い替えると、分子一つ一つの光反応性を完全制御することが、そのまま材料の機能の制御につながる。また、単一分子でもその機能発現を計測・評価し、利用することが原理的に可能であると言う魅力ある分子系である。

対象としたジアリールエテン分子群のフォトクロミック反応は以下のように書ける。



左の分子では、2つのアリール基がエテン部に対して自由に回転ができるため、吸収スペクトルはビニル置換アリール基と同様であり、短波長域に吸収をもつ。一方、右の分子では、2つのアリール基はポリエン構造でつながれており、ほぼ平面構造をとる。そのため、吸収スペクトルは大きく長波長シフトし、可視域に吸収を与える。色は、ポリエン構造の長さに依存して、黄、赤、青、緑と変化する。この分子に様々の化学修飾をする、包接体を形成させる、分子結晶を作る、単一分子計測するなどの研究をすすめた。

研究は以下のようにすすめた。

① 光反応の高効率化を達成するために、まず、ジアリールエテン分子そのものに様々の化学修飾をほどこすことを試みた。指針としたのは、安定コンフォメーションの制御である。ジアリールエテンの開環体には、2つのコンフォメーションが共存し（図1）、その内のパラレルコンフォーマーは光反応性をもたない。この割合を減少させれば、光反応効率は増大すると考えられる。嵩高い置換基を反応部位に導入することにより、パラレルコンフォメーションをとりにくくし、反応効率を増大させることができた。しかし、光反応量子収率は最大0.8程度までしか上昇しなかった。

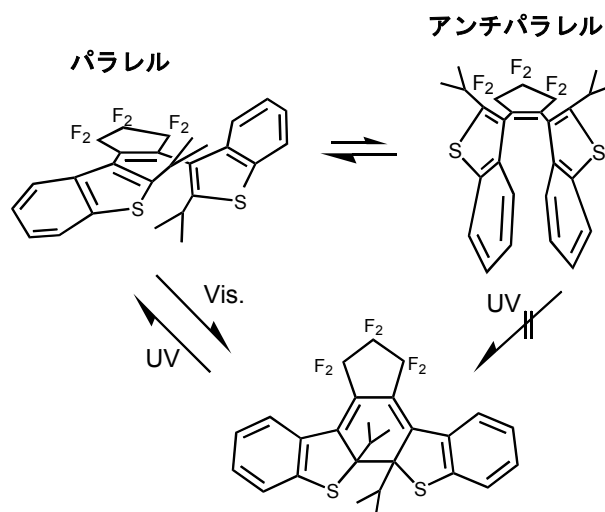


図1 ジアリアルエテン分子の2つのコンフォメーション

- ② ジアリアルエテンをシクロデキストリンに包接させることにより、コンフォメーションをアンチパラレルに規制して、光反応の高効率化を計った。この場合も、確かに光反応量子収率の増大は認められたが、0.5程度が最大であった。
- ③ 励起状態におけるアンチパラレルコンフォメーションの割合を増やすことによっても、光反応効率を増大させることが可能である。この目的で、ジアリアルエテンを複数個含むオリゴマーを合成した。オリゴマーの重合度の増大に伴い、光反応量子収率の増大が認められたが、0.4程度が最大であった。
- ④ これらの研究過程において、いくつかのジアリアルエテンが単結晶状態においてもフォトクロミック反応することを見出した。そのX線構造解析を行った所、大部分のジアリアルエテンが光反応性のアンチパラレルコンフォメーションで配置していることが判明した。このことは、結晶中では高い反応効率で光反応のすすむことを示唆している。事実、10種類のジアリアルエテン単結晶の光反応量子収率を測定すると、反応点間距離が4.1 Å以下であると、1 (100%) の値が得られた。完全光反応系が構築されたことになる。
- ⑤ 単結晶において、構成単位である分子の分子体積が光反応により小さくなれば、そのことは当然結晶外形に影響をおよぼすと考えられる。結晶表面モルフォロジーの光変化を原子間力顕微鏡により測定したところ、約1 nmのステップの光可逆形成が認められた。このナノメートルスケールの光変形は、ナノアクチュエーターへの応用が期待される。
- ⑥ ジアリアルエテンは、光閉環、開環反応に伴ってその着色状態を変えるのみならず、その π -共役構造が変化する。両アリール基は、開環状態では π -共役は連結されていないが、閉環状態になると連結されるようになる。このことから、ジアリアルエテンユニットは、 π -共役連結を結合 (ON)、切断 (OFF) するスイッチとして機能する。チオフェンアリール基の両端へスピンを導入し、分子内磁気相互作用を光制御することに成功した。
- ⑦ フォトクロミック分子の特徴は、分子一個でも機能が発現することである。このこと

