

論文の要旨

平成 28 年 12 月 12 日

氏名 井上 健

論文題名 ジアリアルエテンの固相フォトクロミズムに対するずれ応力効果に関する研究

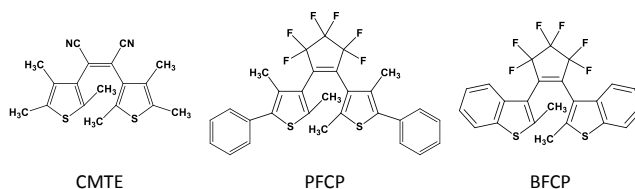
論文要旨

1 章 序論

固体に応力を作用させると相転移や色変化、化学反応などの現象を誘起できることが知られている。このような応力を用いた研究においては、等方的な応力の作用する静水圧を利用することが一般的であり、高圧下での物性研究や物質合成が広く行われている。一方、異方的な応力を用いた研究は古く 19 世紀頃から金属元素などの無機物、鉱物などを対象として行われているが、定量的な実験が困難であることや、大型の実験装置が必要であることから、研究例は少ない。申請者の所属する研究室では、異方的なずれ応力を用いた実験を有機物を対象に行ってきた。これまでにずれ応力によるペンタセンの不可逆な色変化とフォトクロミック分子であるスピロピランの閉環体から開環体への異性化から、ずれ応力による化学結合の開裂の可能性を示す結果を見出していた。これらの結果を踏まえて、フォトクロミズムに対するずれ応力効果に着目し、その研究対象として固相において光照射による結合の生成と切断の異性化を示すジアリアルエテン結晶を取り上げ、光とずれ応力を複合的に用いた実験を行うこととした。

本論文は、3 種類のジアリアルエテン CMTE、

PFCP、BFCP の固相のフォトクロミズムに対するずれ応力効果について、顕微鏡下の色観察と分光測定から、ジアリアルエテンのずれ応力下のフォトクロミズムの機構について論じたものである。



2 章 実験と装置

本論文では、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による静水圧実験と、色変化とスペクトルのその場

観察が可能な回転式高圧セルを使用したずれ応力実験を行った。ずれ応力によるフォトクロミック挙動の変化を調べるために、ずれ応力下の可視吸収スペクトル及びラマンスペクトルを測定した。可視吸収スペクトルの測定には、顕微鏡ユニット（ミットヨ、FSL-70）、マルチチャンネル分光器（浜松ホトニクス、PMA-12）、キセノン光源（朝日分光、LAX-Cute）を組み合わせた顕微分光システムを用いた。この顕微分光システムは静水圧実験において、ルビー蛍光法による圧力の決定にも使用した。

3章 シス-1,2-ジシアノ-1,2-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)エテン(CMTE)に対するずれ応力効果

CMTE は常圧下において、黄色の開環体に紫外光を照射することで赤色の閉環体へのフォトクロミズムを示し、可視光の照射で可逆的に戻る。このようなフォトクロミズムを示す CMTE に対して異方的なずれ応力を作用させ、応力下のフォトクロミック特性を色の観察と分光測定から考察した。

CMTE の開環体にずれ応力のみを作用させた時には、明瞭な色の変化は観察されなかった。次に、ずれ応力下で紫外光を照射したが、フォトクロミズムは観察されなかった。一方、ずれ応力下で 500 nm の可視光を照射すると、暗赤色へのフォトクロミズムを示した。さらに、応力を除くと暗赤色から赤色へと変化し、この赤色は可視光の照射によって黄色へと変化することから、閉環体の生成を示唆した。このフォトクロミズムは、500 nm の可視光でのみ誘起され、450 nm 以下の可視光と紫外光および、550 nm 以上の可視光では誘起されなかった。

ずれ応力下の可視光照射によるフォトクロミック現象を調べるために、ずれ応力下の可視吸収スペクトルの測定を行った。

Figure 2 に常圧時の開環体と閉環体（下段）、ずれ応力を作用させた開環体と 500 nm の可視光を照射したときのスペクトル

（上段）を示す。常圧の開環体は 450 nm 以上の可視領域に吸収は見られないが、紫外光の照射で閉環体へ異性化し、可視領域の 520 nm に極大を持つ吸収 B を生じる。これに対して、開環体にずれ応力のみを作用させると、550 nm 以上の領域に吸収は見られないが、ずれ応力下で 500 nm の可視光を照射すると、暗赤色へのフォトクロミズムを示し、そのスペクトルは 560 nm に極大を持つ吸収 B を生じ、閉環体の生成が確認された。また、常圧で紫外領域から 460 nm 付近まで存在する吸収 A の端はずれ応力を作用させると、530 nm 付近までレッドシフトした。

