

立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)
 個人研究費
 2011年度研究成果報告書

研究代表者	所属・職名	氏名
	理学部化学科・准教授	森本 正和 印
研究課題	フォトクロミック分子の光異性化反応が誘起する 結晶格子変形を利用した物性制御	
研究期間	2011年度	
研究経費	600,000円	

研究の概要(200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと)

有機フォトクロミック分子の光異性化反応が誘起する結晶格子変形により固体物性を可逆的に光制御できる有機分子結晶を創製することを目的として、水素結合一次元鎖構造とフォトクロミック分子を同一結晶内に複合化した機能融合型分子結晶を合成し、その構造解析、光反応解析、物性解析を行った。イミダズリンとフォトクロミック分子を結合した化合物においてプロトン移動に起因する誘電物性と光反応性が共存することが分かった。また、フォトクロミック分子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を単結晶X線構造解析により実証し、光異性化反応に伴う誘電物性の可逆的な変化を観測した。

キーワード(研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[光機能性分子結晶] [フォトクロミズム] [誘電物性]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)**研究目的・方法**

光メモリや光スイッチなどの機能性デバイス材料として発展し得る光応答性有機分子結晶材料の開発へ向けての基礎として、**有機フォトクロミック分子の光異性化反応によって結晶格子が変形することを利用して、固体物性を可逆的に光制御できる有機分子結晶を創製すること**を目指して研究を行った。具体的には、分子間プロトン移動により誘電性を示す水素結合一次元鎖構造(物性発現ユニット)と可逆的な光異性化反応を示すジアリールエテン系フォトクロミック分子(光駆動ユニット)を同一結晶内に複合化した**機能融合型分子結晶**を合成し、フォトクロミック分子の光異性化反応が誘起する**結晶格子変形**により水素結合一次元鎖構造におけるプロトン移動挙動に変調を与えて、これを**誘電物性の変化**として検出することを目指した。このような現象を発現し得る分子結晶を合成し、その構造解析、光反応解析、物性解析を行った。以下にその詳細を述べる。

結果と考察

まず、分子間水素結合により一次元鎖構造を形成し、分子間プロトン移動に伴う極性反転により誘電物性を発現し得る分子として、**N-H \cdots N 型の水素結合を形成するイミダゾールおよびイミダゾリンに着目し、物質探索を行った**。様々な誘導体を合成し、それらの結晶構造と誘電物性の相関について検討したところ、ベンゼン環の 1,4 位にイミダゾリンを有する化合物 (**1**)、および **1** の 1 つのイミダゾリンがプロトン化されて対アニオンとしてヨウ化物イオンを含む化合物 (**1HI**) について明確な相関が得られた。**1** について単結晶 X 線構造解析を行ったところ、三斜晶・空間群 $P\bar{1}$ に属しており、結晶中でイミダゾリン同士の N-H \cdots N 水素結合により一次元梯子構造を形成していることが分かった。水素結合における窒素原子間距離は 3.01 Å であり、N-H 水素原子は窒素原子間の 1 つのサイトに局在していた。一方、**1HI** は単斜晶・空間群 $C2/c$ に属しており、イミダゾリン同士の N-H \cdots N 水素結合により **1** とは異なる一次元鎖構造を形成していた。ヨウ化物イオンは一次元鎖間に存在していた。水素結合に関与する N-H 水素原子は窒素原子間の 2 つのサイトを 50 : 50 の比で占有しており、N-H 水素原子が逆向きに配向した 2 つの等価な一次元鎖構造がディスオーダーとしてランダムに混在していることが示唆された。水素結合における窒素原子間距離は 2.76 Å であり、**1** のそれよりも近かった。

