

平成 28 年度 博士（理学）論文

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

Shear Stress Effects on Solid State
Photochromism of Diarylethenes

山陽小野田市立山口東京理科大学
大学院工学研究科工学専攻

井上 健

INOUE, Takeshi

Shear Stress Effects on Solid State Photochromism of Diarylethenes

A Thesis
Submitted to
Tokyo University of Science, Yamaguchi
for the Degree
of
Doctor of Science
(Hakase (rigaku))

by
Takeshi Inoue

December, 2016

目次

1 章 序論	
1-1 応力研究	1
1-2 フォトクロミック化合物	2
1-3 ジアリアルエテン	4
1-4 本研究	5
References	
2 章 実験と装置	
2-1 静水圧実験	11
2-2 ずれ応力実験	12
2-3 顕微分光システム	14
References	
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)エテンに対するずれ応力と光の効果	
3-1 序論	19
3-2 結果	20
3-2-1 開環体に対するずれ応力効果	20
3-2-2 ずれ応力下のラマンスペクトル	22
3-2-3 ずれ応力下の吸収スペクトル	24
3-2-4 開環体に対する静水圧効果	26
3-2-5 静水圧下のラマンスペクトル	27
3-2-6 静水圧下のフォトクロミック挙動	28
3-2-7 閉環体	29
3-2-8 閉環体に対するずれ応力実験	31
3-2-9 閉環体に対する静水圧実験	33
3-2-10 赤外吸収スペクトル	36
3-3 考察	39
3-4 まとめ	40
References	

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、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に対するずれ応力と光の効果

4-1 序論	43
4-2 結果	44
4-2-1 PFCP に対するずれ応力効果	44
4-2-2 BFCP に対するずれ応力効果	47
4-2-3 吸収スペクトル	49
4-2-4 静水圧実験	52
4-2-5 PFCP に対するラマンスペクトル	54
4-2-6 赤外吸収スペクトル	57
4-3 考察	59
4-4 まとめ	60

References

5章 ジアリアルエテンの可視光によるフォトクロミズムに対する考察

5-1 諸言	63
5-2 ジアリアルエテンの分子構造と光異性化	63
5-3 吸収スペクトルのエネルギーダイアグラムによる考察	67
5-4 フォトクロミック挙動のずれ応力依存性	72
5-5 結晶中の分子の状態に関する考察	75

References

6章 結論	79
-------	----

1 章 序論

1-1 応力研究

固体に対する応力は相転移や色変化、化学反応などを誘起するための外部刺激として利用される。乳鉢による応力の印加は、歴史的には食物や鉱物の破碎に使用され、19世紀には、科学的に応力を用いた研究が行われている。1820年、M. Faradayによって、乳鉢を用いた塩化銀の還元が報告され、19世紀後半にはW. Springが銅と硫黄の高圧下の反応を始め、高圧下の化学反応について系統的な研究を行った[1-3,7]。さらにM. C. Leaは加圧と破碎（乳鉢による磨り潰し）を用いたハロゲン化銀を対象とした研究を行っている[1]。Leaは、弱い異方的なずれ応力は、強い等方的な圧力に比べて、より化学活性な状態を生成することを報告している。高圧に関する研究は20世紀の前半に広まった分野の一つである。1946年に高圧装置の開発と高圧科学に関する研究でノーベル物理学賞を受賞したP. W. Bridgmanは、ブリッジマン高圧セルと呼ばれる対向アンビル型の高圧セルを開発し、それまで数百MPa程度の圧力しか発生させることのできなかった高圧実験において、数GPaの圧力の印加を可能とした。また、ブリッジマンは等方的な静水圧と異方的なずれ応力の効果に興味を持ち、金属元素に対するずれ応力と静水圧の効果に関する研究を報告している[8,9]。近年では、応力を用いたメカノケミストリー（Mechanochemistry）と呼ばれる研究分野が注目を集めている。メカノケミストリーは、乳鉢やボールミルなどを用いて機械的な応力を発生させ、化学的な変化の誘起による固相合成などを目的としている[1-6]。物質に作用する応力は、加圧、延伸、摩擦、ひねりなど、作用方法によって変わり、また、これらの応力が複雑に作用する。高圧研究においては、固体に対する作用方向によって法線応力（Figure 1-1(a)）と接線応力（Figure 1-1(b)）に分けて取扱う。ある面に対して法線方向にかかる荷重を圧力と定義し、すべての方向において等しい圧力が作用する場合は静水圧である。また、接線方向に働いた場合は、せん断応力、ずれ応力と呼ばれ、基礎研究などが行われている。

法線応力は圧力や静水圧による高圧研究が一般的である。静水圧はダイヤモンドアンビル

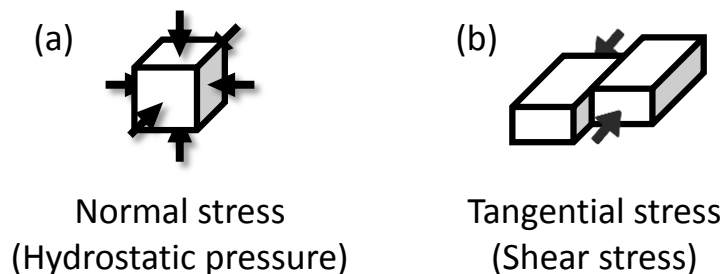


Figure 1-1. Hydrostatic pressure and shear stress.

セル (DAC) やピストンシリンダーセル、キューブリックアンビルセルなどの高圧セルを使用する。静水圧の特徴は、固体試料に対して液体や気体などの圧力媒体を介して等方的に応力を作用させることができる。さらに、ルビーの蛍光の圧力シフトによる圧力の定量が可能である。ただし、圧力媒体を用いた高圧実験では、理想的な静水圧ではなく、圧力に歪んだ力 (ずれ応力) を含むとされている。これに対して、固体に対するずれ応力の効果を対象とした研究は静水圧のような定量的な実験が困難であるため広くは行われていない。応力の発生装置としては DAC を改良した小型の高圧装置も知られているが、大型の高圧装置を用いた無機物、鉱物を対象とした研究が報告されている。有機物を対象とした実験の場合、多くは乳鉢を用いた研究である。ずれ応力を用いた研究の興味は、異方的な複雑な応力を組合わせたずれ応力を作用させると、結晶格子の対称性を減少させ、エネルギーレベルの分裂などを誘起することによって、静水圧とは異なる新規な現象を観察できることである。たとえば、複雑な応力下においては、超伝導などの相転移現象やスペクトルのブロード化などが観察される。M. C. Lea や P. W. Bridgman による静水圧とずれ応力効果の違いについての報告があるように、古くから研究者の興味の対象になっている。

これまで本研究室では、ずれ応力の作用による化学エネルギーと物理エネルギーの変換方法の開発を目的として、ずれ応力を用いた研究を行ってきた。ずれ応力の発生は DAC に回転機構を備えた高圧セルを使用し、白金 (ニッケル) ジフェニルグリオキシマート[10]、ペンタセン[11]、TMPD-TCNQ 電荷移動錯体[12]、フォトクロミック化合物 (スピロピラン[12]、ロフィン[13]、ジアリールエテン[14]) などの有機物を対象物質とした研究が行われた。多環式芳香族炭化水素であるペンタセン薄膜にずれ応力を作用させると青色から黄色への不可逆的な色の変化が観察された。この結果はペンタセンの共有結合がずれ応力によって切断されたことを示している。さらにフォトクロミック分子であるニトロスピロピランはずれ応力による黄色から緑色への変化と応力を除くことによる緑色から青色への変化を誘起した。この色の変化は、ずれ応力によるスピロピラン型からメロシアニン型への異性化の誘起を示している。これらのペンタセンやスピロピランに対するずれ応力効果は、ずれ応力が化学結合の切断と生成の制御に利用できることを示唆する。

1-2 フォトクロミック化合物

ニトロスピロピランは有機フォトクロミック化合物としてよく知られた物質の一つである。フォトクロミズムとは、色の変化を伴う二つの異なる異性体間の可逆的な変形的一方、又は両方を光照射によって誘起される現象と定義される。代表的な有機フォトクロミック化合物 (Figure 1-2) にはスピロピラン[15]、アゾベンゼン[16]、ジアリールエテン[17]などがあり基礎研究や応用に関する研究が広く行われている。これらの研究の多くは、スピロピランやアゾベンゼンなどが固相でフォトクロミズムを示さないために溶液やポリマーに分散させた試料で行われる。

固相でフォトクロミズムを示さない分子においても応力による色の変化を示すものが存在する。応力による色の変化は一般的にメカノクロミズムと呼ばれ、とくに圧力による可逆的な色の変化を示すものをピエゾクロミズムと呼ぶ。

スピロピランは、光で開裂する弱い C-O 結合をもつため、メカノクロミズムの研究において魅力的な対象として扱われており、過去の研究では、スピロピランの結晶や薄膜に対するずれ応力と静水圧実験を行っている。固体状態のスピロピランのメカノクロミズムは 1970 年代から研究されているにも関わらず、関連する論文の数は少ない。H. G. Drickamer は 1975 年にスピロピランのポリスチレン及びポリメタクリル酸メチルの分散膜が静水圧によるピエゾクロミズムを示すことを報告した[18]。このほかに、乳鉢や DAC を用いたメカノクロミズムも観察されている[19,20]。また、スピロオキサジンでは静水圧による結晶のメカノクロミズムも報告されている[21]。加えて、J. S. Moore らは、スピロピラン分子を主鎖に持つ高分子を合成し、応力による色の変化と結合の切断に関する研究を報告した[22–25]。このほかにフォトクロミズムを示す分子では、アゾベンゼン[26]、フルギド[27]、ナフトピラン[28]などが静水圧によるピエゾクロミズムが報告されている。本論文では、ペンタセンやニトロスピロピランの結果を受けて、フォトクロミック分子であるジアリールエテンに注目した。ジアリールエテンは、ずれ応力によるフォトクロミック特性の制御の可能性を調べるための非常に興味深い対象である。フォトクロミズムを示す物質の多くは

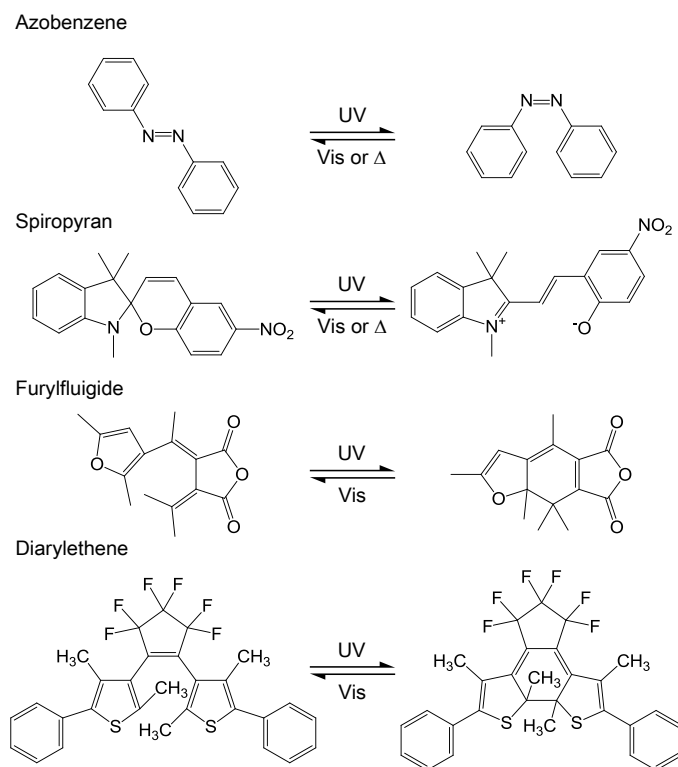


Figure 1-2. Typical photochromic compounds.

有機物であり、ジアリールエテン以外に、アゾベンゼン、スピロピラン、フリルフルギドなどが存在する。また、報告例は少ないが無機化合物にもフォトクロミズムを示す物質が報告されている[29]。

1-3 ジアリールエテン

ジアリールエテンは 1988 年に入江らによって開発されたフォトクロミック化合物であり [30]、Figure 1-3 に示すようにアリール基にヘテロ環を持ち、二つのアリール基がエテン部位で結ばれた分子構造を持つ。

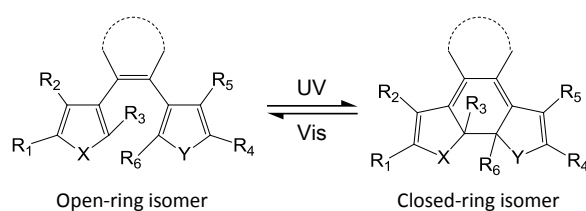


Figure 1-3. Photoisomerization of diarylethene.

一般的なジアリールエテンのフォトクロミズムは無色の開環体に紫外光を照射することで閉環体に異性化し着色する。さらに有色の閉環体は可視光の照射で、無色の開環体に戻る。代表的なフォトクロミック分子であるアゾベンゼンやスピロピランのフォトクロミズムはジアリールエテンと同様に紫外光の照射で異性化するが、生成した異性体は熱的に不安定であり、暗所に置いても元の状態に戻ってしまう。このようなフォトクロミズムを **T** 型のフォトクロミズムと呼ぶ。一方、ジアリールエテンのように光生成した異性体が熱的に安定であり、光照射でもどるフォトクロミズムを **P** 型のフォトクロミズムと呼ぶ。ジアリールエテンには 3 つの特徴があり、そのうちの 하나가光生成した異性体が熱的に安定であることである。さらに、アゾベンゼンやスピロピランは通常溶液中でのみフォトクロミズムを示すが、ジアリールエテンは、結晶中でフォトクロミズムを示すこと、光異性化の繰り返し耐久性を持つことが特徴としてあげられる。ジアリールエテンが結晶中でフォトクロミズムを示すためには結晶中での分子構造が関係しており、二つのアリール基がアンチパラレルに配位していること [31, 32]、反応炭素原子間距離が 0.42 nm 以下であること [33] が重要なファクターとして知られている。ジアリールエテンは光異性体が熱的に安定であることから、分子メモリーなどへの応用の期待から、繰り返し耐久性を有するための研究がおこなわれ、エテン部をシクロアルケン構造にすることで優れた繰り返し耐久性を示すことが報告された [34]。とくにヘキサフルオロシクロペンテンを持つジアリールエテンは、開環体が無色であり、色とスペクトルの変化が明瞭であったため、それ以降に開発されるジア

リアルエテンの多くはヘキサフルオロシクロペンテンを有している。これらの特性からジアリアルエテンはメモリーや光スイッチ、アクチュエーターなどのオプトエレクトロデバイスの実用化のための研究対象として期待されている[35–37]。

ジアリアルエテンをオプトエレクトロデバイスに応用するために、光異性化の機構に関する実験的、理論的研究が行われている。実験的な研究では、ジアリアルエテンの異性化の反応が非常に高速で起こるため、レーザーを用いた、ピコ秒、フェムト秒分光によるジアリアルエテンの環化反応と開裂反応の動的な研究[38–40]が行われている。さらに、理論的研究では、レーザー分光による測定結果の裏付けや、反応機構に関する研究が行われている。とくに、ジアリアルエテンは結晶中での光異性化に、反応炭素原子間距離が関係していることから、光異性化に伴うエネルギー変化の反応炭素原子間距離との相関について計算的手法を用いた研究が行われている[41–44]。これらの報告から、ジアリアルエテンの環化反応では、紫外光によって励起された開環体は緩和過程でチエニル環の回転により反応炭素原子間距離を短縮させながら、エネルギーを放出する。さらに、炭素間が一定の距離まで近づき、励起状態中の鞍点に到達することで結合を形成し、閉環体へと異性化する。閉環体から開環体への開裂反応では、可視光によって励起された閉環体は、環化反応と同様にして、鞍点を経由して開環体へと異性化するが、最初の励起状態から鞍点へと到達する前にエネルギー障壁が存在している。この障壁は、励起状態の一部の分子を基底状態に戻してしまうために、ジアリアルエテンの開裂反応の量子収率が環化反応と比べて低い要因となっている。このように、ジアリアルエテンは基礎研究から応用を目指した研究まで広く行われている。ジアリアルエテンの物性研究ではフォトクロミック分子であるために、外部刺激に光を用いた研究が多くを占めている。また、ジアリアルエテンはスピロピランやアゾベンゼンなどと比べると比較的新しい物質であるが、フォトクロミズムの波長依存性[45]や温度依存性[46]などの光と他の物性パラメータを用いた基礎的な物性に関する報告がされている。これに対して、応力を用いた研究はこれまでのところ、C. H. Woodall らによる1,2-ビス(2-メチルベンゾチオフェン-3-イル)パーフルオロシクロペンテンを含む2種類のジアリアルエテンに対する静水圧効果について単結晶 X 線構造解析及び吸収スペクトルを用いた研究[47]のみである。この論文ではジアリアルエテンが圧力に応じて結晶構造と分子構造を変化させ、ピエゾクロミズムを示すことが報告された。