を実証するために、蛍光強度がフォトクロミック反応により大きく変化する分子を合成し、単一分子蛍光のフォトクロミック反応に伴うオン / オフ光スイッチの直接観測を試みた。確かに、単一分子の蛍光のデジタルオン / オフ光スイッチが観測され、究極の大容量光メモリである「単一分子光メモリ」の基礎を築くことができた。

板谷サブグループは、ジアリールエテンフォトクロミック反応のダイナミクスを、レーザーフォトリソ法により解析し、その光反応機構の特徴を明らかにした。

⑧ ジアリールエテンの光閉環反応速度（光着色反応）は極端に速く、溶液中、結晶中いずれにおいても数ピコ秒以内に起こる。このような分子構造変化を伴う光反応が結晶中において高速にすすむことは、予期されない結果であった。この高速性が、フォトクロミック反応に対して酸素消光効果がなく、また繰り返し耐久性に優れている原因であると考えられる。

⑨ ジアリールエテンの光開環反応が2光子反応ですすむことが見出された。1光子開環反応量子収率が非常に低い（ 10^{-2} 以下）ジアリールエテン閉環体も、2光子反応を用いれば比較的容易に光開環反応することが認められた。この2光子反応を用いれば、フォトクロミック光メモリの課題である「非破壊読み出し」が可能になる。

大須賀サブグループは、ジアリールエテンを用いたスイッチ機能分子の合成を行った。

⑩ 光閉環 / 光開環反応に伴う π -共役構造の違いを用いて、分子内電子移動を光制御することをめざし、ジアリールエテン分子の両端にスペーサーユニットをはさんでポルフィリンをもつ分子を合成した。ジアリールエテンの光閉環反応性はスペーサーユニットの長さに依存し、長さが短いと光反応性が失われることが判明した。また、この分子系ではポルフィリン蛍光強度が光閉環 / 光開環反応により変化することが認められた。

⑪ ポルフィリンが多数個連結したメゾーメゾ結合した「ポルフィリンアレー」、縮環結合した「ポルフィリンテープ」を合成した。縮環することにより、吸収スペクトルは長波長化し、赤外領域にまで電子遷移レベルの下がることが認められた。

2. 研究構想

ジアリールエテンのフォトクロミック反応についてその極限性能の達成をめざした。単結晶と言う理想的な光反応場を用いることにより、量子収率1（100%）でありなおかつ光劣化しないと言う極限性能をももつフォトクロミック反応系を構築することができた。また、光により可逆に変色する単結晶と言う全く新しい分子材料を作り出すことができた。この単結晶は、光照射により表面モルフォロジーをナノメートルレベルで可逆に変えると言う特異な光機能をもつ。今後、この単結晶を用いて予期せぬ新規な物理現象が数多く見出されると期待される。