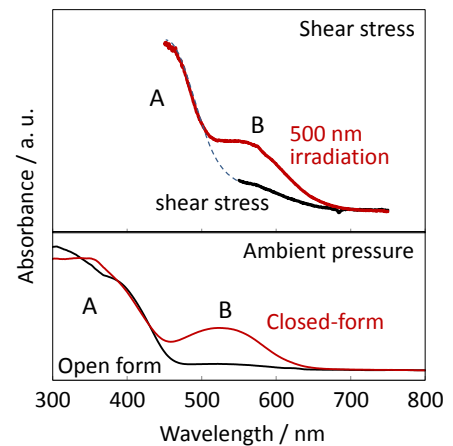


Figure 2. Absorption spectra of CMTE

ずれ応力による分子構造の変化を調べるためにラマンスペクトルの測定を行った。常圧下のラマンスペクトルは、開環体に特徴的なバンド A (1569 cm^{-1}) とバンド B (1492 cm^{-1})、閉環体に特徴的なバンド C (1542 cm^{-1}) とバンド D (1511 cm^{-1}) が観察される。ずれ応力下で 500 nm の光照射を行った暗赤色の状態では、応力により高波数にシフトしたバンド A, B の間に新たにバンド E,F が生じた。こ

のうち、バンド F は閉環体のバンド D であると考えられるが、バンド E はずれ応力のみで出現しており、可視光によるフォトクロミズムが誘起可能な開環体の状態を示唆している。また、バンド A はエテン部の C=C 結合、B はチオフェン環の C=C 結合、C と D は縮環したチオフェン環の C=C 結合の振動と帰属され、ずれ応力は異性化に係る結合に強く作用することを示している。

ずれ応力効果との比較のために行った静水圧実験では、2 GPa 以上で黄色から橙色へのメカノクロミズムを示した。さらに 4 GPa 以上の圧力を作用させると、減圧時に赤色への不可逆な色の変化を示した。この赤色の状態は可視光の照射で黄色へのフォトクロミズムを示すことから閉環体であり、静水圧によって閉環体への異性化を誘起した。このように、静水圧では、4 GPa で不可逆な色の変化を示すのに対して、ずれ応力ではより高い応力 (6 GPa 相当の静水圧) が作用しているにも関わらず可逆的な色変化を示した。また、可視光によるフォトクロミズムはずれ応力下でのみ観察された。ラマンスペクトルや吸収スペクトルの応力による変化は、ずれ応力と静水圧で共通しているが、応力下のフォトクロミック挙動は異なった。これは、応力の異方性によって結晶構造や分子構造の変化が異なるためと考えられる。

4 章 1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル)パーフルオロシクロペンテン (PFCP) と 1,2-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)パーフルオロシクロペンテン (BFCP) に対するずれ応力効果

PFCP と BFCP は常圧下において無色の開環体に紫外光の照射によって閉環体へと異性化し、青色と赤色へのフォトクロミズムを示し、可視光によって無色の開環体に戻る。PFCP は、結晶、溶液中ともにフォトクロミズムを示すが、BFCP は溶液中でのみフォトクロミズムを示す。この PFCP と BFCP のずれ応力下のフォトクロミック特性について、色の観察と分光測定から考察した。

PFCP の開環体にずれ応力を作用させたが、明瞭な色の変化は観察されなかった。続けて、ずれ応力下で 400 nm の可視光を照射することで緑色へのフォトクロミズムを示した。常圧に戻すと、緑色は青色へと変化した。減圧後の青色は可視光の照射で退色し、ずれ応力と可視光によって閉環体が生成したことを示唆した。ずれ応力下のフォトクロミズムは、400–450 nm の範囲の可視光の照射で誘起されたが、350 nm 以下の紫外光や 500 nm 以上の可視光の照射では観察されなかった。

次に、結晶ではフォトクロミズムを示さない BFCP に対してずれ応力を作用させた。BFCP の開環体は、応力によって僅かに黄色を呈し、さらに、400 nm の可視光の照射で赤色へのフォトクロミズムを示した。減圧後も赤色を保持するが、可視光の照射または時間経過によって赤色は退色した。BFCP の開環体のずれ応力下のフォトクロミズムは 400–450 nm の可視光で誘起されたが、紫外光や 500 nm 以上の可視光では誘起されなかった。PFCP と BFCP のずれ応力下の吸収スペクトルでは、CMTE と同様に、ずれ応力によって紫外領域の吸収はレッドシフトを示し、この結果、結晶は 400 nm の可視光を吸収し、閉環体へと異性化し、可視領域に吸収を生じたと考えられる。