1-4 本研究

本論文は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ついて論じたものである。1-1 節に述べたように、所属する研究室では、ずれ応力によるペンタセンの不可逆な色の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を見出していた。これらの結果は、ずれ応力による化学結合の切断を示唆した。本研究は、ずれ応力による化学結合の制御（生成と切断）を背景に、特定の結合の可逆的な生

成と切断に伴う色変化を示すフォトクロミック分子であるジアリールエテンに着目した。ジアリールエテンは無色の開環体と有色の閉環体の間のフォトクロミズムを結晶中で示し、固相で行われる応力実験に適した。また、1-3 節に述べたように、ジアリールエテンが結晶フォトクロミズムを示すためには、アリール基がアンチパラレルに位置すること、環化反応を示す炭素間距離が 0.42 nm 以下であることが構造的要因として知られており、分子構造とフォトクロミック特性に密接な関係が示されている。そこで、本論文では、応力による分子構造の変化に伴うフォトクロミック特性の変化を期待して、反応炭素原子間距離の異なる 3 種類のジアリールエテン、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)、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) を対象とした。CMTE と PFCP は 0.42 nm 以下であるため、結晶フォトクロミズムを示すが、0.42 nm 以上の BFCP は結晶中ではフォトクロミズムを示さないことが知られている。これらのジアリールエテンに対するずれ応力効果を色の観察と分光学的手法を用いて調べた。さらに、ジアリールエテンは固相でフォトクロミズムを示す分子であるため、ずれ応力下の紫外光および可視光照射によるクロミック挙動を調べた。結果として、開環体は明瞭な色変化を示さず、閉環体においても、スピロピランやペンタセンで観察されるようなずれ応力による結合の切断は観察されなかった。しかし、ずれ応力下の光照射実験において常圧とは異なるフォトクロミズムを示すことが確認された。

本論文では、ジアリールエテンのフォトクロミズムに対するずれ応力効果について、色の観察と可視吸収スペクトルとラマンスペクトルの測定を行い、ずれ応力下のジアリールエテンの異性化挙動について考察した。また、本研究では、応力と光を複合的に用いた実験を行い、応力の強弱と光の波長を調節することで、新しい物性研究の手法を提案するとともに、応力と光を複合的に用いた化学結合の制御の可能性を示した。

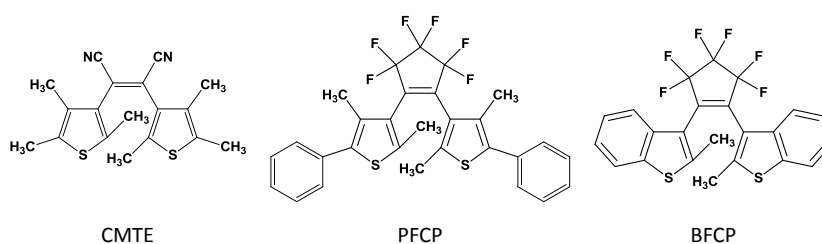


Figure 1-4. The molecular structures of three diarylethenes CMTE, PFCP, and BFCP.

本論文は以下の 6 章から構成される。

1 章では序論として、応力研究とフォトクロミック化合物について記し、本研究の背景と目的について述べる。

2 章では、応力実験に使用した装置と、応力下の可視吸収スペクトルを測定するために作製した顕微分光システムについて説明する。

3 章では、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) に対する光照射とずれ応力の効果について述べる。

4 章では、2 種のジアリールエテン 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) に対する光照射とずれ応力の効果について述べる。

5 章では、3 章と 4 章の結果を受けて、可視光誘起フォトクロミズムの機構について、分子構造、エネルギー状態と光異性化の関係について考察し、ジアリールエテンのフォトクロミズムに対するずれ応力依存性と分子間相互作用について述べた。

6 章は、本論文の結論である。

References

- [1] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649.
- [2] W. Jones, M. D. Eddleston, *Faraday Discuss.* **2014**, *170*, 9.
- [3] G. Kaupp, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 388.
- [4] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413.
- [5] P. A. May, J. S. Moore, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7497.
- [6] K. Ariga, T. Mori, J. P. Hill, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 158.
- [7] M. Faraday, *Q. J. Sci., Lit., Arts*, **1820**, *8*, 374.
- [8] R. H. Bridgman, *Phys. Rev.* **1935**, *48*, 825.
- [9] High Pressure Experimental Methods, M. I. Eremets, Oxford University Press 1996 pp105–119 Chapter 5 Shear Deformation Cells.
- [10] a) I. Shirotni, J. Hayashi, H. Hirao, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **2003**, *79*, 267. b) M. Inokuchi, A. Nagaoka, M. Yamamoto, I. Shirotni, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, H. Inokuchi, *Synth. Met.* **2005**, *152*, 421. c) I. Shirotni, J. Hayashi, K. Takeda, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *455*, 75. d) K. Yabuuchi, D. Kawamura, M. Inokuchi, I. Shirotni, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *455*, 79.
- [11] I. Shirotni, J. Hayashi, K. Takeda, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, *461*, 111.
- [12] M. Inokuchi, D. Kawamura, Y. Sakka, K. Yabuuchi, K. Yakushi, I. Shirotni, J. Hayashi, H. Kawamura, H. Inokuchi, *J. Low Temp. Phys.* **2006**, *142*, 314.
- [13] K. Yabuuchi, N. Oda, M. Inokuchi, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1096.
- [14] T. Inoue, M. Inokuchi, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 911.
- [15] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148.
- [16] C. J. Barrett, J. Mamiya, K. G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter*, **2007**, *3*, 1249.
- [17] a) M. Irie, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **2010**, *86*, 472. b) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685. c) S. Kobatake, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 19. d) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.
- [18] D. G. Wilson, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3649.
- [19] D. S. Tipikine, *Russian J. Phys. Chem.* **2001**, *75*, 1720.
- [20] X. Meng, G. Qi, C. Zhang, K. Wang, B. Zou, Y. Ma, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9320.

- [21] Y. Wang, X. Tan, Y. Zhang, S. Zhu, I. Zhang, B. Yu, K. wang, B. Yang, M. Li, B. Zou, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 931.
- [22] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. V. Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68.
- [23] S. L. Potisek, D. A. Davis, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13808.
- [24] C. K. Lee, D. A. Davis, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, P. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16107.
- [25] C. S. Kingsbury, P. A. May, D. A. Davis, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Scottos, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8381.
- [26] Z. Dong, N. M. Seemann, N. Lu, Y. Song, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 14912.
- [27] S. Tomotsune, T. Sekiya, *Eur. Phys. J. B*, **2013**, *86*, 218.
- [28] K. Guo, Y. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *137*, 1062.
- [29] M. Akiyama, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *97*, 181905.
- [30] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 803.
- [31] K. Uchida, Y. Nakamura, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 1311.
- [32] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8715.
- [33] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Commun.*, **2002**, 2804.
- [34] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *Chem. Commun.* **1992**, *3*, 206.
- [35] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, *446*, 778.
- [36] M. Morimoto, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14172.
- [37] F. Terao, M. Morimoto, M. Irie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 901.
- [38] a)H. Miyasaka, S. Araki, A. Tabata, T. Nobuto, N. Mataga, M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *230*, 249, b)H. Miyasaka, T. Nobuto, M. Murakami, A. Itaya, N. Tamai, M. Irie, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8096.
- [39] a)Y. Ishibashi, T. Umesato, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4862, b)Y. Ishibashi, T. Umesato, M. Fujiwara, K. Une, Y. Yoneda, H. Sotome, T. Katayama, S. Kobatake, T. Asahi, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1170.
- [40] J. Em, A. T. Bens, H. –D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi, *Chem. Phys.*, **1999**, *246*, 115.
- [41] a)D. Guillaumont, T. Kobayashi, K. Kanda, H. Miyasaka, K. Uchida, S. Kobatake, K. Shibata, S. Nakamura, M. Irie, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7222. b)Y. Asano, A. Murakami, T. Kobayashi, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yabushita, M. Irie, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12112.

- [42] S. Nakamura, T. Kobayashi, A. Takata, K. Uchida, Y. Asano, A. Murakami, A. Goldberg, D. Gulliaumont, S. Yokojima, S. Kobatake, M. Irie, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 821.
- [43] P. R. Hania, R. Telesca, L. N. Lucas, A. Pugzlys, J. van Esch, B. L. Feringa, J. G. Snijders, K. Duppen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8498.
- [44] M. Boggio-Pasqua, M. Ravaglia, M. J. Bearpark, M. Garavelli, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11139.
- [45] T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto, M. Irie, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3928.
- [46] J. M. Cox, I. M. Walton, D. G. (Dan) Patel, M. Xu, Y. Chen, J. B. Benedict, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 884.
- [47] C. H. Woodall, S. K. Brayhaw, S. Schiffers, D. R. Allan, S. Parsons, R. Valiente, P. R. Raithby, *CrystEngComm*. **2014**, *16*, 2119.

2 章 実験と装置

本論文はジアリアルエテンの固相での応力下における光照射実験を行い、その色の変化の観察と可視吸収スペクトル、ラマンスペクトルなどの分光測定を行った。本章では、はじめに、高圧実験で一般的な静水圧の発生装置である Diamond Anvil Cell (DAC) の構造と静水圧の発生機構について述べる。次に、本研究において重要な応力の印加方法である回転式高圧セルによるずれ応力の発生について説明する。最後に、ずれ応力下の可視吸収スペクトルの測定のために作製した顕微分光システムについて述べる。

2-1 静水圧実験

静水圧実験は高圧実験で一般的に使用される高圧発生装置である Diamond Anvil Cell(DAC)で行った。DAC は、ブリッジマンセルとも呼ばれる対向アンビル型の高圧発生装置で、2つの円錐台形をしたアンビルを用いる。Figure 2-1 に静水圧の発生機構を示す。静水圧の発生には二つのアンビルと金属ガスケット、圧力媒体を使用する。二つのアンビルの間に金属ガスケットを設置し、試料室となるガスケットの穴に試料、圧力モニターのルビー片を入れ、最後に圧力媒体で試料室を満たして、二つのアンビル間で封止し、加圧することで静水圧を発生させる。

アンビルは静水圧発生的重要な部分で一般的には紫外から赤外領域まで光学的に透明な IIa 型のダイヤモンドが用いられる。これは、高圧下の試料の分光測定や X 線構造解析などを行うためである。DAC で発生させることのできる圧力はアンビルの材質と直径に依存し、IIa 型のダイヤモンドを使用した場合、一般に 0.8–1.0 mm で 10 GPa、0.60 mm で 25 GPa、0.30 mm で 100 GPa、0.20 mm で 200 GPa の圧力の発生が可能である[1]。

本研究では、直径 1.0 mm のキュレット面をもつ IIa 型のダイヤモンドアンビルを使用した (Figure 2-2)。ガスケットはステンレス板 (SUS301, $d=0.3$ mm) に精密ボール盤で $\phi=0.5$ mm の穴を開けた金属片を使用し、圧力媒体にはフロリナート 70 と 77 の 1 : 1 混合液を用いた。アンビルは上下の台座に接着剤で固定する。アンビルの位置及びキュレット面の平行を調整後、ガスケットを設置し、圧力媒体を試料室に入れ、加圧する。このとき、ガスケットの穴の直径が 0.4 mm 程度になるまで加圧する。続いて、ガスケットの試料室内の圧力媒体を除き、結晶試料、ルビー片を置き、再度フロリナートの混合液で満たし、加圧することで静水圧を発生させた。圧力は作製した顕微分光システムを用いたルビー蛍光法により定めた。

以上のアンビルサイズ、圧力媒体とガスケットの組み合わせで安定して発生可能な 5–6 GPa までの範囲で実験を行った。この圧力は本研究で対象としたジアリアルエテンなどの有機物においては、圧力に依存した様々な現象を観察できる。

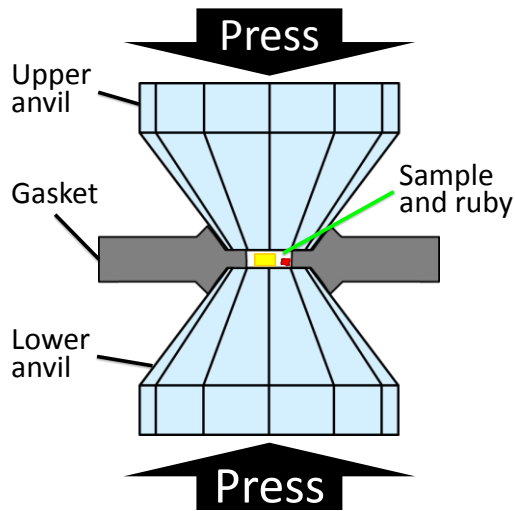


Figure 2-1. Generation of hydrostatic pressure

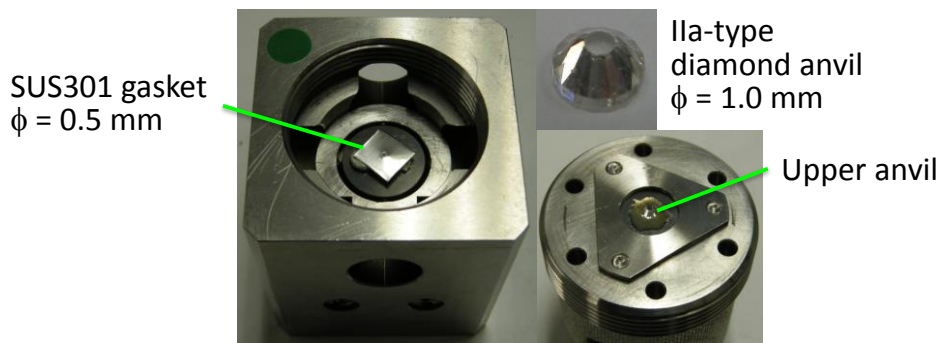


Figure 2-2. Photograph of diamond anvil cell, DAC.

2-2 ずれ応力実験

ずれ応力の発生装置は、前節で述べた静水圧発生装置である DAC ほど一般的ではないが、Shear-Deformation DAC (SDAC) と呼ばれる DAC に回転機構を備えた高圧セルが開発されている [3]。この高圧セルを用いた研究は、地質学的関心から鉱物試料を対象としており、また、回転機構のために高圧セルや加圧装置が DAC と比べて大型である。

本実験で使用した回転式高圧セルは、共同研究者である川村春樹教授（兵庫県立大）、城谷一民教授（室蘭工大）によって開発された、ずれ応力発生装置 [2] である。基本的な構造は DAC と同じであり、Figure 2-3(a) の断面図に示すように、DAC の基本構造となる加圧機構に下アンビルの回転機構を備えた装置である。この高圧セルは小型であるため、ずれ

応力を印加した状態で分光器、顕微鏡下などに移動させることができる。

Figure 2-3(b)に本実験で使用した回転式高压セルの写真を示す。回転式高压セルでは、アンビルにサファイアアンビル($\phi=1.5$ mm)を使用し、台座への固定はねじで行う。Figure 2-4に回転式高压セルによるずれ応力の発生機構を示す。上下のアンビルのキュレット面の平行と位置を調節し、乳鉢で磨り潰した微結晶試料をキュレット面上に置き、アンビル間で一軸方向の加圧を行う(b)。静水圧実験のガスケットと圧力媒体は使用せずにアンビル間で試料を直接加圧する。次に、下アンビルを回転させ、ずれ応力を発生させる(c)。微結晶試料に対してずれ応力を作用させた場合、試料の中心部において強いずれ応力が作用し、外周部に向かって応力は弱くなる。一方、蒸着膜やキャスト膜などの薄膜試料では、外周部に強いずれ応力が発生する。ずれ応力下では、応力を維持した状態で光照射実験や分光スペクトルの測定を行うことが可能である。

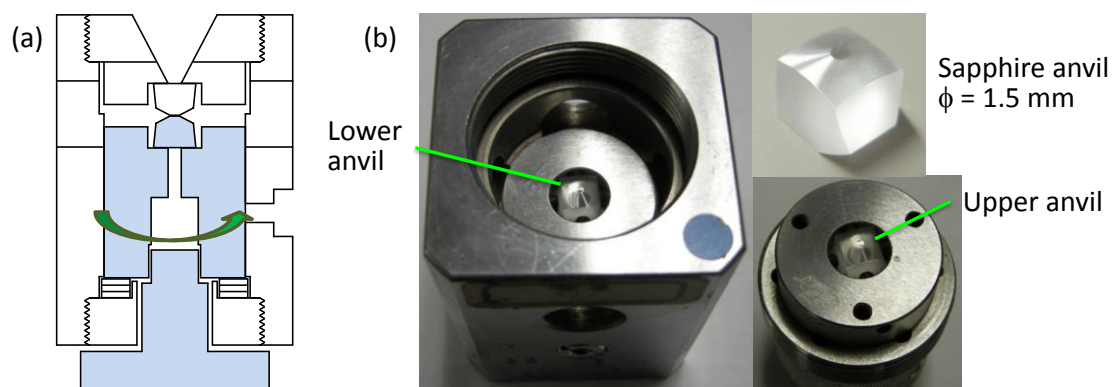


Figure 2-3. Shear-Deformation DAC, SDAC; (a) cross-sectional drawing and (b) photographs.