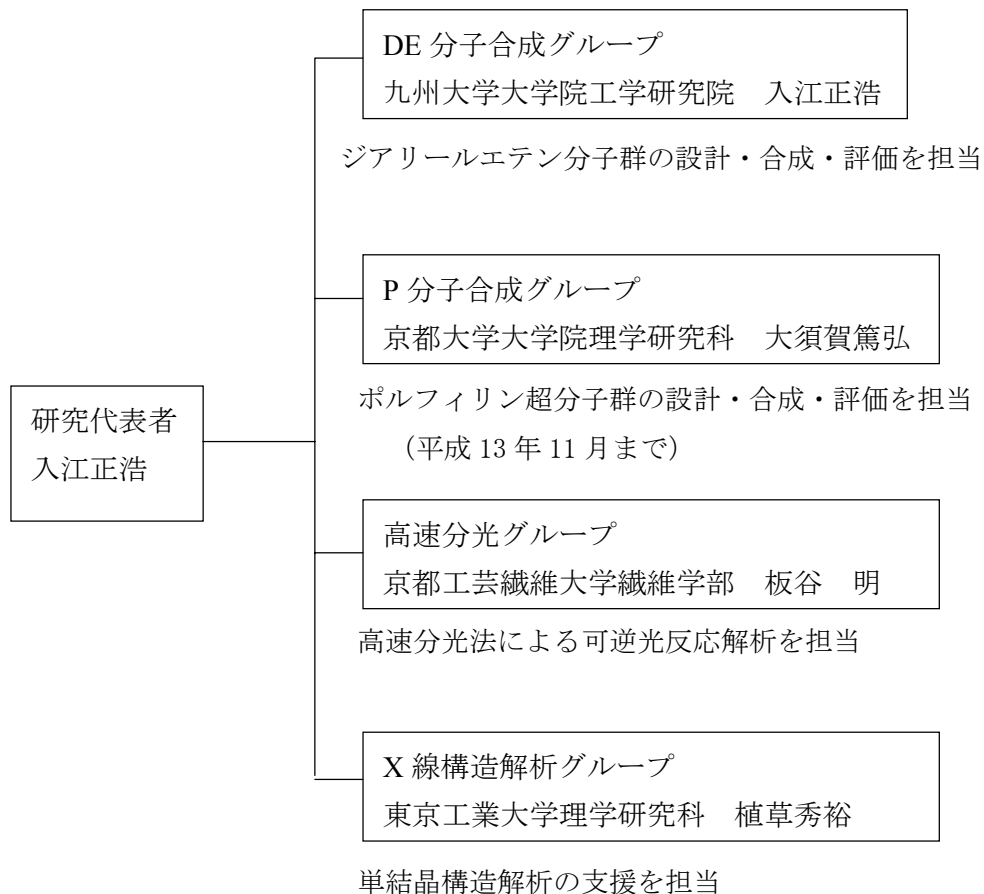
フォトクロミック分子材料の最も際だった特徴は、単一分子でもその機能発現を計測・評価し、利用することが原理的に可能であると言う点にある。そのことを実証するために、

単一分子の蛍光を光制御することを試みた。これは、本プロジェクトの中心課題である「単一分子・原子レベルの反応制御」の実例となりうる。蛍光性がフォトクロミック反応により可逆に変化する分子を合成し、単一分子レベルにおいて蛍光を外部光によりオン / オフさせることを行った。確かに、蛍光がデジタル的にオン / オフすることを観測することができた。これは、単一分子を直接光化学的に反応制御した世界最初の例である。

ジアリールエテンは、今では、フォトクロミック分子の中で際だって優れた性能をもつ分子として認知されるようになった。この分子を用いた多くの研究が世界に広まっている。2002 年 9 月にはジアリールエテン分子の研究者が一堂に会するシンポジウムもドイツで開催された。実用材料への応用も始まっている。今後、基礎と応用の両面においてますます広がりをもつと期待される。

3. 研究実施体制

(1) 体制



4. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
1997. 12. 16	チーム研究会	九州大学大学院 工学研究院（福岡市）	28名	「完全フोटクロミック反応系の構築」研究グループの研究打合せ
1999. 6. 14- 6. 15	チーム研究会	九州大学大学院 工学研究院（福岡市）	28名	「完全フोटクロミック反応系の構築」研究グループの研究打合せ
1999. 11. 14- 18	ISOP99 (国際会議)	アクロス福岡 （福岡市）	215名	第3回有機フोटクロミズム 国際シンポジウム
2000. 5. 20	チーム研究会	九州大学大学院 工学研究院 （福岡市）	28名	「完全フोटクロミック反応系の構築」研究グループの研究打合せ
2001. 6. 16- 6. 17	チーム研究会	九州大学ベンチャービジネスラ ボラトリー（福岡市）	35名	「完全フोटクロミック反応系の構築」研究グループの研究打合せ
2002. 4. 19	チーム研究会	九州大学ベンチャービジネスラ ボラトリー（福岡市）	35名	「完全フोटクロミック反応系の構築」研究グループの研究打合せ
2002. 9. 18- 9. 20	フोटクロミック ジアリールエテン 国際会議	ミーズバッハ （ドイツ）	38名	フोटクロミックジアリールエテンの世界各国の研究チームが参加し、発表・討論・情報交換を行った。