5章 ずれ応力と可視光を用いたフォトクロミズムに対する考察

本論文では、3種類のジアリールエテン CMTE、PFCP、BFCP がずれ応力下での可視光の照射によって開環体から閉環体への異性化を誘起することを見出した。この現象について、ジアリールエテンの分子構造と光異性化の関係、エネルギーダイアグラムから考察した。

ジアリールエテンの開環体が結晶中で異性化するための条件には、アリール基がアンチパラレルに配位すること、および環化反応で結合を生成する炭素間距離が 0.42 nm 以下であることが知られている。BFCP の開環体は結晶中での反応炭素原子間距離が 0.435 nm であり、結晶フォトクロミズムを示さない。BFCP は静水圧による反応炭素原子間距離の短縮と吸収帯のレッドシフトが報告されており、ずれ応力の作用によっても同様に炭素間距離は短縮され、加えて、異方的な応力による分子構造の変化によって固相でのフォトクロミズムを示したと考える。

ジアリールエテンの常圧の開環反応は、紫外領域にある HOMO-LUMO の π - π^* 遷移の吸収によって、基底状態から励起状態を経て進行する。これに対して、ずれ応力下のフォトクロミズムは、この紫外領域の吸収がずれ応力によって可視領域まで移動したために可視光によって誘起されたと考えられる。この結果とジアリールエテンのエネルギーダイアグラムを参考にすると、吸収帯のレッドシフトはずれ応力による分子の不安定化を示し、開環体の基底状態は常圧よりも僅かにエネルギーの高い状態へと遷移する。この結果、紫外光よりエネルギーの低い可視光によって励起状態へ遷移し、閉環体への異性化を誘起したと考えられる。また、閉環体においても同様にずれ応力による吸収帯のレッドシフトが確認されているため、閉環体の基底状態も不安定化し、常圧と比べて、より長波長の可視光によって開環体への異性化を示した。

BFCP は、ずれ応力の強さに応じたメカノクロミズムを示し、強いずれ応力下では黄色への可逆的な色変化を示すが、可視光によるフォトクロミズムは誘起されない。一方、メカノクロミズムを示さない中程度のずれ応力下では、可視光によるフォトクロミズムを示した。BFCP のずれ応力下での可視光によるフォトクロミズムにはずれ応力依存性があり、適切な強さのずれ応力の印加が必要であった。

6章 総括

本論文は、ジアリールエテンのフォトクロミズムの励起光の波長をずれ応力によって移動できること、および、ずれ応力下において開環・閉環反応を異なる波長の可視光によって可逆的に誘起できることを明らかにした。これは、ずれ応力と光を複合的に用いることで見出すことのできた新規な現象であり、ジアリールエテン類以外のフォトクロミック化合物にも適用できる、新たなフォトクロミック特性の制御法となるものと期待される。

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 井上 健

本論文は「ジアリールエテンの固相フォトクロミズムに対するずれ応力効果に関する研究」と題し、全6章より構成される。

第1章は「序論」であり、応力を用いた研究について歴史的背景について述べ、本論文において重要な要素である「ずれ応力（接線応力）」について静水圧（法線応力）と比較しながら解説している。次に、本論文の研究対象であるフォトクロミック化合物とジアリールエテンの概要を解説した後、本論文の主題であるジアリールエテンの固相フォトクロミズムに対するずれ応力効果に関する研究の位置づけ及び、本論文の目的を述べている。

第2章では、「実験と装置」として、本論文で使用した静水圧発生装置であるダイヤモンドアンビルセルとずれ応力の発生装置である回転式高圧セルについて述べている。さらにずれ応力下の可視吸収スペクトル測定のために作製した顕微分光システムについて述べている。

第3章は「シス-1,2-ジシアノ-1,2-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)エテン (CMTE) に対するずれ応力と光の効果」と題し、CMTE 結晶にずれ応力と光を複合的に作用させた時の固相フォトクロミズムについて論じたものである。CMTE は、常圧において 400 nm の光照射によって黄色の開環体から赤色の閉環体への固相のフォトクロミズムを示すことが知られている。本章には、ずれ応力下におけるフォトクロミズムを詳細に観察し、可視光 500 nm によって光異性化が誘起できることを明らかにし、この新規な現象である「ずれ応力下の可視光誘起フォトクロミズム」の機構について述べている。