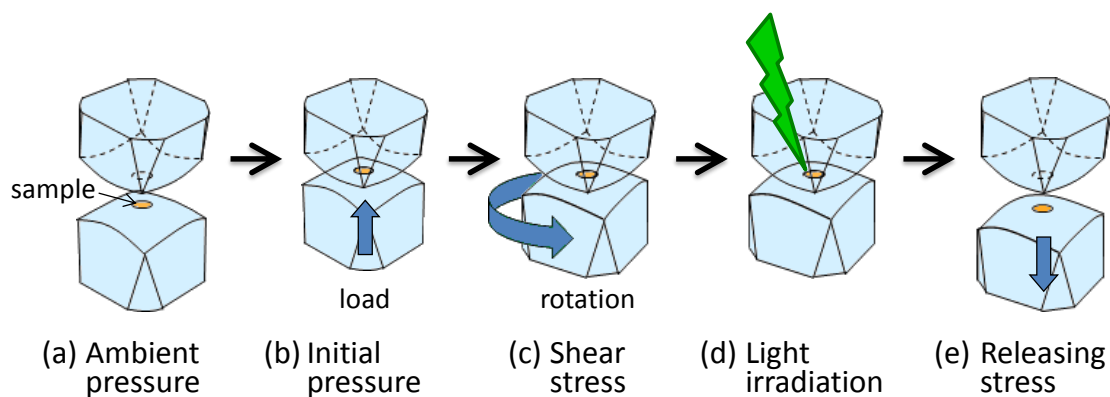


Figure 2-4. Generation of shear stress and photoirradiation using SDAC.

2-3 顕微分光システム

ずれ応力下の可視吸収スペクトルの測定と静水圧実験におけるルビー蛍光を用いた圧力決定を目的として、顕微分光装置を作製した。

装置は、キセノン光源 LAX-Cute (朝日分光)、顕微ユニット FSL-70 (ミットヨ)、分光器 PMA-12 (浜松ホトニクス) から構成される。また、ルビー蛍光測定用の励起光として中心波長 532 nm のグリーンレーザ (高知豊中技研) を使用した。Figure 2-5 に装置の概略図と光路を示す。本装置を使用した吸収スペクトルの測定では、ミラーモジュールと ND フィルターによって調節した光は、顕微鏡ユニットによって試料面で集光され、分光器に入光する。試料面での光の照射範囲は、対物レンズの倍率によって、x20 で $\phi=0.3$ mm、x10 で $\phi=0.5$ mm、x5 で $\phi=1.0$ mm の円形である。また、PMA-12 の測定波長範囲(300–800 nm) であること、顕微ユニットに付属する対物レンズと光源にミラーモジュールの波長範囲の制約から、測定範囲は 400–700 nm である。

顕微分光システムで組み合わせた各装置について説明する。光源である LAX-Cute はミラーモジュールを使用することでフォトリソグラフィなどの光反応の際に熱による影響を防ぎ、さらにフィルターを組み合わせることで特定の波長の光を照射することができる。本研究では、応力下のスペクトルの測定と光照射実験に使用する。Table 1 にミラーモジュールの波長範囲とバンドパス、ロングパス、ND フィルターの性能をまとめた。可視吸収スペクトルの測定には、波長範囲 400–700 nm のミラーモジュールと ND フィルターを使用し、適切な光強度にして使用する。ND フィルターは減光フィルターとも呼ばれ、基本特性は光学密度 (Optical Density, OD) であらわされ、透過率 T との変換が可能である。また、ず

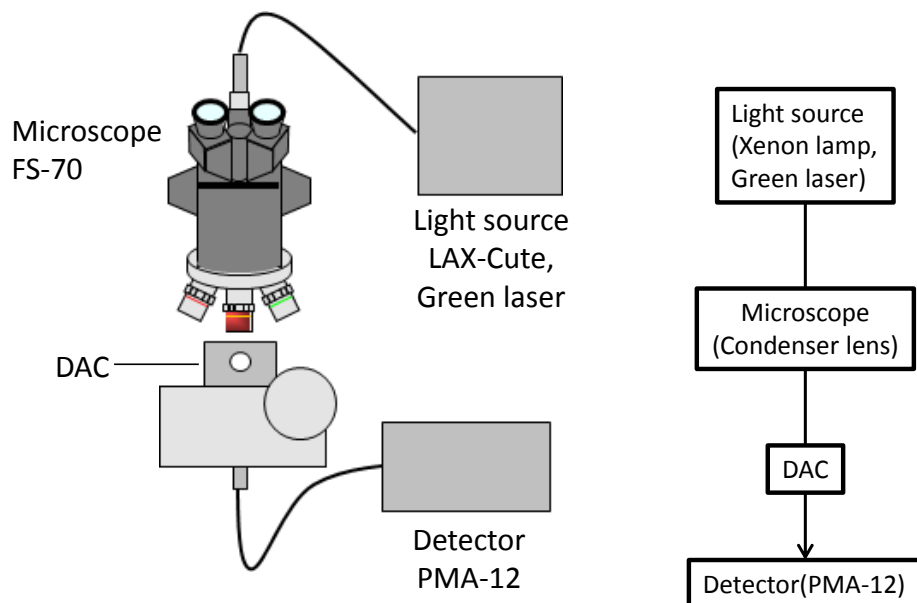


Figure 2-5. Microscopic visible absorption spectroscopic system and optical path.

れ応力下の可視吸収スペクトルの測定では、可視光によるフォトクロミズムを避けるために、550–700 nm の波長範囲の光を必要とする。この場合は、ミラーモジュール、ND フィルターに加えて 550 nm と 500 nm のロングパスフィルターを使用する。これは、本研究で使用した 550 nm のロングパスフィルターには 380–400 nm 付近を透過する光がある (Figure 2-6)。不要な光を除くために、500 nm のロングパスフィルター (500 nm 以下の透過率 0) と 550 nm のロングパスフィルターを合わせて使用することで、適切な波長範囲の光を透過させる必要がある。応力下の光照射実験では、ミラーモジュールとバンドパスフィルターを組み合わせる。たとえば、450 nm の光を照射するときは、透過波長範囲 400–700 nm のミラーモジュールと中心波長 450 nm のバンドパスフィルターを使用する。350 nm の紫外領域の波長では透過波長範囲 300–400 nm のミラーモジュールと中心波長 350 nm のフィルターを使用する。

次いで、光源より照射された光を高圧セル中の試料面に集光するための顕微鏡ユニットには、レーザー加工用の顕微鏡ユニットを用いた。この顕微鏡ユニットは、高圧セル内の試料に焦点を合わせるために、ミツトヨ製の 20 mm 以上の長作動距離を持つレンズを装着でき、モニターと目視で観察が可能である。また、偏光子の装着ポートなどの拡張性にも優れる。最後に透過してきた光を検出する分光器 PMA-12 は、測定波長範囲は 300–800 nm で、近紫外から可視領域の測定が可能である。ファイバー式のマルチチャンネル検出器であり、19 ms の露光時間で、300–800 nm の範囲が測定でき、測定時間が短いために、フォトクロミズムを示す物質では、完全に反応が進む前に測定を行うことが可能である。

Table 1 The optical properties of mirror modules and optical filters

mirror module	Bandpass filter		Longpass filter	ND filter
/ nm	/ nm	/ nm	/ nm	Transmittance* / %
240–300	252.50	11.00	> 400	50 (OD 0.3)
300–400	298.00	10.00	> 425	32 (OD 0.5)
	349.00	10.00	> 450	25 (OD 0.6)
400–700	399.50	11.00	> 500	12.5 (OD 0.9)
	449.00	8.00	> 525	10 (OD 1.0)
	500.50	11.00	> 550	5 (OD 1.3)
	551.00	10.00	> 600	3 (OD 1.5)
	601.00	12.00	> 650	1 (OD 2.0)
700–1100	648.50	11.00	> 700	0.3 (OD 2.5)
	698.50	11.00		0.1 (OD 3.0)
	799.50	11.00		
	900.50	15.00		

$$*T = 10^{(-OD)} * 100$$

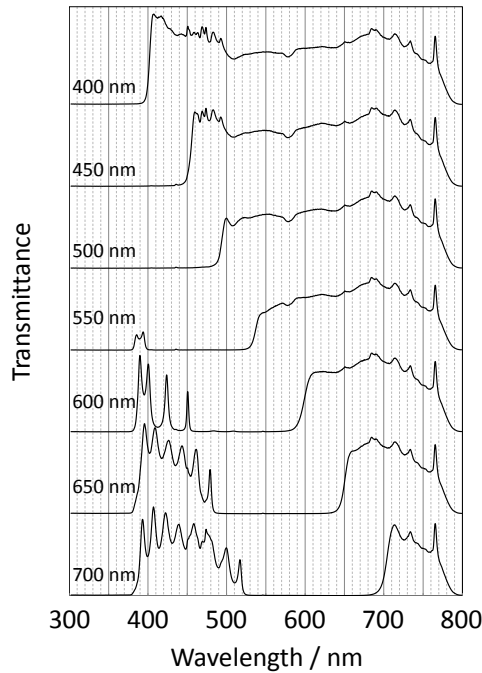


Figure 2-6 Transmission spectra of longpass filters.

ルビー蛍光の測定

ルビーにグリーンレーザを照射すると、ルビー中の Cr^{3+} イオンを励起し、694.24 nm に R_1 線と呼ばれる蛍光を発する。この蛍光は、圧力に応じて直線的にレッドシフトすることが知られている。この特性を利用して、静水圧実験における圧力を見積もることが可能である[3]。

作製した顕微分光装置を使用してルビー蛍光の測定を行った。装置の光源には中心波長 532 nm のグリーンレーザを使用した。PMA12 で得られたスペクトルには二つのピーク (R_1 , R_2) が含まれているので多重ピークのフィッティング（ローレンツ関数）を行い、長波長側の R_1 線シフト量から圧力を決定した。

Figure 2-7 に作製した顕微分光システムを使用し、圧力下のルビー蛍光のスペクトルを示す。実線で示されるのが測定したスペクトル、破線は複数の成分に分解したスペクトルである。 R_1 線のピークが圧力に応じてレッドシフトしている。この特性を利用して顕微分光システムでルビー蛍光が測定可能であった。

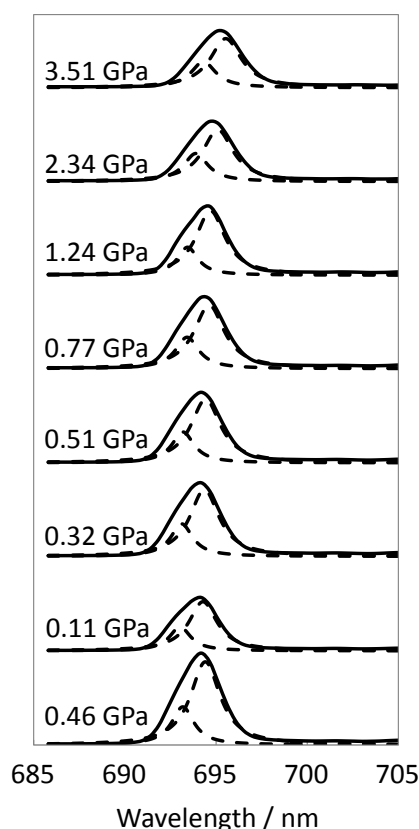


Figure 2-7. The fluorescence spectra of ruby under hydrostatic pressure up to 3.5 GPa.

本研究では先述した可視吸収スペクトルの測定のように、高压セル内の応力下にある試料の状態観察に分光測定を用いているために、顕微システムを必要とする。以下に、本研究で使用した分光装置を示す。

紫外可視吸収スペクトル

応力下の測定は 2-3 節で述べた顕微分光システムを使用した。常圧の溶液中と固相での測定は島津製 UVPC3100 を使用した。とくに固相での測定は、試料単体では吸収が強く測定が困難であるため、KBr に分散させたペレット状の試料を用いて、積分球による測定を行った。

ラマンスペクトル

応力下および常圧下のラマンスペクトルの測定は Renishaw 製 Ramascope System 1000 を使用した。励起光に 780 nm のダイオードレーザを使用した、顕微ラマン分光装置である。バンドの値はカーブフィッティングを行い定めた。

赤外吸収スペクトル

赤外吸収はラマン散乱と相補的な関係にある振動スペクトルの測定法である。本論文では、常圧時の赤外スペクトルの測定を JASCO 製 FT/IR-4200 による KBr ペレット法を用

いて行った。また、応力下の測定には、顕微赤外分光器（JEOL 製 WINSPEC50）を用いた。試料の応力印加には、セル上面から試料面までが、9 mm の小型の DAC を使用し、ダイヤモンドアンビル（IIa 型）間の試料に圧力を加える方法を用いた。このため、応力下の測定においては、回転によるずれ応力の印加はできず、初期圧のみを加えた状態の測定を行った。これは、顕微鏡のカセグレンレンズの焦点距離が、本論文において主に使用した回転式高圧セル（2-2 節）のセル上面から試料面までの距離（約 2 cm）より短く、サファイアは 1700 cm^{-1} より低波数の領域に吸収を持つために指紋領域の測定ができないためである。ただし、IIa 型のダイヤモンドアンビルにも赤外領域の $1700\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ までに弱い吸収を持ち、測定の妨げになることがある。

References

- [1] High Pressure Experimental Methods, M. I. Eremets, Oxford University Press 1996 pp49–92 Chapter 3 Diamond Anvil Cell.
- [2] a) I. Shirotnani, J. Hayashi, H. Hirao, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **2003**, *79*, 267. b) M. Inokuchi, A. Nagaoka, M. Yamamoto, I. Shirotnani, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, H. Inokuchi, *Synth. Met.* **2005**, *152*, 421. c) I. Shirotnani, J. Hayashi, K. Takeda, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *455*, 75. d) K. Yabuuchi, D. Kawamura, M. Inokuchi, I. Shirotnani, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *455*, 79.
- [3] High Pressure Experimental Methods, M. I. Eremets, Oxford University Press 1996 pp105–119 Chapter 5 Shear Deformation Cells.
- [4] a) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **1975**, *46*, 2774, b) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.*, **1978**, *49*, 3276.