5. 主な研究成果

(1) 原著論文

- 1 Bull.Chem. Soc. Jpn., 71, 985-996 (1998)
Synthesis and Properties of Photochromic Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups
M. Irie, K. Uchida
- 2 J. Org. Chem., 63, 9306-9313 (1998)
Photochromism of Dithienylethenes Included in Cyclodextrins
M. Takeshita, N. Kato, S. Kawauchi, T. Imase, J. Watanabe, M. Irie
- 3 J. Am. Chem. Soc., 121, 2380-2386 (1999)
Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene in a Single Crystalline Phase
S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie
- 4 J. Am. Chem. Soc., 121, 8450-8456 (1999)
Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase: Dichroism of the Closed-Ring Form Isomer
S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, M. Irie
- 5 Chem. Commun., 747-750 (1999)
Fatigue Resistant Properties of Photochromic Dithienylethenes: by-Product Formation
M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo
- 6 Chem. Rev., 100, 1685-1716 (2000)
Diarylethenes for Memories and Switches
M. Irie
- 7 J. Am. Chem. Soc., 122, 1589-1592 (2000)
X-ray Crystallographic Study on Single-Crystalline Photochromism of Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene
T. Yamada, S. Kobatake, K. Muto, M. Irie
- 8 J. Am. Chem. Soc., 122, 4871-4876 (2000)
Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase
M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato
- 9 J. Am. Chem. Soc., 122, 7195-7201 (2000)
A Diarylethene with Two Nitronyl Nitroxide: Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction
K. Matsuda, M. Irie
- 10 J. Am. Chem. Soc., 122, 8309-8310 (2000)
Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using a Photochromic Spin Coupler: An ESR Study
K. Matsuda, M. Irie
- 11 J. Am. Chem. Soc., 122, 9631-9637 (2000)
Reversible Diastereoselective Photocyclization of a Diarylethene in a Single-Crystalline Phase
T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie

- 12 *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12802-12805 (2000)
The Photoirradiation Movement of a Diarylethene-Type Chromophore
H. Ishitobi, Z. Sekkat, M. Irie, S. Kawata
- 13 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2179-2184 (2000)
X-Ray Crystallographic Study on Single-Crystalline Photochromism of
1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-Perfluorocyclopentene
T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie
- 14 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2385-2388 (2000)
Radiation-Induced Coloration of Photochromic Dithienylethene Derivatives in Polymer
Matrices
S. Irie, M. Irie
- 15 *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 753-754 (2001)
Multiphoton Gated Photochromic Reaction in a Diarylethene Derivative
H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura, M. Irie
- 16 *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 9896-9897 (2001)
Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using a Diarylethene Dimer
K. Matsuda, M. Irie
- 17 *Science*, 291, 1651-1846 (2001)
Reversible Surface Morphology Changes of a Photochromic Diarylethene Single Crystal by
Photoirradiation
M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi
- 18 *J. Org. Chem.*, 66, 3913-3923 (2001)
Synthesis and Photoisomerization of Dithienylethene-Bridged Diporphyrins
A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie
- 19 *J. Org. Chem.*, 66, 8799-8803 (2001)
Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction Using Diarylethene with
Oligothiophene-Conjugated Chain
K. Matsuda, M. Matsuo, M. Irie
- 20 *Chem. Eur. J.*, 7, 3466-3473 (2001)
Photochromism of Diarylethenes with Two Nitronyl Nitroxides: Photoswitching of an
Intramolecular Magnetic Interaction
K. Matsuda, M. Irie
- 21 *Chem. Commun*, 711-712 (2001)
A Photoresponsive Laser Dye Containing Photochromic Dithienylethene Units
T. Kawai, T. Sasaki, M. Irie
- 22 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 167 - 173 (2002)
Single-Crystalline Photochromism of Diarylethene Mixture
T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie
- 23 *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7481-7489 (2002)
Diheteroarylethenes as Thermally Stable Photoswitchable Acceptors in Photochromic
Fluorescent Resonance Energy Transfer (pcFRET)
L. Giordano, T. M. Jovin, M. Irie, E. A. Jares-Erijman