1 および **1HI** の単結晶に電極配線を施し、クライオスタット内で温度制御しながら、交流インピーダンス計測器を用いて誘電率の温度依存性を測定した。**1** については 150~350 K の温度範囲でほぼ一定の値であり、明確な温度依存性はなかった。**1** の水素結合における窒素原子間距離は 3.01 Å と遠く、プロトン移動のポテンシャルが高いエネルギー障壁をもつため、外部電場の印加によってもプロトン移動できないと考えられる。一方、**1HI** については 260 K 以上において誘電率の増減があり、明確な温度依存性が認められた。**1HI** の窒素原子間距離は 2.76 Å と近く、エネルギー障壁の低い対称な二極ポテンシャルをもつためにプロトン移動が可能であり、プロトン移動に伴う極性反転挙動が誘電応答として検出されたと考えられる。**イミダゾリン誘導体の結晶構造と誘電物性の相関に関する知見を得るとともに、イミダゾリン誘導体の水素結合一次元鎖構造が誘電物性発現のための構成ユニットとして利用できることが分かった**。この成果については *Chemistry Letters* 誌に論文を投稿し、掲載が決定した。

次に、水素結合部位を有するフォトクロミック分子を合成し、フォトクロミック分子の光反応性により**誘電物性を変化させることを試みた**。片方のチオフェン環の 5 位に直接イミダゾールを導入したフォトクロミック分子 (**2**)、および片方のチオフェン環の 5 位にベンゼン環を介してイミダゾリンを導入したフォトクロミック分子 (**3**) を合成し、これらの結晶構造や誘電物性、光反応性を比較したところ、化合物 **3** において誘電物性と光反応性が共存することがわかった。

2 は斜方晶・空間群 $Pca2_1$ に属しており、イミダゾール同士の N-H \cdots N 水素結合により一次元鎖構造を形成していた。N-H 水素原子は窒素原子間の 1 つのサイトに局在しており、上述の **1** の水素結合に似た構造を形成していた。一方、**3** は斜方晶・空間群 $Pbcn$ に属しており、イミダゾリン同士の N-H \cdots N 水素結合により一次元鎖構造を形成していた。上述の **1HI** と同様に、N-H 水素原子が逆向きに配向した 2 つの等価な一次元鎖構造がディスオーダーとしてランダムに混在していることが示唆された。

研究成果の概要 (つづき)

2 と 3 の単結晶について誘電率の温度依存性を測定した。2 については誘電率の温度依存性がなかったのに対して、3 については 290 K 以上において誘電応答が観測された。これらの誘電物性の違いは、上述の 1 および 1HI の場合と同様に、結晶構造の違い、すなわちプロトン移動ポテンシャルの対称性とエネルギー障壁の違いにより説明することができた。**単純な分子構造のイミダゾリン誘導体 (1 および 1HI) についての実験で得られた結晶構造と誘電物性の相関に関する知見が、フォトクロミック分子と結合した誘導体 (2 および 3) についても適用することができることが分かり、理解をより深めることができた。**

2 と 3 の光反応性について検討した。2 および 3 の無色の単結晶に紫外光を照射すると、いずれも青色に着色した。これは結晶中においてフォトクロミック分子の開環体が光異性化反応を起こして閉環体を生成したためである。続いて、青色の結晶に可視光を照射すると、もとの無色に戻った。これは閉環体が光開環反応を起こして、もとの開環体に戻ったためである。青色に着色した結晶の偏光吸収の異方性が観測されたことから、**2, 3 ともに単結晶相で光異性化反応が進行していることが確認された。**