3 章 CMTE に対するずれ応力と光の効果

CMTE 結晶は常圧で紫外光によって、黄色から赤色へのフォトクロミズムを示す。この CMTE に対してずれ応力を作用させ、ずれ応力によるフォトクロミック特性の変化を色の観察と可視吸収スペクトル、ラマンスペクトルから考察する。また、異方的なずれ応力と比較するために、等方的な圧力である静水圧を用いた実験を行った。

3-1 序論

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) は 1988 年に、入江らによって最初に報告された溶液中でフォトクロミズムを示すジアリールエテンの一つ [1]であり、以降多くのジアリールエテンが開発されてきた [2]。CMTE は黄色の開環体と赤色の閉環体の中でフォトクロミズムを示し、構造異性体の分光測定 [3]や、紫外・可視および赤外吸収スペクトルによるフォトクロミック特性に関する研究 [4]、密度汎関数法を用いた理論的研究 [5]などが近年においても行われている。CMTE の黄色の開環体は溶液中で 400 nm 以下の紫外光の照射によって黄色の開環体から赤色の閉環体へのフォトクロミズムを示す。さらに 500 nm 以上の可視光によって可逆的に黄色の開環体へと戻る。光異性化に伴う吸収スペクトルの変化は、溶液中において、紫外光によって 297 nm の吸収が減少し、512 nm に極大をもつ吸収が現れ、等吸収点は 277、320、377、410 nm である [1]。CMTE は他の多くのジアリールエテン誘導体とは異なり、エテン部に環状構造を持たないためにトランス体が存在する。トランス体は溶液中の紫外光の照射によって閉環体と同時に生成されるがフォトクロミズムは示さない。また、400 nm の光照射の場合、閉環体を選択的に生成することが報告されている [3]。

CMTE は二つのシアノ基とチオフェン環を、シス位に持つ構造をしており、開環体は黄色のブロック状の結晶をしている。ジアリールエテンが結晶中でフォトクロミズムを示すためには、アリール基が、アンチパラレルに位置し [6]、反応炭素原子間距離が 0.42 nm 以下 [7]であることが必要とされる。CMTE は結晶中でアンチパラレル構造をし、反応炭素原子間距離は 0.396 nm である [3]。このため、CMTE は溶液中だけでなく結晶中においてもフォトクロミズムを示す。

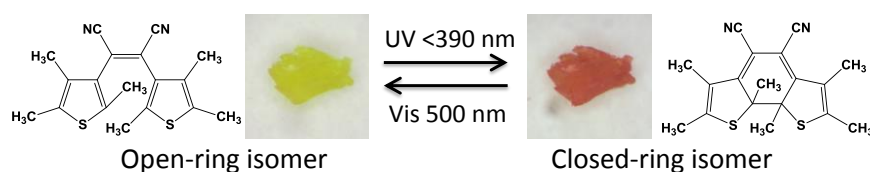


Figure 3-1. Photoisomerization of CMTE

3-2 結果と考察

3-2-1 開環体に対するずれ応力効果

ずれ応力下の紫外光照射によるフォトクロミズム

CMTE は黄色の開環体と赤色の閉環体の間でフォトクロミズムを示す。この CMTE の開環体に対して、ずれ応力下での光照射実験を行った。光照射は 2 章で述べた光源を使用し、バンドパスフィルター（半値幅 10 nm）により分光した光で行った。Figure 3-2 に色の変化を示す。CMTE の開環体の微結晶状態の粉末試料にずれ応力を作用させた。(a) 明瞭な色の変化は示さないが、外周部と比べて応力の強く作用している中心部で僅かに橙色へと変化した。続いて、400 nm の光を照射した(b)。応力の弱い外周部では通常の開環体へのフォトクロミズムを示し、赤色に変化した。外周部より応力の強く作用している中心部では黄色のままであり、ずれ応力は通常の 400 nm の光によるフォトクロミズムを抑制させた。この現象は、異性化に適した分子構造がずれ応力によって歪められたためと考えられる。さらに、Figure 3-2c に示すように常圧に戻しても、赤色、黄色ともに保持され、明瞭な変化は見られなかった。最後に 500 nm の光を照射すると (d)、外周部の赤色は開環体への光異性化のため黄色に戻った。

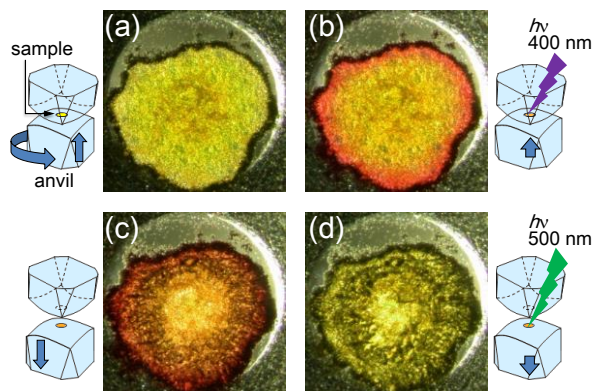


Figure 3-2. The coloration of CMTE with the schema of the anvils. a) the open-ring isomer under shear stress, b) on irradiation with 400 nm light under shear stress, c) after releasing stress, d) on irradiation with 500 nm light at ambient pressure.

ずれ応力下の可視光によるフォトクロミズム

ずれ応力下で可視光によるフォトクロミズムを確かめた。500 nm の光を照射したときの色の変化を Figure 3-3 に示す。ずれ応力を作用させると応力が強い中心部は僅かに橙色を呈する(a)。さらに、500 nm の光を照射すると、中心部は暗赤色へと変化した。外周部は黄色のままであった(b)。応力を除き、常圧に戻すと(c)、中心部の暗赤色は赤色に変化し、500 nm

の光を照射すると(d)、赤色から黄色へと変化し、通常の可視光による開環体への異性化を示した。ずれ応力下の照射実験から、通常 400 nm 以下の光でのみフォトクロミズムを示す CMTE の開環体が、ずれ応力を用いることで 500 nm の可視光によって、フォトクロミズムを誘起することが示唆された。このフォトクロミック挙動の波長依存性を調べるために 300–700 nm の波長範囲で 50 nm 毎に、ずれ応力下で照射実験を行った結果を Figure 3-4 に示す。可視光によるフォトクロミズムはずれ応力下の 500 nm の照射でのみ誘起され、450 nm 以下や 550 nm 以上の照射では誘起されなかった。このことは、ずれ応力が CMTE の開環体のフォトクロミズムを誘起する光の波長を紫外領域から可視領域の 500 nm 付近へと移動させたと考えられる。

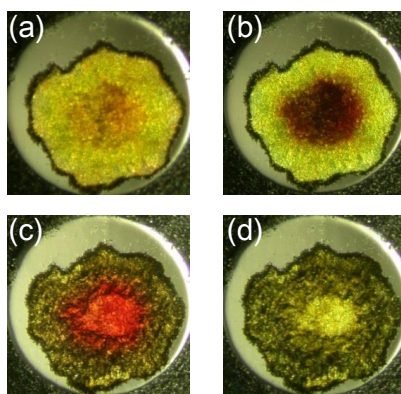


Figure 3-3. The coloration of CMTE. a) the open-ring isomer under shear stress, b) on irradiation with 500 nm light under shear stress, c) after releasing stress, d) on irradiation with 500 nm light at ambient pressure.

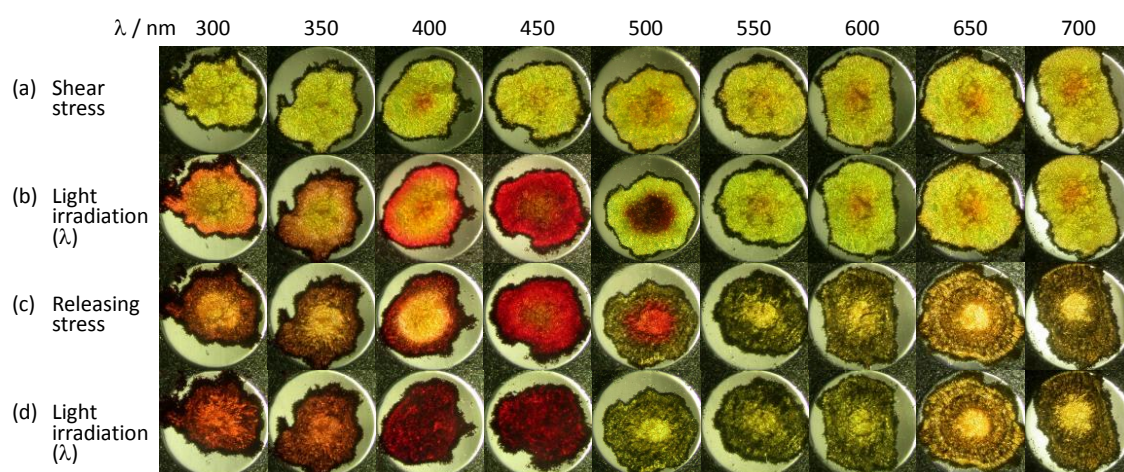


Figure 3-4. Coloration of CMTE: (a) the open-ring isomer under shear stress, (b) on irradiation with light (λ) under shear stress, (c) after releasing the stress, and (d) on irradiation with light (λ) at ambient pressure.

3-2-2 ずれ応力下のラマンスペクトル

開環体のずれ応力と可視光によるフォトクロミズムと分子構造の関係を調べるために、CMTE のずれ応力下のラマンスペクトルを測定した。Figure 3-5 に CMTE 開環体のラマンスペクトルを示す。スペクトルは常圧(a)、ずれ応力下(b)、ずれ応力下で 500 nm の光を照射した暗赤色(c)、常圧で紫外光によって生成した閉環体(d)である。

常圧の開環体のスペクトル(a)では、 1569 cm^{-1} のバンド A を分子中心の C=C 伸縮振動、 1492 cm^{-1} のバンド B をチオフェン環の C=C 伸縮振動と帰属した(Figure 3-6)[9]。また、紫外光で誘起された常圧の閉環体のスペクトル(d)ではバンド C (1542 cm^{-1}) とバンド D (1511 cm^{-1}) を閉環体分子の C=C 結合の逆対称伸縮振動と対称伸縮振動と帰属した。しかし、スペクトル(d)には、開環体のバンド A と B も同時に確認された。これは、紫外光の照射の際にすべての分子が開環体へ異性化しないことや、780 nm の励起光による開環体への異性化が誘起されたために、開環体と閉環体が共存した状態にあるためである。後述する閉環体の赤色結晶からは、開環体のバンド A と B は確認されず、閉環体のバンド C と D のみが確認されている (3-2-7 節)。

ずれ応力を黄色の開環体に作用させると、僅かに橙色へと変化し、そのスペクトル(b)には、バンド A と B の高波数への移動と、新たなバンド E が 1577 cm^{-1} に現れた。続いて 500 nm の光を照射し、暗赤色へと変化したスペクトル(c)では 1538 cm^{-1} の位置にバンド F を生じた。500 nm の可視光の照射によって生じたバンド F は、閉環体に特有のバンド D が応力によって高波数へシフトしたものであると考えられる。一方、ずれ応力により生じたバンド E は、可視光の照射前に現れたバンドであるため、閉環体のバンド C が高波数へシフトしたのではなく、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。後述する開環体に対する静水圧実験(Figure 3-10)において、バンド E は、3 GPa 程度から出現し、圧力に応じて強度は強くなり、光照射には関係しない応力に依存するバンドである。また、赤色の閉環体結晶に対して行ったずれ応力および静水圧実験(Figure 3-16, 3-18)において、閉環体に特有なバンド C と D は、D の方がよりラマン活性であり、応力を作用させるといずれも高波数に移動するが、ずれ応力、または静水圧 4.0 GPa 以上の強い応力下ではバンド C は識別できないほど弱くなる。つまり、強い応力下に置かれた閉環体ではバンド D のみが観察されるはずである。しかし、開環体のずれ応力下において可視光を照射したスペクトル(c)では、新たに強いバンド F が現れるが、他のバンドは E を含めて光照射前(b)とほぼ同一である。これは、バンド E と F は異なる分子の状態を反映しており、測定点において、応力が作用した開環体 (バンド E) と可視光によって生成した閉環体 (バンド F) が応力下で共存した状態にあると考えられる。このことから、バンド E は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であると考えられる。応力を除き、常圧に戻すと暗赤色から赤色へと変化した。常圧に戻した後のラマンスペクトルの測定では、波長 780 nm のラマン分光器の励起光によって測定箇所から黄色へのフォトクロ

ミズムを示し、そのスペクトルは常圧の開環体と一致しており、ラマンスペクトルから応力を除いた時に生成した赤色が閉環体であることを確認することはできなかった。

ラマンスペクトルの結果から、ずれ応力下の 500 nm の可視光照射による開環体から閉環体への異性化が確かめられた。さらに、Figure 3-6 の A、C、D に示す開環体のエテン部の振動のバンド A や、閉環体の縮環したシクロヘキサンジエンの振動のバンド C と D に変化が見られたことから、異性化によって結合次数の変化する結合に、ずれ応力は強く働いていることが示唆された。

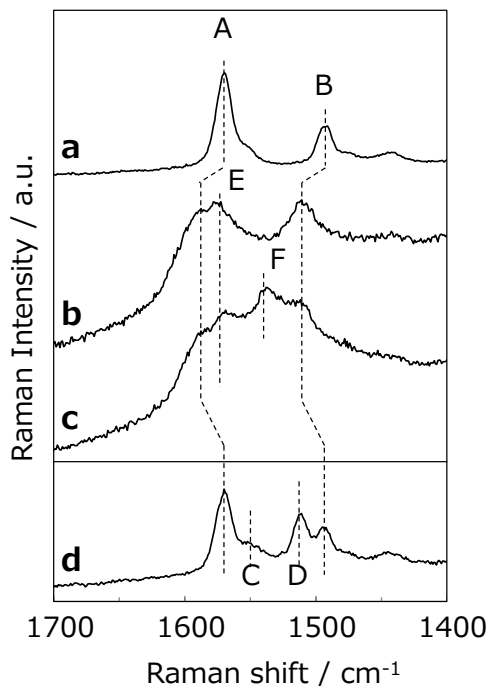


Figure 3-5. Raman spectra of CMTE. a) the open-ring isomer at ambient pressure, b) under shear stress, c) on irradiation with 500 nm light and d) the closed-ring isomer at ambient pressure.

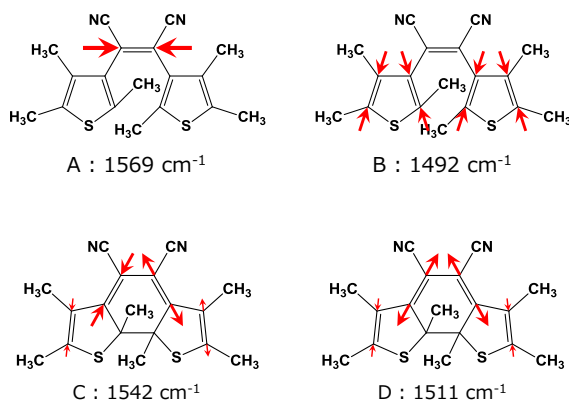


Figure 3-6. Assignment of vibrational modes of Raman band of open- and closed- ring isomer

3-2-3 ずれ応力下の吸収スペクトル

ずれ応力と 500 nm の可視光によって閉環体への異性化が誘起される現象を調べるために、UV-Vis スペクトルの測定を行った。ヘキサン溶液及び KBr ペレットの試料は島津 UV-3100PC を使い、ずれ応力下の測定では浜松ホトニクス製マルチチャンネル分光器を組み込んだ顕微分光器を用いて測定した。Figure 3-7 に、ヘキサン溶液中の開環体(a)と閉環体(b)、KBr ペレットに分散させた、固体状態の開環体(c)と閉環体(d)、ずれ応力下の開環体(e)、500 nm の光を照射した暗赤色(f)と、応力を除き常圧に戻した赤色(g)のスペクトルを示す。ここで、ずれ応力下のスペクトル (e) は 500 nm の可視光によるフォトクロミズムを避けるために、550 nm のロングパスフィルターを使用し、550 nm 以上の領域の測定を行った。

CMTE の開環体の黄色のヘキサン溶液に 400 nm 以下の紫外光を照射すると閉環体を生じ、赤色を呈する。このときスペクトルは(a)から(b)へと変化し、297 nm に極大を持つ吸収が減少し、512 nm に極大を持つ吸収が増大する。この開環体の紫外領域の吸収は吸収端を 410 nm 付近に持つ幅の広い吸収帯であり、400 nm の光を照射することで閉環体へと異性化する。

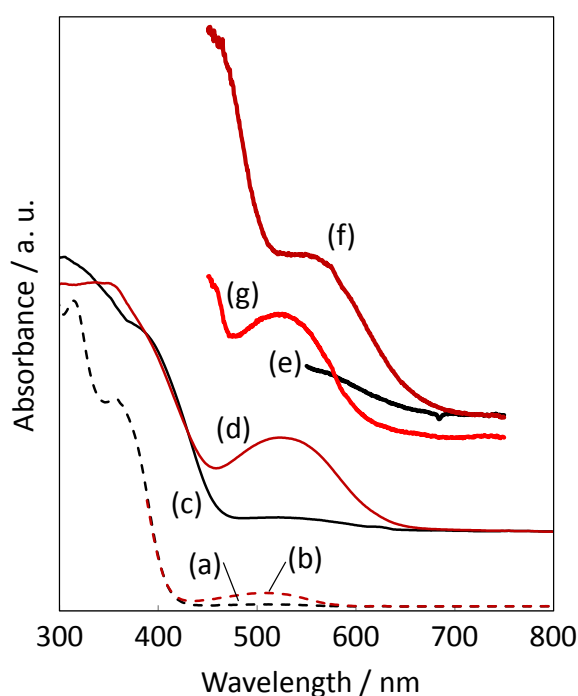


Figure 3-7. Absorption spectra of CMTE: (a) the open-ring and (b) closed-ring isomers in hexane solution; (c) the open-ring and (d) closed-ring isomer in KBr pellet; (e) under shear stress before light irradiation, (f) the visible light-induced colored state of the open-ring isomer under shear stress; and (g) after releasing stress to ambient pressure.