CMTE の開環体にずれ応力を作用させると僅かに橙色に変化し、500 nm の可視光を照射することによって暗赤色へのフォトクロミズムを観察した。このずれ応力下のフォトクロミズムの励起光は 500 nm 付近の可視光に限られ、450 nm 以下の可視光や紫外光、550 nm 以上の可視光の照射では観察されないことを見出している。さらに、ずれ応力下で生じた暗赤色の閉環体は、600 nm の光照射で退色し開環体に戻ることも示している。このずれ応力下での閉環体の生成はラマンスペクトルおよび赤外吸収スペクトルからも確かめている。次に、この暗赤色の生成過程を吸収スペクトルのずれ応力による吸収帯のレッドシフトから解説している。ずれ応力によって紫外領域の吸収の長波長側の端が常圧の 460 nm から 530 nm 付近までレッドシフトすることによって 500 nm の可視光を吸収し、閉環体への光異性化を誘起される。その結果、閉環体に特徴的な幅の広い吸収 ($\lambda_{\max}=560$ nm) が可視領域に現れて暗赤色になることを述べている。また、ずれ応力下のフォトクロミック挙動と比較するために静水圧実験を行っている。その結果、CMTE 結晶は 5 GPa の静水圧によって閉環体への異性化によるメカノクロミズムを示すことと、応力下の可視光によるフォトクロミズムには異方的なずれ応力を必要とすることを明らかにしている。

第4章は「1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル)パーフルオロシクロペンテン (PFCP)、1,2-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)パーフルオロシクロペンテン (BFCP) に対するずれ応力と光の効果」と題し、PFCP と BFCP の固相フォトクロミズムに対するずれ応力効果につ

いて論じている。PFCP は、溶液および結晶において 350 nm の紫外光によって閉環体への光異性化に伴う青色への変化を示すが、BFCP は溶液中でのみ赤色へフォトクロミズムを示すことが知られている。本章では、PFCP と BFCP の開環体の結晶は、ずれ応力下において 400 nm の可視光によってフォトクロミズムを起こして閉環体を生成し、500 nm の可視光によって開環体に戻ることを見出し、この過程における吸収スペクトルから紫外域の吸収帯のレッドシフトによって 400 nm の可視光が励起光となりフォトクロミズムが観察されたことを述べている。静水圧下では可視光によるフォトクロミズムは観察されず、可視光誘起フォトクロミズムには異方的なずれ応力を必要であると述べている。PFCP と BFCP のずれ応力下でのフォトクロミズムは、3 章の CMTE と共通の現象であり、ずれ応力の作用は、閉環反応の反応炭素間距離を短縮し、可視光による光異性化が可能な分子構造をとらせるものであると考察している。

第 5 章では、3 章および 4 章で述べた結果を受けて、3 種類のジアリールエテン CMTE、PFCP、BFCP に共通するずれ応力下の可視光誘起フォトクロミズムに対する考察を論じている。ジアリールエテン結晶にフォトクロミズムを誘起するための構造的要因は、2 つのチオフェン環がアンチパラレルに位置していることおよび閉環反応を示す炭素間距離 d が 0.42 nm 以下であることが知られている。3 種類のジアリールエテンのチオフェン環はアンチパラレルに位置し、 d が 0.42 nm より短い CMTE と PFCP は結晶フォトクロミズムを示すが、0.42 nm より長い BFCP は結晶中のフォトクロミズムは示さない。ずれ応力効果をジアリールエテン類の異性化に伴う分子体積とユニットセルの変化、静水圧による反応炭素距離 d とユニットセルの減少に基づいて考察し、結晶内での応力によるわずかな分子構造の変化が、開環体の反応炭素が近づく分子構造の変形を誘起し、フォトクロミズムを起こす電子状態を導いたと考察している。また、3 種類のジアリールエテンの開環体および閉環体において観測されたずれ応力による吸収帯のレッドシフトに基づいてエネルギーダイアグラムを提案し、フォトクロミズムの誘起光が長波長化することは、ずれ応力による両異性体の基底状態の不安定化により励起状態への遷移エネルギーが小さくなることで説明できることを述べている。最後に、フォトクロミズムと励起光の波長のずれ応力依存性、および可視光誘起フォトクロミズムにおける分子間相互作用と応力の効果について考察している。

第 6 章は本論文の結論をまとめ、本研究における課題と将来の展望を述べている。

以上のように、本論文は、3 種類のジアリールエテンに共通する新規な現象である「ずれ応力下における可視光誘起フォトクロミズム」を見出し、応力下での緻密な分光測定を行い、この現象はずれ応力による吸収帯と励起光の波長のレッドシフトに起因することを明らかにした。本論文は、物理化学、特に、機能分子科学の分野に寄与するところが大きいと評価される。これらの研究成果は、国際シンポジウム、国内の学会で提出者によって発表されるとともに、学術論文 *Bulletin of Chemical Society of Japan* および *Chemistry Letters* の 2 報にそれぞれ共著報告として公表されているが、本研究は、論文提出者が主体となって試料調製、分光装置の作製、応力実験、分光測定、解析を行ったものであり、本論文に対する論文提出者の寄与は十分であると認められる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値があるものと認められる。