2 と 3 の光反応に伴う結晶格子変形について検討した。単結晶試料に紫外光および可視光を照射して光反応させたときの結晶格子定数の変化を単結晶 X 線構造解析により観測した。2 の単結晶に紫外光を照射すると、結晶中の分子が光異性化反応して生成した閉環体の構造が確認され、単結晶相での光異性化反応の様子を直接的に観測することができた。また、光異性化反応に伴い、イミダゾールの水素結合一次元鎖に平行な a 軸の長さが拡張した。これは、光異性化反応により水素結合一次元鎖が伸びることを意味している。紫外光を照射した結晶に可視光を照射すると、閉環体の構造は消失し、格子定数はもとに戻った。3 についても同様に、フォトクロミック分子の光異性化反応に伴い、イミダゾリンの水素結合一次元鎖に平行な a 軸の長さがほど可逆的に変化することが観測された。**2, 3 ともにフォトクロミック分子の光異性化反応により可逆的な結晶格子変形が起こることが分かった。**このような結晶格子の可逆的な変形は、フォトクロミック分子の光異性化反応に伴う幾何構造変化により起こっている。すなわち、フォトクロミック分子が光異性化して閉環体を生成すると、分子の縦方向が長くなるために、水素結合に平行な結晶軸が拡張する。2010 年に本研究者らが報告した光誘起屈曲変形を示すフォトクロミック分子結晶と同様の機構によって、水素結合を含むフォトクロミック分子結晶においても可逆的な結晶格子変形が起こることが分かった。**本研究により、フォトクロミック分子結晶における結晶格子変形は一般的に起こり得る現象であるという確信が高まってきた。**

明確な誘電応答を示した 3 について、光反応に伴う誘電物性の変化を検討した。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、**325 K において光照射を行ったところ、紫外光照射により誘電率の値が変化し、また可視光の照射によりもとに戻る傾向が観測された。**このような誘電物性の変化の原因の 1 つとして、フォトクロミック分子の光異性化反応に伴い結晶格子が変形することにより、水素結合の距離や角度が変化し、それによってプロトン移動挙動が変化することが考えられる。また、このようなフォトクロミック分子の幾何構造変化だけでなく電子構造変化も影響する可能性がある。3 の開環体と閉環体について量子化学シミュレーションを行ったところ、イミダゾリンの窒素原子近傍の静電ポテンシャルが変化していることが示唆された。このような電子構造の変化がイミダゾリンの酸・塩基性に影響を与えて、プロトン移動挙動が変化することも考えられる。光反応と誘電物性変化の相関については、今後さらに誘導体を合成し、比較検討する必要がある。

まとめ

本研究により、**①イミダゾリン誘導体が水素結合一次元鎖における分子間プロトン移動に起因する誘電物性を示す、②イミダゾリンとフォトクロミック分子を結合することにより誘電物性と光反応性が共存した機能融合型分子結晶を合成できる、③イミダゾリンの水素結合を含むフォトクロミック分子結晶において光異性化反応により結晶格子が可逆的に変形し、それが誘電物性に影響を与え得る**ということが分かった。分子の光化学反応を結晶の物性変化へと反映させるための物質設計指針を見いだすことができた。

※ この(様式 2)に記入の、成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A 4 縦型横書き 1 枚・自由様式)を添付すること。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

①雑誌論文 1件

1. Masakazu Morimoto, Naoya Takashio, Masahiro Irie

"Crystal structures and dielectric properties of 2-imidazoline derivatives having intermolecular hydrogen-bonded networks"

Chemistry Letters, 印刷中 (2012年5月号に掲載予定)

②図書 1件

1. Masakazu Morimoto, Masahiro Irie

"Photochromism of multicomponent diarylethene crystals (Chapter 8)"

in *Supramolecular photochemistry: controlling photochemical processes* (Editors: V. Ramamurthy, Y. Inoue)

Wiley, September 2011, Chapter 8 (17ページ) を執筆

③シンポジウム・公開講演会等の開催

該当なし

④その他 (学会発表 2件)

1. 市川智浩・森本正和・入江正浩

“キラル分子との水素結合を有するジアリールエテン結晶の不斉光反応”

2011年光化学討論会, 宮崎市民プラザ (宮崎県), 2011年9月7日

2. 森本正和・高塩直也・入江正浩

“水素結合を有するイミダズリン分子結晶の結晶構造と電気物性”

第22回基礎有機化学討論会, つくば国際会議場 (茨城県), 2011年9月22日