次に、固相の黄色の開環体のスペクトル(c)では、紫外領域に幅の広い吸収があり、その吸収端は 460 nm 付近に位置しており、溶液の吸収端(410 nm)に比べて長波長側に移動していた。試料ペレットに紫外光を照射すると、黄色から赤色に変わり、スペクトル(d)には、新たに 520 nm 付近に吸収を生じた。この可視領域に現れる吸収も溶液中(512 nm)に比べて長波長側に移動した。

ずれ応力が作用した開環体は中心部において僅かに橙色 (e) となり、さらに 500 nm の可視光によって暗赤色 (f) へと変化し、紫外領域の吸収の端は 460 nm から 530 nm までレッドシフトし、560 nm に極大を持つ吸収が生じた。常圧に戻すと、暗赤色から赤色 (g) へと変化し、530 nm までレッドシフトした吸収端と 560 nm に極大をもつ吸収は短波長側に移動し、常圧の開環体のスペクトル(d)と同一となった。

ずれ応力と 500 nm の可視光によるフォトクロミズムを光異性化と吸収スペクトルの関係から考察する。Figure 3-8 に Figure 3-7 の固相の開環体(c)と常圧で紫外光照射によって生成した閉環体(d)、ずれ応力下の開環体(e)と 500 nm の可視光照射により得られた閉環体(f)のスペクトルを Figure 3-7 より抜き出し、比較した。また、ずれ応力下の開環体のスペクトル(e)は、500 nm の光によるフォトクロミズムを避けるために 550 nm 以上の領域を測定しているが、550 nm 以下の領域に予測されるスペクトルを破線で示した。常圧の固相の開環体のスペクトル(c)には 460 nm 付近に吸収端を持つ吸収 A が存在するため、400 nm の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す。閉環体へと異性化する

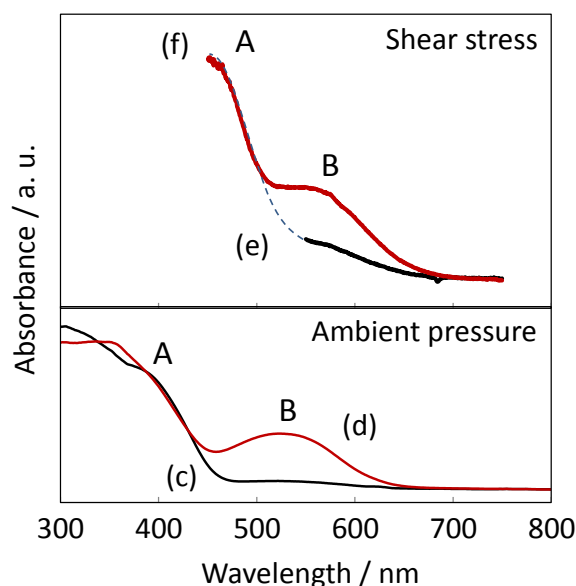


Figure 3-8. Absorption spectra of CMTE: (c) the open-ring and (d) closed-ring isomers in KBr pellet; (e) under shear stress before light irradiation, (f) the visible light-induced colored state of the open-ring isomer under shear stress.

ことで、Figure 3-8(d)に示すように、520 nm に極大を持つ吸収 B を生じる。吸収 B の出現は閉環体の生成を示し、また、吸収 B に含まれる 500 nm の可視光を照射することで生成した閉環体は開環体へと可逆的に戻ることができる。

ずれ応力を作用させたスペクトル(e)では、破線で示すように、吸収 A が 530 nm 付近までレッドシフトし、500 nm の光を吸収できる状態となる。このため、500 nm の光を照射することで、暗赤色へのフォトクロミズムを示すようになる。ずれ応力下の光異性化の波長依存性を調べた実験では、より長波長の 550 nm の光や短波長の 450 nm の光を照射しても 500 nm の光を照射したときのような暗赤色へのフォトクロミズムは観察されない。このため、400 nm 以下の紫外領域にあった閉環体への異性化波長は、ずれ応力によって可視領域の 500 nm まで広がったのではなく、500 nm 付近へと吸収帯が移動したと考えられる。また、常圧では 500 nm の光によって閉環体から開環体への異性化を誘起するが、ずれ応力下では 600 nm の光を照射することで暗赤色から僅かに橙色を呈する状態に戻ることが可能であった。つまり、閉環体においても、異性化波長のレッドシフトが起きていることが示された。

3-2-4 開環体に対する静水圧効果

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た。Figure 3-9 に開環体の黄色結晶に 5 GPa までの静水圧を作用させたときの色変化を示す。結晶は 2 GPa 以上で黄色から橙色に変わりはじめ、5 GPa まで圧力の増加に伴い橙色は濃くなっていった。減圧時には、常圧(0.1 GPa)まで戻すことで結晶は橙色から赤色に変化し、メカノクロミズムを示した。赤色に変化した結晶は可視光の照射によって黄色へと変化し、閉環体の生成が確認された。また、減圧時の赤色への変化は、4 GPa 以上の圧力を作用させたとき

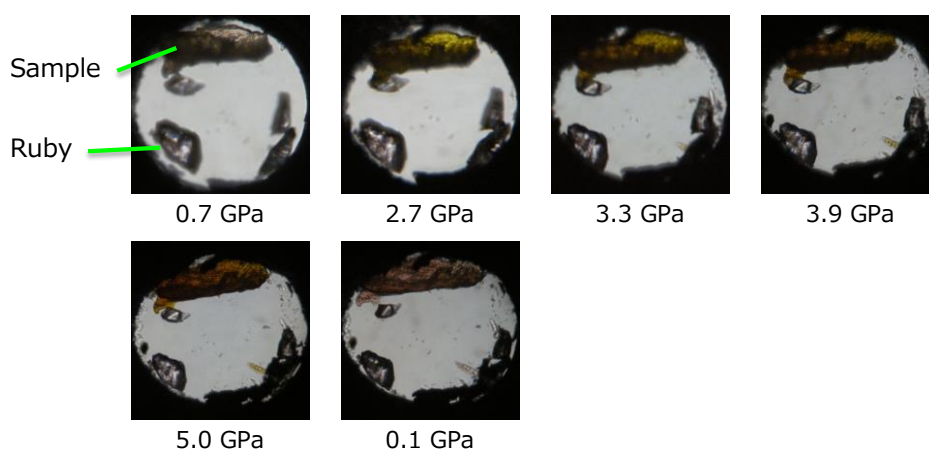


Figure 3-9. Coloration of CMTE under hydrostatic pressure up to 5.0 GPa.

に観察され、3 GPa 以下の圧力領域では、橙色へのメカノクロミズムは観察されるが、減圧により可逆的に黄色に戻った。可逆的に黄色へと戻ることのできる状態と、減圧時に赤色の閉環体へと異性化する状態のしきい値が 3–4 GPa の間に存在すると予測される。

3-2-5 静水圧下のラマンスペクトル

Figure 3-10 に開環体の黄色結晶の静水圧下のラマンスペクトルを示す。常圧の開環体のスペクトルでは、バンド A (1569 cm^{-1}) を分子中心のエテン部の C=C 伸縮振動、バンド B (1492 cm^{-1}) をチオフェン環の C=C 伸縮振動と帰属した(Figure 3-6)。開環体のバンド A と B は圧力に応じた高波数への移動を示し、5 GPa でバンド A は 1594 cm^{-1} 、バンド B は 1502 cm^{-1} まで移動した。さらに 3.3 GPa の圧力を作用させると、ずれ応力下においても観察されたバンド E が 1558 cm^{-1} に現れ、5 GPa までの加圧で 1565 cm^{-1} まで移動した。常圧に戻すと、結晶は橙色から赤色へと変化するが、赤色の状態のラマンスペクトルの励起光(780 nm) によるフォトクロミズムのためスペクトルは得られなかった。

Figure 3-11 に開環体のバンド A、B、E のラマンシフトと圧力との関係を示す。CMTE の開環体に対する静水圧実験は Figure 3-11 に示す結果を含めて 3 回を行い、いずれも、圧力応じた高波数へのシフトを示した。また、バンドのシフトは近似線より $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ 程度のばらつきがみられた。バンド A、B、E は静水圧実験において、それぞれ 5.5 、 2.3 、 $4.1\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$

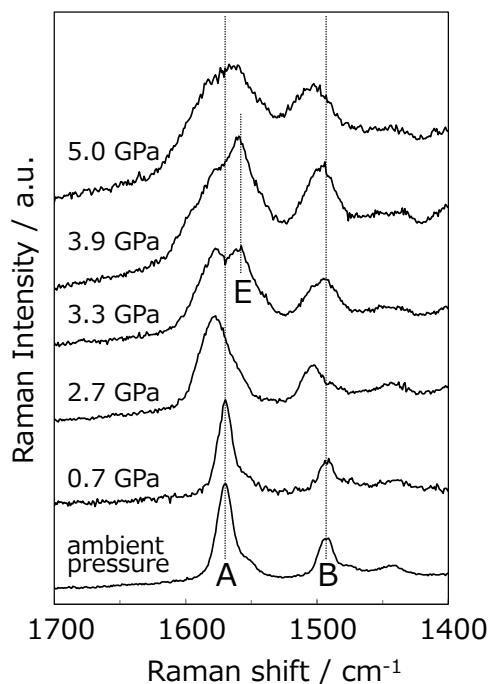


Figure 3-10. Raman spectra of CMTE under hydrostatic pressure up to 5.0 GPa.

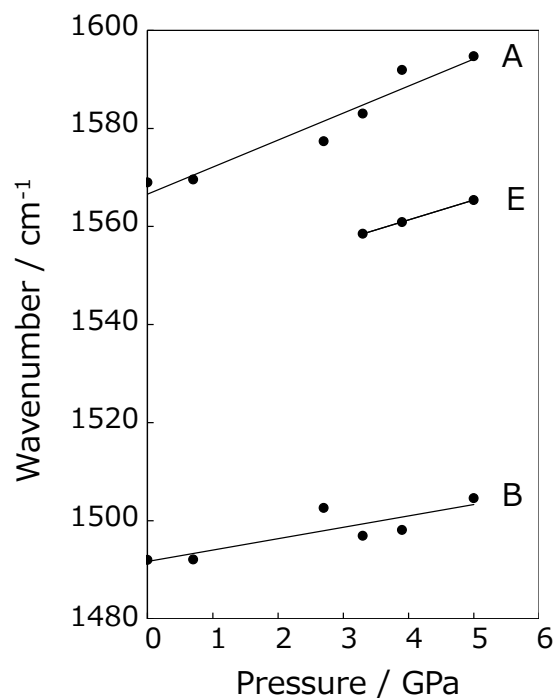


Figure 3-11. Pressure-dependent shift of Raman bands A, B and E of CMTE.

の割合で直線的な高波数への移動を示した。この圧力によるバンドの移動量からずれ応力の大きさを見積もった。ずれ応力を作用させると、バンド A はおよそ 30 cm^{-1} 高波数に移動しており、6 GPa 程度の圧力に相当する応力が作用している。

静水圧実験では、4 GPa 以上の加圧による黄色から橙色への変化と、減圧による赤色への不可逆な変化を示した。一方、ずれ応力による色の変化は、応力の見積もりから 6 GPa 相当の高い応力が作用しているにもかかわらず、応力を除くと可逆的に黄色に戻った。さらに、ずれ応力下の 500 nm の可視光によってフォトクロミズムを示した。これは、異方的なずれ応力が、異性化に係る結合に強く影響を与え、分子構造を変化させているためと考えられる。

3-2-6 静水圧下のフォトクロミック挙動

ずれ応力下の可視光によるフォトクロミック挙動と比較するために、静水圧下で光照射実験を行った。光照射には、ミラーモジュールとバンドパスフィルターを用いて分光し、紫外光 (300–400 nm)、可視光 (500 nm) を照射した。Figure 3-12 に静水圧下で紫外光及び可視光を照射したときの結晶の色の変化を示す。

0.6 GPa の圧力下では、紫外光の照射によって黄色の結晶は赤色へと変化し、さらに可視

光の照射によって黄色に戻る通常のフォトクロミズムを示した。1.3 GPa の圧力下においても同様のフォトクロミズムを観察したが、明瞭な色変化を観察するためには 10 分程度光照射を行う必要があり、常圧の場合と比べて、光に対する応答性が低下していた。さらに加圧し、2.1 GPa の圧力下では 30 分間紫外光を照射しても色の変化は観察されず、また可視光を照射しても、ずれ応力下のような暗赤色への色の変化も見られなかった。2.1 GPa の圧力下では紫外・可視光によるフォトクロミズムは観察されなかったが、常圧に戻すと、通常のフォトクロミズムを示した。ずれ応力または静水圧が作用した閉環体は紫外光によるフォトクロミズムを示さないことから、吸収帯のレッドシフトも共通していると考えられる。一方で可視光によるフォトクロミズムはずれ応力下で観察されるのに対して、静水圧下では観察されないのは、ずれ応力と静水圧による結晶構造の変化に伴う分子構造の変化が異なるためと考えられる。

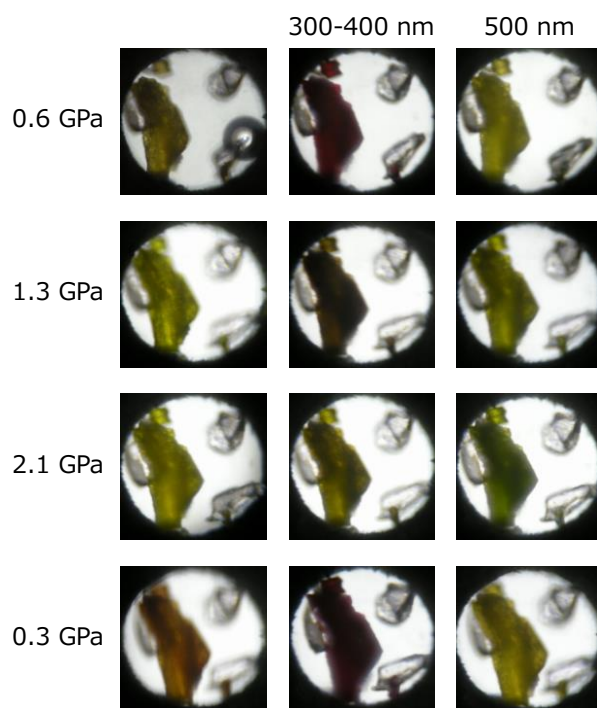


Figure 3-12. Photochromism of CMTE under hydrostatic pressure up to 2.1 GPa

3-2-7 閉環体

CMTE の再結晶において、ヘキササン溶液に 400 nm の光を照射し、赤色の閉環体へと異性化させ、徐冷法または、溶媒蒸発法で結晶を析出させると、赤色の針状結晶が得られる。この針状結晶は、可視光を照射してもフォトクロミズムを示さず、観察時の光源などによって、一部の針状結晶が割れるなどの現象が観察された。この赤色の針状結晶の結晶構造

及び分子構造を調べるために単結晶 X 線構造解析を試みたが、針状結晶が割れる、跳ねるなどの現象がみられ、結晶を固定することが困難であり解析が不可能であった。CMTE の単結晶 X 線構造解析の報告[3]では、閉環体結晶についても構造が解かれていた。本研究で得られた閉環体の粉末 X 線回折測定を行い、既報[3]の閉環体の解析データ(100 K)からシミュレートした回折線と比較した図を Figure 3-13(i)に示す。本研究の実験結果より僅かに低角側にずれている。これは測定時の温度の差によるものと考え、シミュレートした結果を高角側に 0.5 °程度移動させると回折線はほぼ一致した(Figure 3-13(ii))。既報[3]によると、開環体と閉環体の結晶では分子のパッキングが異なっており、それぞれの密度は 1.250 と 1.317 g/cm³であり、閉環体の方が高い。また、分子体積から計算したユニットセル中の空隙 (P. 62 5-2 節 Table 1) は、開環体が 156.5 Å³、閉環体は 140.2 Å³であり、閉環体が開環体より小さいために分子は密に詰まっていると考えられる。このような結晶に可視光を照射すると、閉環体は部分的に開環体への異性化を誘起し、結晶は割れる、跳ねるなどの現象を起こしたと考える。

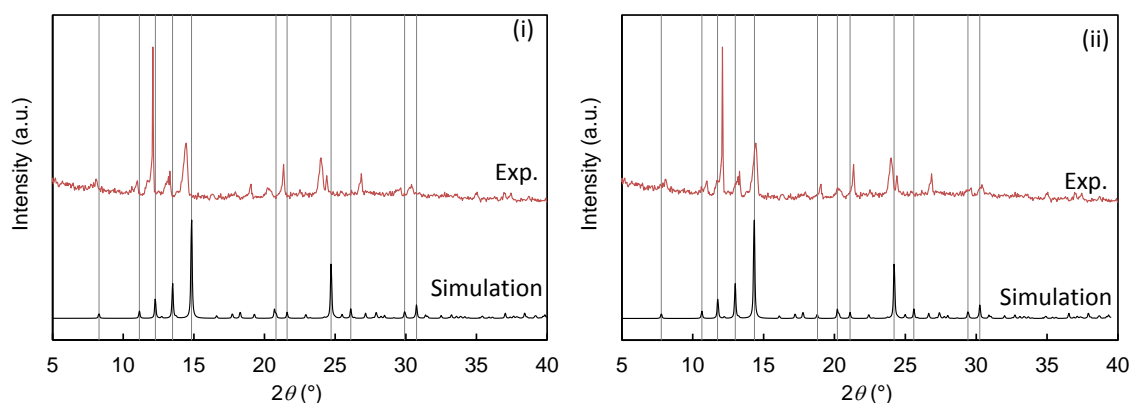


Figure 3-13. Powder X-ray diffraction patterns of closed-ring isomer of CMTE with (i) a simulated pattern from X-ray crystallography at 100 K and (ii) 0.5° shifted simulated pattern considering the difference between room temperature and 100 K.

