

# 完全フォトクロミック反応系の構築

入江正浩

九州大学大学院工学研究科 教授

フォトクロミック分子は、光の照射により可逆的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。このフォトクロミック分子、特に研究代表者らが開発したジアリールエテン分子群を対象として、分子構造の最適化、反応空間の規制、結晶反応場の利用等により、高感度、高耐久性可逆光反応系を構築することをめざしている。2001年は、光閉環反応量子収率が1（100%）となるジアリールエテン分子結晶の開発、水素結合をもつジアリールエテン分子結晶のフォトクロミック反応、蛍光性をもつジアリールエテン分子結晶および高い蛍光量子収率をもつジアリールエテン超分子についての研究をすすめた。この他に、光退色せず高温においてのみ熱退色するという新しいフォトクロミック機能をもったジアリールエテンの合成、放射線カラー線量計へのジアリールエテンの応用、ジアリールエテン単分子スイッチの直接証明にも取り組んでいる。

## 1. ジアリールエテン単結晶の光反応量子収率の決定（小島、武藤、柴田、森本、入江）

ジアリールエテンは、溶液中においては光反応活性をもたないパラレルコンフォメーションをもち取りうることから、溶液中において光閉環反応量子収率を0.5以上に上げることは困難である。それに対して、結晶を用いればすべての分子が光反応活性なアンチパラレルコンフォメーションを取らせることが可能になり量子収率の向上が期待される。これまで、2種のジアリールエテン単結晶について測定を行ったのみであったが、今年度は、8種のジアリールエテン単結晶について、それらの量子収率を測定するとともに、X線構造解析により結晶中での分子構造を決定した。その結果、分子がアンチパラレルコンフォメーションで配置し、なおかつ反応点間の距離が4.2 Å以下の場合には、量子収率がほぼ1（100%）になることが明らかとなった。これらの分子結晶は、吸収された光子がすべて光閉環反応に用いられる「完全フォトクロミック反応系」になる。

## 2. ジアリールエテンの熱開環反応機構（小島、柴田、入江）

ジアリールエテンの開環/閉環反応は6 $\pi$ 系電子環状反応に属し、Woodward-Hoffmann則によれば、光閉環/閉環反応は同旋的に、熱閉環/開環反応は逆旋的にすすむとされている。これまで、ジアリールエテンの開環体が熱的に安定なのは、逆旋的に熱開環反応するとき、メチル基がその反応を妨げるためであると言う議論がされてきた。特に、フルギド（同じく6 $\pi$ 系電子環状反応に属する）の場合は、それが定説のように流布している。我々は、これらの開環体が安定なのは、立体障害ではなく電子状態の違いによるものであると主張してきた。どちらが正しいかを判定するには、実際に熱開環反応が逆旋的にすすむのか同旋的にすすむのかを実測することが必要である。しかし、そのことは容易ではない。溶液では、その記憶はすぐに失われるからである。我々は、結晶状態において熱開環反応を行わせて、X線構造解析により逆旋的か同旋的かの判定を行った。その結果、熱反応にもかかわらず同旋的に反応がすすんでいることが判明し、我々の主張の正しいことが証明された。

3. 水素結合を有するジアリールエテン単結晶結晶のフォトクロミズム（山本、松田、入江）  
ジアリールエテン分子の結晶中での配置を制御することを目的として、アリール部位にカルボキシル基あるいはn-フェニルカルバモイル基をもつ種々のジアリールエテンの結晶を作成し、そのフォトクロミック反応性とX線構造解析を行った。これらの分子は、結晶中において多彩な水素結合ネットワークを形成していることがX線構造解析から認められ、また、それら水素結合によりア

リアル部位のコンフォメーションが影響を受け、光閉環反応性あるいは着色体の吸収極大位置の変化することが認められた。キラル結晶の形成を期待しているが、それにはまだ成功していない。

#### 4. ビス(2-チエニル)エテン単結晶の蛍光特性 (深港、河合、入江)

これまで開発してきたジアリアルエテンは、いずれもチオフェン環が3位の位置でエテン部に結合している。これらの分子結晶は、先にも述べたように光閉環反応量子収率がほぼ1で、蛍光を発することがない。蛍光性が、フォトクロミック反応に伴い変化する分子結晶の作成をめざして、チオフェン環が2位の位置でエテン部に結合したビス(2-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンを合成し、その結晶フォトクロミズムと蛍光特性を検討した。この分子は結晶状態において可逆的な光閉環/開環反応を示し、開環結晶からのみ蛍光が観測された。フォトクロミック反応に波長依存性が認められ、特定の波長の光によってのみ光着色が認められ、また蛍光特性も照射波長に依存した。X線構造解析により隣接分子が分子間スタッキングしており、そのことがフォトクロミズムの照射波長依存性を誘起していることが示唆された。

#### 5. 蛍光性ビスフェニルエチニルアントラセン基含有ジアリアルエテンの合成 (佐々木、河合、入江)

蛍光性がフォトクロミック反応に伴い可逆に変化する分子は、蛍光プローブ(FRETなど)あるいはマーキング分野への応用がある。これまでに、いくつか蛍光性が可逆に変化するジアリアルエテン分子が合成されてきているが、いずれもそれらの蛍光量子収率は低い。より高い蛍光量子収率をもつジアリアルエテン分子をめざして、ビスフェニルエチニルアントラセン基とジアリアルエテンとをスペーサー部をはさんで結合した分子を合成した。スペーサー部は、必須で、これがないとフォトクロミック反応が極端に抑制された。ジアリアルエテンには、2位にメトキシ基を導入して変換率の向上をはかった。その結果、ジアリアルエテン部が開環状態では、蛍光量子収率が0.7、閉環するとほぼ0となる分子の合成に成功した。メトキシ基の導入により、変換率も90%以上に向上させることが出来た。

#### 6. フェノール基をもつジアリアルエテンの酸化重合とフォトクロミック反応 (内田、高田、中村、入江)

フェノール基をもつジアリアルエテンを合成し、これらを酸化重合することによりフォトクロミックフィルムを合成した。メタフェノール基をもつジアリアルエテンから作成した高分子フィルムは、オルソフェノール基をもつ誘導体から作成したフィルムと比較し、より強く光着色した。これは、フィルム中におけるジアリアルエテン分子のコンフォメーションが、前者の場合に光反応しやすいコンフォメーションをとっているためと考えられる。これらのフィルムは、電解酸化反応によっても合成可能で、膜厚の制御されたフォトクロミックフィルム作成の一つの手段になる。