- 24 Chem. Phys. Lett., 357, 113-118 (2002)
Raman Spectroscopic Study on Photochromic Reaction of a Diarylethene Derivative
C. Okabe, N. Yanaka, T. Fukaminato, T. Kawai, M. Irie, Y. Nibu, H. Shimada, A. Goldberg,
S. Nakamura, H. Sekiya
- 25 J. Phys. Chem.A, 106, 209 - 214 (2002)
Photocyclization/cycloreversion Quantum Yield of Diarylethenes in Single Crystals
K. Shibata, K. Muto, S. Kobatake, M. Irie
- 26 J. Am. Chem. Soc., 124, 2015 - 2024 (2002)
Efficient Photocyclization of Dithienylethene Dimer, Trimer, and Tetramer: Quantum Yield and
Reaction Dynamics
T. Kaieda, S. Kobatake, H. Miyasaka, M. Murakami, N. Iwai, Y. Nagata, A. Itaya, M. Irie
- 27 J. Phys. Chem.A, 106, 7222-7227 (2002)
An ab Initio MO Study of the Photochromic Reaction of Dithienylethenes
D. Guillaumont, T. Kobayashi, K. Kanda, H. Miyasaka, K. Uchida, S. Kobatake, K. Shibata, S.
Nakamura, M. Irie
- 28 J. Phys. Chem.A, 106, 8096-8102 (2002)
Solvent Viscosity Effects on Photochromic Reactions of a Diarylethene Derivative as Revealed
by Picosecond Laser Spectroscopy
H. Miyasaka, R. Nobuto, M. Murakami, A. Itaya, N. Tamai, M. Irie
- 29 Adv. Mater., 14, 1027-1029 (2002)
Multi-Colored Photochromic Crystals of Diarylethene Mixtures
M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie
- 30 Chem. Commun., 2804-2805 (2002)
Single-crystalline Photochromism of Diarylethenes: Reactivity-structure Relationship
S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida
- 31 Nature, 420, 759-760 (2002)
A Digital Fluorescent Molecular Photoswitch
M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai

(2) 特許出願

1. 「フォトクロミック結晶材料」 特願 H10-78361
 2. 「フォトクロミック結晶材料」 特願 H10-276541
 3. 「光応答磁性分子材料」 特願 H11-64453
 4. 「光学活性フォトクロミック分子結晶材料」 特願 H11-64496
 5. 「光誘起相転移有機材料」 特願 H11-64407
 6. 「フォトクロミック材料」 特願 2001-060382
- 他 9 件

(3) 新聞報道等

1. 化学工業日報 2000年2月28日
「高密度記録膜開発」
2. Chem. Eng. News August 21, 2000
結晶フォトクロミズム紹介記事
3. 日経産業新聞 2001年3月2日
「光で伸縮する単結晶」
4. 日刊工業新聞 2001年3月2日
同上
5. 日本工業新聞 2001年3月2日
同上
6. Science 291, 1712 (2001)
結晶フォトクロミズム紹介記事
7. Chem. Eng. News March 5, 2001
同上
8. La Recherche 342 May, 2001
同上
9. 日刊工業新聞 2001年11月14日
研究室紹介
10. 朝日新聞 2002年12月19日
分子1個光当てオン・オフ
11. 日刊工業新聞 2002年12月19日
同上
12. 京都新聞 2002年12月19日
同上
13. 日経産業新聞 2002年12月25日
同上
14. Chem. Eng. News December 23, 2002
単一分子の光スイッチの紹介