閉環体の赤色溶液から再結晶して得られた針状結晶のラマンスペクトルの測定を行った。Figure 3-14 に開環体から再結晶した黄色の開環体(a)と、紫外光を照射した赤色の閉環体(b)、閉環体溶液から再結晶した赤色の閉環体(c)のラマンスペクトルを示す。スペクトルは再結晶した試料を磨り潰し粉末状にした試料を測定した。

開環体のスペクトル(a)には、分子中心の C=C 伸縮振動のバンド A (1569 cm⁻¹)、チオフェン環の C=C 伸縮振動のバンド B (1492 cm⁻¹) がある(Figure 3-6 参照)。次いで、紫外光を照射したスペクトル(b)には閉環体分子の C=C 結合の逆対称伸縮振動と伸縮振動であるバンド C (1542 cm⁻¹) とバンド D (1511 cm⁻¹) が見られる(Figure 3-6 参照)が、開環体のバンド A と B も同時に確認された。これは、紫外光照射によってすべての開環体が閉環体

への異性化を示さないことや、780 nm のラマン分光の励起光による開環体への異性化が起きたために開環体と閉環体が共存した状態にあるためである。しかし、赤色の針状結晶では、開環体のバンド A と B は見られず、代わりに、紫外光を照射することで現れる閉環体のバンド C と D のみが観察される。このことから、赤色の針状結晶は閉環体であることが分かる。

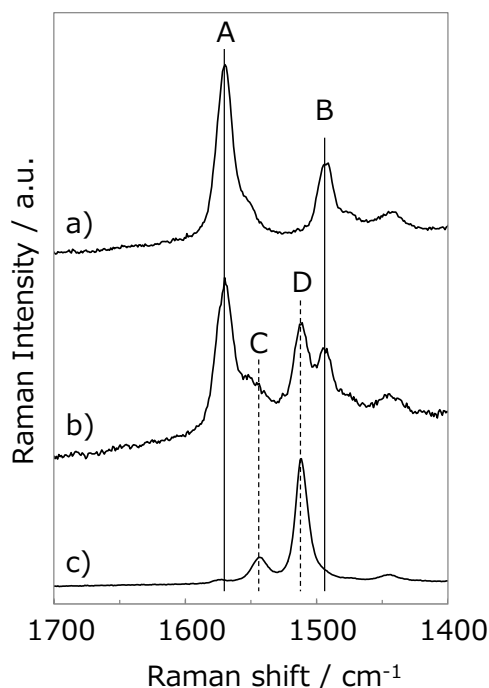


Figure 3-14. Raman spectra of CMTE crystals at ambient pressure, a) the yellow open-ring isomer, b) closed-ring isomer by irradiation with UV light, c) red crystal by recrystallization from hexane solution of closed-ring isomer.

3-2-8 閉環体に対するずれ応力実験

閉環体溶液から再結晶した試料にずれ応力を作用させた。ずれ応力による色変化を Figure 3-15 に示す。常圧(a)で赤色の試料は初期圧の印加で中心部において暗赤色(b)へと変化した。さらにずれ応力を加えても暗赤色(c)を保持した。この暗赤色は開環体にずれ応力下で 500 nm の可視光を照射したときと同じ色調であり、ずれ応力と可視光によって閉環体を生成したことを裏付ける結果である。応力を除くと、可逆的に暗赤色は赤色(d)に戻った。このときのラマンスペクトルの測定を行った。

Figure 3-16 に閉環体にずれ応力を作用させたときのラマンスペクトルを示す。常圧のスペクトル(a)には閉環体の縮環しているシクロヘキサジエンとチオフェン環の C=C 結合の逆対称伸縮振動と伸縮振動がバンド C (1542 cm⁻¹) とバンド D (1511 cm⁻¹) に観察される。

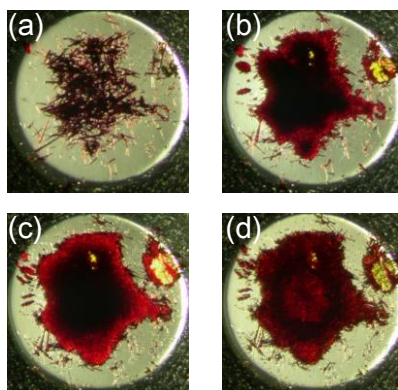


Figure 3-15. The coloration of CMTE. a) the closed-ring isomer at ambient pressure, b) under initial pressure, c) under shear stress, d) after releasing stress.

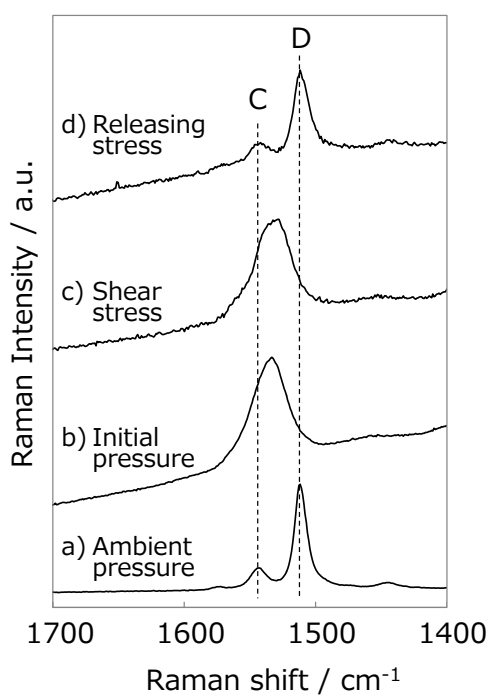


Figure 3-16. Raman spectra of closed-ring isomer CMTE. a) the closed-ring isomer at ambient pressure, b) under initial pressure, c) under shear stress, d) after releasing stress.

初期圧を作用させると試料は赤色から暗赤色へと変化し、スペクトル(b)は蛍光を発した。バンド D は 24 cm^{-1} の高波数への移動とブロード化を示すが、バンド C はバンド D のブロード化と高波数への移動によって重なり見えなくなる。続いて、ずれ応力(c)を作用させると、バンド D は、初期圧の状態と比べて僅かにバンドの幅が広くなり（ブロード化）、蛍光を発する。このバンドのブロード化は、一軸的な圧縮である初期圧が印加した状態に比べ、異方的なずれ応力が作用することで、分子がより多くの複雑な構造変化を誘起された常態を反映しているためと考える。応力を除き常圧に戻すと、スペクトル(d)は色の変化と同様に可逆的に戻った。

3-2-9 閉環体に対する静水圧実験

閉環体の赤色の針状結晶に対して静水圧実験を行った。Figure 3-17 に DAC 中の赤色の針状結晶の写真を示す。0.6 GPa の圧力では明瞭な色の変化は見られないが、3.0 GPa まで加圧すると、結晶の赤色は徐々に濃くなった。さらに加圧し 5.5 GPa の圧力に達すると、結晶の赤色はさらに濃くなり、非常に濃い暗赤色となった。減圧すると 3.9 GPa では、結晶は暗赤色で色の変化は見られないが、0.7 GPa で元の赤色に戻った。閉環体の針状結晶は、可逆的なメカノクロミズムを示した。

このときのラマンスペクトルを Figure 3-18 に示す。常圧のスペクトルには閉環体の縮環しているシクロヘキサジエンとチオフェン環の C=C 結合の逆対称伸縮振動と伸縮振動がバンド C (1542 cm^{-1}) とバンド D (1511 cm^{-1}) で観察される。0.6 GPa の圧力下では、スペクトルに大きな変化は見られない。3.0 GPa まで加圧すると、バンド C と D はともに高波数への移動とバンドのブロード化を示した。4.4 GPa の圧力下では、バンドのブロード化と高波数への移動が進み、バンド C と D は重なり、バンド C は見えなくなった。また、ラマン分光の励起光(780 nm)による蛍光を発し始める。5.5 GPa では、4.4 GPa のときと比べて、蛍光が強くなった。0.7 GPa まで減圧すると、励起光による蛍光も消失し、バンド C と D は可逆的に戻った。

バンド C と D は圧力に依存して高波数への移動を示した。Figure 3-19 に圧力とバンド C と D の移動量の関係を示した。バンド C は 5.5 GPa でバンド D と重なったため、4.4 GPa までの移動量を示す。バンド C と D はそれぞれ 4.4、4.1 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ の割合で圧力に応じて高波数へと直線的に移動した。この圧力に応じたバンドの移動量からずれ応力の閉環体に対する圧力の大きさを見積もった。ずれ応力を作用させるとバンド D は 23 cm^{-1} 高波数に移動しており、移動量から 5 GPa 程度の圧力に相当する応力が作用していることを見積もることができる。閉環体においては、ずれ応力、静水圧ともに赤色から暗赤色への可逆的なメカノクロミズムを示した。閉環体は、開環体に比べ、分子内に大きく歪むことのできる部分（開環体のアール基の結合角や、回転に伴う反応炭素原子間距離）が少なく、ずれ応力や静水圧による分子の変形が小さいため、ずれ応力と静水圧で、同様の可逆的なメカノ

クロミズムを示すと考えられる。

このことは、開環体と閉環体のバンドのシフト量からも推察される。開環体と閉環体のバンドのシフト量 (Figure 3-11、3-19) をひとつのグラフにまとめたものを Figure 3-20 に示す。閉環体に特徴的なバンドは、縮環したシクロヘキサジエンとチオフェン環の C=C 結合の逆対称伸縮振動 (バンド C) と伸縮振動 (バンド D) であり、それぞれ 4.4、4.1 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ の割合で圧力に応じた高波数へのシフトを示した。これに対して開環体では、エテン部の C=C 伸縮振動 (バンド A) が 5.5 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ 、チオフェン環の C=C 伸縮振動 (バンド B) が 2.3 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ 、3.3 GPa の圧力で生じたバンド E が 4.1 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ の割合で高波数にシフトした。開環体のチオフェン環のバンドのシフトは 2.3 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ であったが、閉環体のチオフェン環の振動を含むバンドのシフト量は 4.4、4.1 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ であり、開環体のバンドの移動量は閉環体のバンドと比べて小さかった。このバンドのシフト量の相違は、同程度の圧力が作用したとき、開環体結晶では、分子はチオフェンの回転などにより、応力下で安定な状態への変形を行うことができるが、閉環体結晶中の分子は縮環しており、開環体において考えられるような変形をとることができないためと考える。

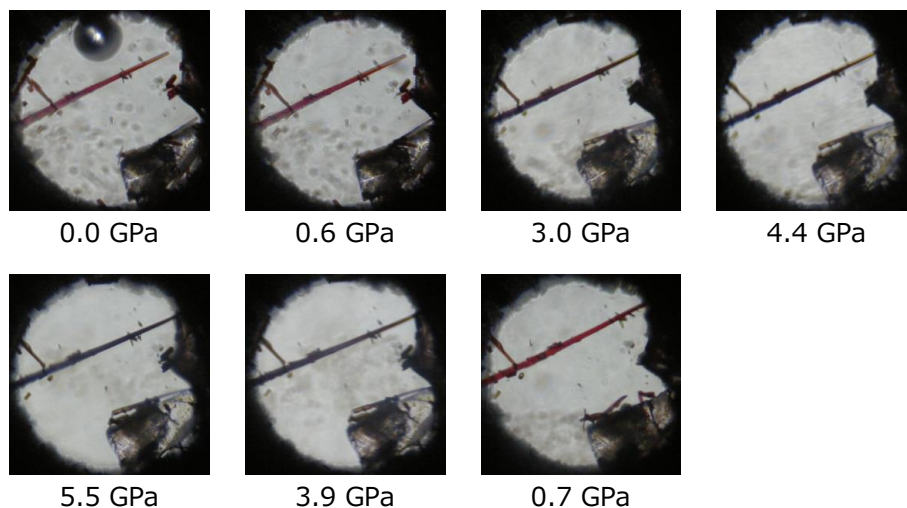


Figure 3-17. Coloration of closed-ring isomer of CMTE under hydrostatic pressure up to 5.5 GPa

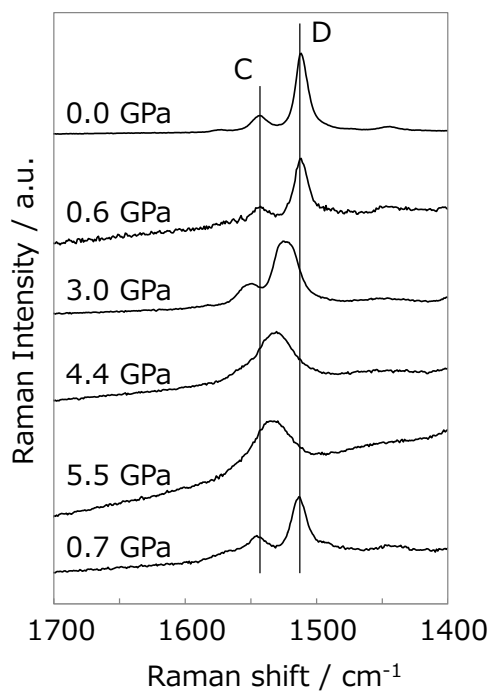


Figure 3-18. Raman spectra of closed-ring isomer of CMTE under hydrostatic pressure up to 5.5 GPa.

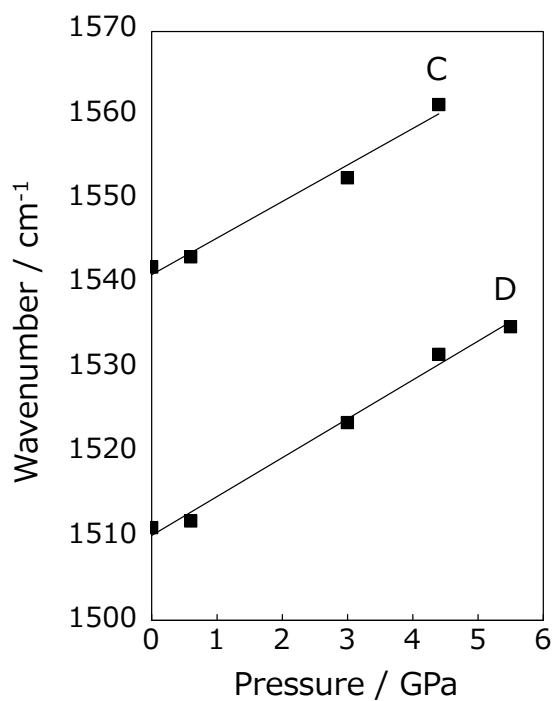


Figure 3-19. Pressure-dependent shift of Raman bands C and D of closed-form of CMTE.

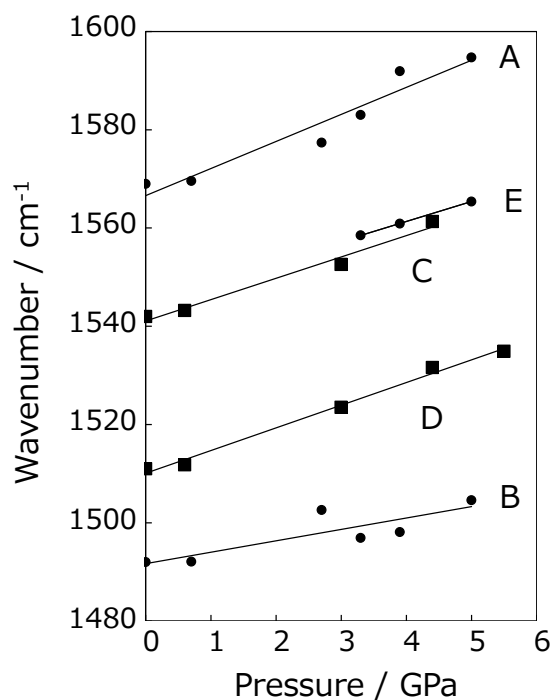


Figure 3-20. Pressure-dependent shift of Raman bands A, B and E of open-form; C and D of closed-form of CMTE

3-2-10 赤外吸収スペクトル

本章では、CMTEの開環体が、ずれ応力下において500 nmの可視光を照射することで暗赤色へのフォトクロミズムを示し、常圧に戻すことで、赤色へと変わることを見出し、この赤色が閉環体であることをラマンスペクトルの変化から示した(3-2-2節)。ただし、常圧に戻した赤色の状態のラマンスペクトルを測定すると、励起光(780 nm)による赤色の退色を起こし、スペクトルは得られなかった。このことは、赤色が閉環体であることを示す結果であったが、励起光による光異性化はフォトクロミック分子のラマンスペクトルを測定する際の課題になることを示していた。

本研究において、応力下のDACのキュレット面上の試料の分子構造を局所的に調べるためには、顕微ラマン分光器を用いて励起光を測定箇所照射してスペクトルを得ることが最も有用な方法であった。しかし、ラマン分光法には励起光による光異性化というフォトクロミック分子に特有の課題があるため、励起光を必要としない赤外吸収スペクトルを測定した。測定は小型のDACのダイヤモンドアンビル(IIa型)間で加圧した試料について、赤外顕微分光器を用いてキュレット面上の可視光の照射によって色の変化を示した領域に絞って行った。

Figure 3-21 に CMTE の応力下の赤外吸収スペクトル(i)500–1700 cm^{-1} と(ii)1700–3500 cm^{-1} を示す。スペクトルは、応力下で 500 nm の可視光を照射した暗赤色(a)と応力を除き常圧に戻した赤色(b)および、常圧の開環体 (黄色、OF)、開環体に紫外光を照射した閉環体 (赤色、CF) と赤色の閉環体結晶 (CF') である。常圧の開環体 OF と閉環体 CF を比べると、閉環体の 1540、1507、1367、1171、904 cm^{-1} に特徴的な吸収が見られる。このうち、1540 cm^{-1} と 1507 cm^{-1} の吸収は、3-2-2 節で述べたように、異性化によって生じたシクロヘキサジエンの C=C 結合の逆対称伸縮振動と伸縮振動に帰属され、閉環体であることの証左となる。また、開環体の 1567、1491 cm^{-1} の強い吸収が閉環体への異性化に伴い消失するなど、CMTE の 1400–1700 cm^{-1} の領域に異性化に伴う顕著な変化が観察されるため、この領域に着目した。

開環体に応力を加え、500 nm の可視光を照射した暗赤色のスペクトル(a)はラマンスペクトルと同様にピークの高波数へのシフトと顕著なブロード化を起こすために、上述したような閉環体に特有の吸収を捉えることは困難であった。次いで、応力を除き、常圧に戻すことで赤色となった状態のスペクトル(b)は、ほぼ開環体と同じ形状に戻っているが、閉環体の 1540 cm^{-1} と 904 cm^{-1} に対応する非常に弱い吸収がみられた。このことは、赤色の状態は可視光照射のフォトクロミズムによって閉環体を生成しているが、開環体の状態の多

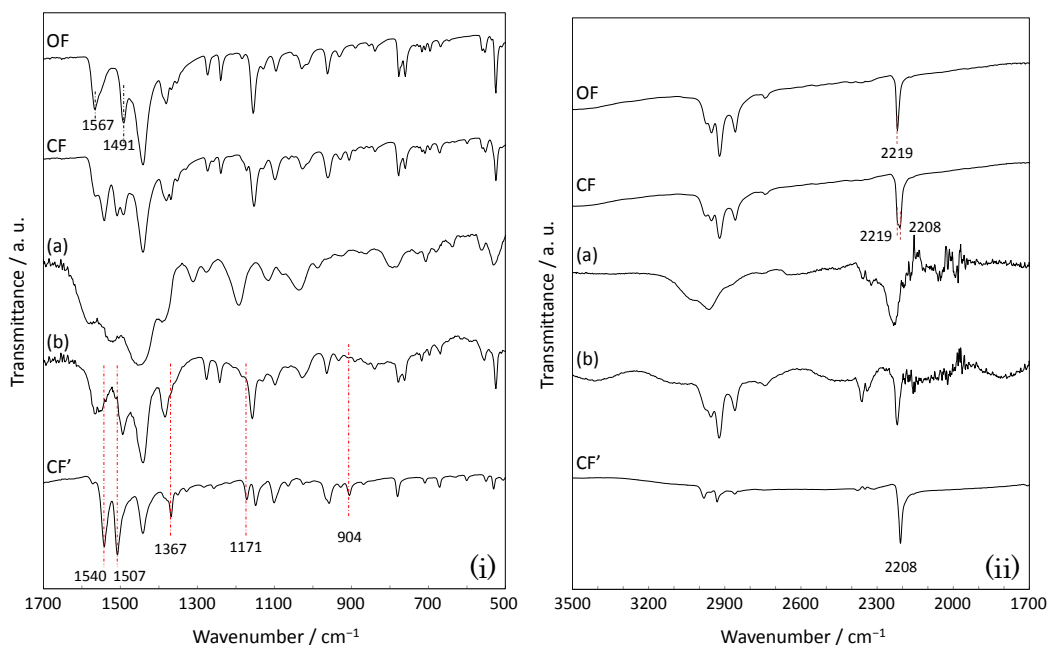


Figure 3-21. IR spectra of CMTE: (OF) the open-ring and (CF) closed-ring isomers by UV light irradiation and (CF') closed-ring isomer by recrystallization in hexane; (a) under initial stress after visible light irradiation; and (b) after releasing stress to ambient pressure.

数の分子と共存した状態であることを示している。これは、光で生成した閉環体の赤色が開環体の黄色より鮮明であるために、閉環体の生成が僅かであっても色の変化として観察されたと考えられる。ラマンスペクトルでは捉えることのできない、応力を除いた後の閉環体の生成を赤外吸収スペクトルによって確認できたが、応力下の分子の状態を考察することは困難であった。

CMTE はシアノ基を持つジアリールエテンであり、開環体のスペクトルには 2219 cm^{-1} に吸収が見られる。また、このシアノ基は、分子中央のエテン部の炭素に結合している置換基であり、異性化に伴い 2208 cm^{-1} へ移動し、閉環体の生成を確認することが可能である。常圧で開環体に紫外光を照射した赤色 (CF) には両方の吸収が見られ、両者が共存していることがわかる。しかし、応力下の測定においては、ダイヤモンドの吸収と僅かに重なり吸収強度が弱く明瞭なスペクトルを得られないことや、ピークのブロード化のため、閉環体の生成を判断することはできない。また、常圧に戻した状態(b)は、吸収の幅がやや広がっていることが共存を示すことも考えられるが、明瞭な変化は観察されなかった。

3-3 考察

CMTE は常圧において黄色の開環体は 400 nm 以下の紫外光で赤色の閉環体へのフォトクロミズムを示し、500 nm の光で可逆的に戻る。ずれ応力下では、500 nm の光で暗赤色の閉環体へのフォトクロミズムを示すが、400 nm の光照射ではフォトクロミズムは観察されなかった。500 nm の光による閉環体への異性化は、ずれ応力によって、400 nm 付近に存在した異性化に必要な吸収帯が 500 nm 付近へとレッドシフトしたためである。常圧下で閉環体への異性化を示す波長範囲は 300–400 nm であるのに対して、ずれ応力下では、ずれ応力下の波長依存性の測定から 500 nm を中心波長として前後 40 nm 程度であると考えられ、吸収帯の幅は狭くなっている。異性化が可能な波長範囲の狭窄は、ずれ応力による分子の構造変化に伴う電子状態の変化を意味する。また、このような異性化波長の範囲が狭くなる現象を引き起こす分子構造に関する知見がラマンスペクトルから得られている。ずれ応力の分子に対する作用は 3-2-2 節にも述べたように、応力下のラマンスペクトルにおいて、開環体のエテン部の C=C 振動や、閉環体への異性化により生じるチオフェン環の縮環したシクロヘキサジエンの C=C 振動のバンドがずれ応力による顕著な変化を示したことから、応力は異性化に係る結合に作用することが示唆される。この結果、応力は開環体のエテン部のような部位に歪みを生じる分子構造の変化を引き起こし、異性化波長の長波長化を示すような電子状態となったためと考えられる。

本論文で使用した回転式高圧セルによる定量的なずれ応力実験は困難である。そのため、静水圧実験における圧力に応じたラマンバンドの高波数シフトから、ずれ応力の大きさを見積もると 6 GPa の静水圧に相当する応力が作用した。回転式高圧セルによるずれ応力の発生は、一軸的な圧縮（初期圧）の後に、回転による接線方向の応力を作用させる。本論文で使用したサファイアアンビルによる一軸的な加圧で発生する圧力は 2 GPa 程度が限界であるが、ずれ応力が作用した分子は 6 GPa 相当の応力を受けている。この初期圧とずれ応力の差が異方的な応力の効果であり、同程度のずれ応力と静水圧が作用した場合、ずれ応力下でのみ可視光誘起フォトクロミズムは観察されたと考える。また、ずれ応力下のキュレット面上には応力の分布があり、中心部から外周部に向かって応力は弱くなる。可視光によるフォトクロミズムは、外周部では観察されないことから、作用する応力の強さに閾値が存在することを示唆した。

3-2-7 節に述べた、閉環体の赤色結晶は可視光による明瞭なフォトクロミズムは観察されないが、結晶が割れる、跳ねるといった現象が観察された。これは、開環体と閉環体の結晶では、閉環体が開環体より密度が高く、さらに、分子の体積は閉環体が開環体より僅かに小さいため、閉環体から再結晶を行うことで、分子が密に詰まった閉環体の結晶が得られる。このような結晶に可視光を照射すると、部分的に開環体への異性化を示す。開環体は閉環体より分子の体積が大きいため、結晶に歪みを生じ、割れる、跳ねるなどの現象を起こしたと考えられる。

3-4 まとめ

本章では、ジアリールエテン CMTE に対してずれ応力下での光照射実験を行い、以下に記す現象を見出した。

- 1) CMTE の開環体はずれ応力下で 500 nm の可視光によるフォトクロミズムを誘起する。
- 2) ずれ応力下の可視光によるフォトクロミズムは吸収帯のレッドシフトに起因する。
- 3) 静水圧による不可逆なメカノクロミズムと閉環体への異性化を確認した。
- 4) ずれ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。

本節では以上の現象についてまとめる。

1) CMTE の開環体はずれ応力下で 500 nm の可視光によるフォトクロミズムを誘起する。

ジアリールエテン CMTE は常圧において黄色の開環体に紫外光を照射すると赤色の閉環体へと異性化し、可視光の照射によって可逆的に戻るフォトクロミズムを示す。この CMTE の開環体がずれ応力と 500 nm の可視光を組み合わせることで閉環体へと異性化することを見出した。ずれ応力を作用させた開環体は僅かに橙色を呈し、さらに 500 nm の光照射を行うと暗赤色へのフォトクロミズムを示した。暗赤色は応力を除くことで赤色へと変わり、さらに、常圧に戻した後に 500 nm の光照射を行うと、黄色へのフォトクロミズムを示した。この色の変化は閉環体の生成を示唆した。ずれ応力下の可視光によるフォトクロミズムは、450 nm 以下の可視光及び紫外光や、550 nm 以上の可視光の照射では誘起されず、500 nm 付近の光を必要とした。

2) ずれ応力下の可視光によるフォトクロミズムは吸収帯のレッドシフトに起因する。

ずれ応力下の可視光照射前後の可視吸収スペクトルから、光照射を行うことで、可視領域の 560 nm に極大を持つ吸収を生じ、閉環体への生成が確認された。また、常圧において 460 nm に存在した紫外領域からの吸収の端が、ずれ応力によって 530 nm 付近までレッドシフトした。この結果 500 nm の光を吸収、閉環体への異性化を誘起し暗赤色へのフォトクロミズムを示したと考えられる。

3) 静水圧による不可逆なメカノクロミズムと閉環体への異性化を確認した。

異方的なずれ応力との比較のために行った静水圧実験では、2 GPa 以上での橙色へのメカノクロミズムを示し、4 GPa 以上の圧力を作用させることで、減圧時に赤色へと変化する。この赤色になった結晶は可視光によって黄色へのフォトクロミズムを示し、閉環体への異性化を示唆した。また、静水圧下の光照射実験において、2 GPa 以下の圧力領域では、通常の紫外・可視光によるフォトクロミズムを示すのに対して、2 GPa より高い領域では、紫外光を照射してもフォトクロミズムは示さず、さらに、ずれ応力下で観られた可視光に

よるフォトクロミズムも示さなかった。

4) ずれ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。

応力下の光照射実験において、可視光によるフォトクロミズムを示すのはずれ応力下の閉環体であることを見出した。ずれ応力の大きさを静水圧下のラマンスペクトルの圧力に応じたバンドの移動量から見積もると、6 GPa 程度の圧力に相当するずれ応力が作用していた。ずれ応力による色の変化は、応力の見積もりから 6 GPa 相当の応力が作用しているにもかかわらず可逆的であり、さらに、500 nm の可視光によってフォトクロミズムを示した。一方、静水圧による色の変化は不可逆であり、可視光によるフォトクロミズムも観察されない。これらは、異方的なずれ応力と等方的な静水圧による分子構造や結晶構造の変化が異なるためと考えられる。ラマンスペクトルから応力が異性化に係る結合に強く作用していることを確認したが、具体的な構造変化を調べることは困難であった。また、フォトクロミズムを示さない閉環体結晶に対するずれ応力および静水圧実験から、ジアリールエテンのフォトクロミズムは、分子構造だけでなく結晶構造や分子の配列も関係することを示した。

References

- [1] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 803.
- [2] a) M. Irie, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **2010**, *86*, 472. b) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685. c) S. Kobatake, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 19. d) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.
- [3] F. G. Erko, J. Berthet, A. Patra, R. Guillot, K. Nakatani, R. Metivier, and S. Delbaere, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7809.
- [4] A. Spangenberg, J. A. P. Perez, A. Patra, J. Piard, A. Brosseau, R. Metivier, K. Nakatani, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, *9*, 188.
- [5] C. Wiebeler, C. A. Bader, C. Meier, and S. Schumacher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 14531.
- [6] M. Irie, and K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 985.
- [7] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Commun.*, **2002**, 2804.
- [8] T. Inoue, M. Inokuchi, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 911.
- [9] ラマンバンドの帰属は Gaussian03 を用いた基準振動解析を東京理科大学高速並列計算機システムで行った。計算は密度汎関数法 B3LYP で行い、基底関数には 6-31G**を用いた。
- [10] C. H. Woodall, S. K. Brayhaw, S. Schiffers, D. R. Allan, S. Parsons, R. Valiente, P. R. Raithby, *CrystEngComm.*, **2014**, *16*, 2119.

4章 PFCP と BFCP に対するずれ応力と光の効果

PFCP の結晶は常圧において紫外光による、無色から青色へのフォトクロミズムを示す。また、BFCP は溶液中でのみ、無色から赤色へのフォトクロミズムを示す。この2種のジアリールエテンに対してずれ応力を作用させ、ずれ応力によるフォトクロミック特性の変化を色の観察と可視吸収スペクトル、ラマンスペクトルから考察する。また、異方的なずれ応力と比較するために、等方的な圧力である静水圧を用いた実験を行った。

4-1 序論

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)[1-3] は、パーフルオロ基と5位にフェニル基を配するチエニル環を持ち、結晶中において無色の開環体から青色の開環体へのフォトクロミズムを示すジアリールエテンである (Figure 4-1)。単結晶 X 線構造解析[3]から、PFCP の開環体は結晶中で二つのチエニル環がアンチパラレルに位置し、反応炭素原子間距離は 0.396 nm であり、ジアリールエテンの結晶フォトクロミズムの条件 (アンチパラレル配位[4]、反応炭素原子間距離が 0.42 nm 以下[5]) を満たしている。これらの特徴から、PFCP は、結晶フォトクロミズムを示し、光生成した閉環体の熱的安定性と繰り返し耐久性を持つ。

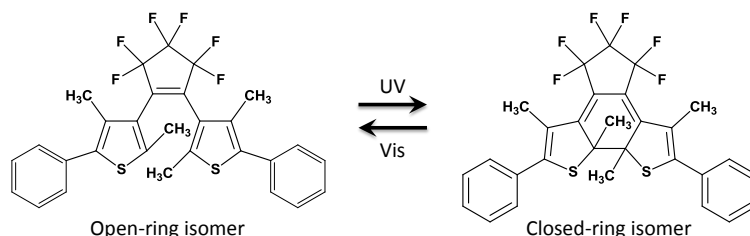


Figure 4-1. Photoisomerization of PFCP

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)[1, 6, 7] は、パーフルオロ基とアリール基にベンゾチオフェン環を持つジアリールエテンである (Figure 4-2)。溶液中において無色の開環体と赤色の閉環体の間でフォトクロミズムを示し、繰り返し耐久性が示された最初のジアリールエテンであった。しかし、BFCP は単結晶 X 線構造解析[7]より、ベンゾチオフェン環はアンチパラレルに位置するが、反応炭素原子間距離が 0.435 nm であり、結晶中ではフォトクロミズムを示さないことが知られている。

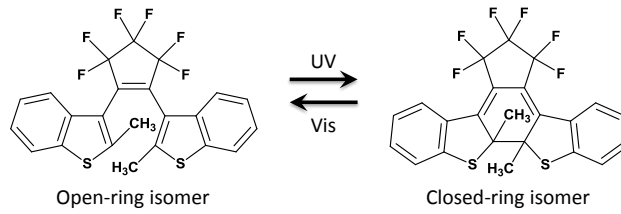


Figure 4-2. Photoisomerization of BFCP

4-2 結果

4-2-1 PFCP に対するずれ応力効果

ずれ応力下の可視光照射による開環体のフォトクロミズム

PFCP は無色の開環体と青色の閉環体の中でフォトクロミズムを示す。Figure 4-3 に開環体にずれ応力を作用させ、400 nm の可視光を照射したときの色の变化を示す。アンビル間で微結晶状態の粉末試料に応力を作用させたとき、応力は中心部に強く作用し、中心部

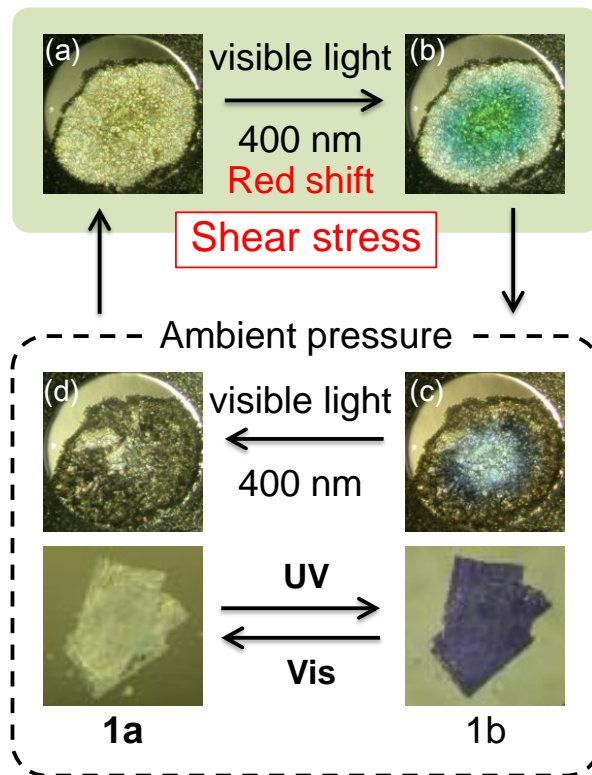


Figure 4-3. Coloration of PFCP: (a) the open-ring isomer under shear stress, (b) on irradiation with 400 nm light under shear stress, (c) after releasing the stress, and (d) on irradiation with 400 nm light at ambient pressure. The lower photographs show the photochromism in crystalline phase at ambient pressure.

から外周部に向けて応力は弱くなる。微結晶状態の開環体にずれ応力を作用させると、中心部においても僅かに色は濃くなった (Figure 4-3a)。つづいて、ずれ応力下で 400 nm の可視光を照射した(Figure 4-3b)。応力の強く作用する中心部は緑色に着色したが、外周部は無色のままであった。応力を除き常圧に戻すと、中心部は緑色から青色へと変化した (Figure 4-3c)。最後に、400 nm の可視光を照射すると、中心部の青色は退色した(Figure 4-3d)。この退色は可視光の照射による閉環体から開環体への光異性化に対応しており、ずれ応力下の 400 nm の可視光の照射によって生成した青色は閉環体であることを示している。

閉環体に対するずれ応力実験

常圧下において紫外光の照射によって生成した青色の開環体に対してずれ応力を作用させた。Figure 4-4 にずれ応力による色の変化を示す。ずれ応力を作用させると、中心部において青色から緑色への変化が観察された(Figure 4-4(b))。この変化は可逆的であり、応力を除き常圧に戻すと、中心部の緑色は直ちに元の青色に戻った。開環体はずれ応力による色変化を示さなかったが、閉環体はメカノクロミズムを示すことが確認された。また、閉環体のずれ応力による緑色への可逆的变化は、前節のずれ応力と可視光によって生成した緑色が応力を除くことで青色へと変化 (Figure 4-3b,c) することと対応しており、ずれ応力と可視光による閉環体の生成を裏付ける結果である。

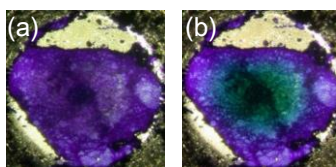


Figure 4-4. Coloration of PFCP: (a) the closed-ring isomer at ambient pressure, and (b) under shear stress.

PFCP 開環体のずれ応力下での紫外光照射

PFCP の開環体結晶は常圧において紫外光によって青色への閉環体へのフォトクロミズムを示す。ずれ応力下においては、可視光の照射によって閉環体への異性化を示すことを述べたが、紫外光を照射した場合、同様に閉環体への異性化が誘起されるかを確かめた。Figure 4-5 に無色の開環体にずれ応力下で紫外光の照射を行った時の色の変化を示す。開環体はずれ応力を加えても明瞭は色の変化は示さない(Figure 4-5a)。さらに、ずれ応力下で紫外光 (350 nm) を照射すると、応力の弱い外周部では青色への通常のフォトクロミズムを示したが、中心部では無色のままであった(Figure 4-5b)。この結果は、ずれ応力が紫外光によるフォトクロミズムを抑制したことを示している。応力を除き、常圧に戻しても、

無色の中心部も青色の外周部にも色の変化は見られなかった(Figure 4-5c)。最後に常圧下で、可視光を照射すると、外周部の青色は通常のフォトクロミズムを示し退色した(Figure 4-5d)。

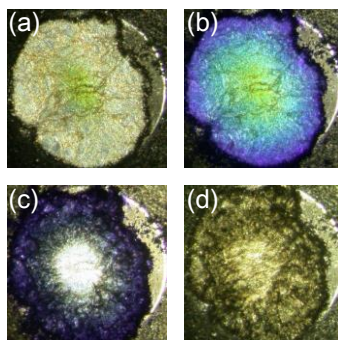


Figure 4-5. Coloration of 1a: (a) the open-ring isomer under shear stress, (b) on irradiation with UV light under shear stress, (c) after releasing the stress, and (d) on irradiation with visible light at ambient pressure.

PFCP 開環体のずれ応力下の光照射実験の波長依存性

ずれ応力下の開環体は、可視光による閉環体へのフォトクロミズムを示すが、紫外光によるフォトクロミズムは抑制された。ずれ応力下のフォトクロミック挙動の波長依存性を確かめるために、波長 300–700 nm の範囲で 50 nm 毎の光照射実験を行った。結果を Figure 4-6 に示す。

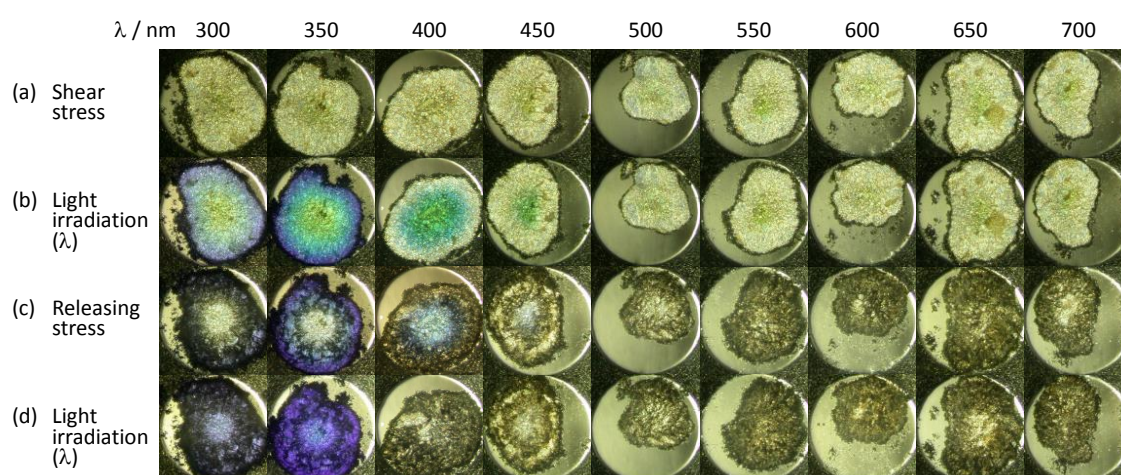


Figure 4-6. Coloration of PFCP: (a) the open-ring isomer under shear stress, (b) on irradiation with light (λ) under shear stress, (c) after releasing the stress, and (d) on irradiation with light (λ) at ambient pressure.

ずれ応力下における可視光によるフォトクロミズムは 400–450 nm の可視光でのみ誘起されることが分かった。また、400 nm より短波長の光照射では通常のフォトクロミズムは抑制され、500 nm 以上の長波長の光照射ではフォトクロミックな挙動は観察されなかった。この結果から、ずれ応力下ではフォトクロミズムに必要な光の波長を常圧の紫外領域から可視領域へと移動していることが確認された。

4-2-2 BFCP に対するずれ応力効果

BFCP 開環体のずれ応力下の光照射

BFCP は溶液中でのみ無色の開環体と赤色の閉環体の間でフォトクロミズムを示すジアリールエテンである。BFCP の開環体にずれ応力を作用させ、400 nm の可視光を照射したときに色の変化を Figure 4-7 に示す。ずれ応力を作用させると、中心部において無色から僅かに黄色を呈した(Figure 4-7a)。続いて 400 nm の可視光をずれ応力下で照射すると、中心部では赤色へと変化した。ずれ応力によって生じた黄色の部分は変化せず、赤色と黄色が混在した状態となった(Figure 4-7b)。この光生成した赤色はずれ応力下では安定に存

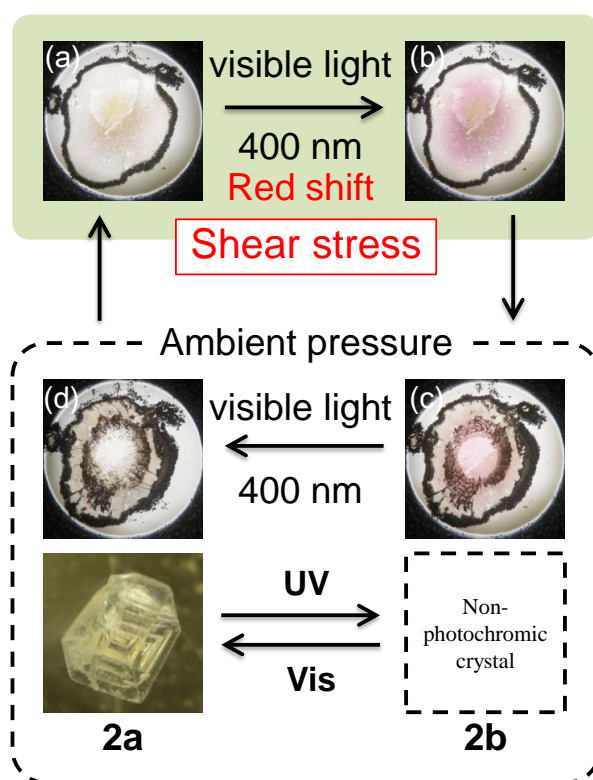


Figure 4-7. Coloration of BFCP: (a) the open-ring isomer under shear stress, (b) on irradiation with 400 nm light under shear stress, (c) after releasing the stress, and (d) on irradiation with 400 nm light at ambient pressure. The lower photograph shows the crystal before UV irradiation at ambient pressure.

在した。次に、応力を除くと、混在状態の黄色は直ちに消え、赤色が残った(Figure 4-7c)。最後に 400 nm の可視光を照射(Figure 4-7d)すると赤色は退色した。ずれ応力下の 400 nm の可視光で生成した赤色は、より長波長の 500 nm の可視光の照射によって退色することが観察された。また、常圧下で赤色の分子種は不安定であり、暗所においても 10 分程度で退色した。この赤色の分子種は、その吸収スペクトル(後述)に、溶液中で紫外光を照射して得られる閉環体のスペクトルに見られる可視領域の吸収があり、閉環体であると推測される。この結果は、常圧では結晶中においてフォトクロミズムを示さない BFCP の開環体が、CMTE や PFCP と同様にずれ応力と 400 nm の可視光を組み合わせることで閉環体への異性を誘起したことを示している。

BFCP の開環体のずれ応力下の光照射実験の波長依存性

BFCP は固相ではフォトクロミズムを示さないジアリールエテンであるが、ずれ応力を作用させることで、可視光によるフォトクロミズムを示すことが明らかになった。このずれ応力下で誘起されるフォトクロミック挙動の波長依存性を確かめるために、300–700 nm の波長範囲で 50 nm 毎の光照射実験を行った。結果を Figure 4-8 に示す。ずれ応力下で赤色へのフォトクロミズムを示した波長は 400 nm と 450 nm であった。また、400 nm の波長の光は 450 nm の光と比べてより効果的に赤色の状態を生成した。しかし、350 nm 以下の紫外光や 500 nm 以上の可視光では赤色への変化は起こらなかった。BFCP においても PFCP と同様に、ずれ応力はフォトクロミズムに必要な波長を溶液の場合の紫外領域から可視領域へと移動させている。

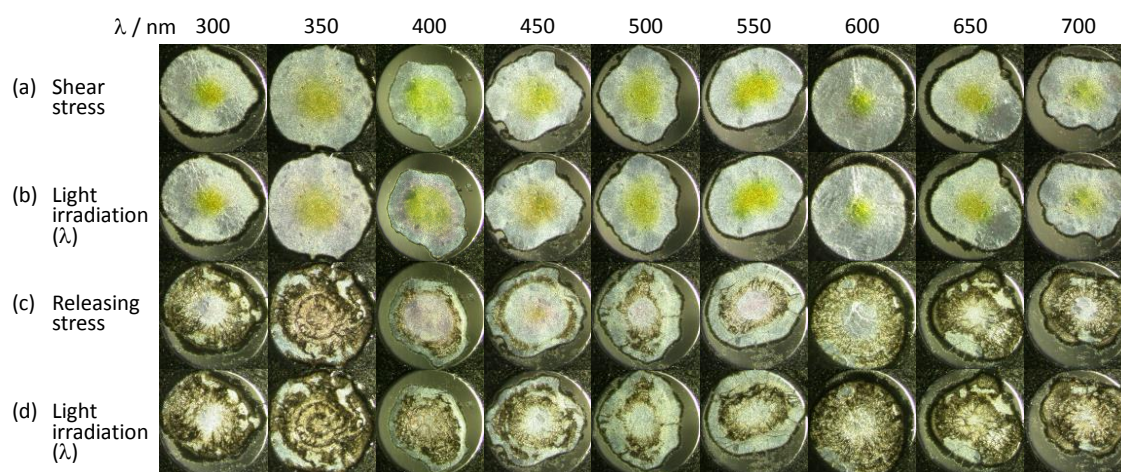


Figure 4-8. Coloration of BFCP: (a) the open-ring isomer under shear stress, (b) on irradiation with light (λ) under shear stress, (c) after releasing the stress, and (d) on irradiation with light (λ) at ambient pressure.

4-2-3 吸収スペクトル

PFCP と **BFCP** の開環体が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示し、応力を除いた後のフォトクロミズムから光生成した着色体が閉環体であることが示唆された。この現象の興味深いところは、通常紫外光を必要とする開環体から閉環体への光異性化をずれ応力を用いることで可視光によって誘起できることである。つまり、ずれ応力がフォトクロミズムに必要な波長を紫外領域から可視領域へと移動・調節したと考えることができる点である。この現象を調べるために、UV-Vis スペクトルの測定を行った。Figure 4-9 と 4-11 に、**PFCP** と **BFCP** のヘキサン溶液中の開環体(a)と閉環体(b)、KBr ペレットに分散させ、固体状態の開環体(c)と閉環体(d)、さらに、ずれ応力下 (e) で 400 nm の光を照射した状態(f)、応力を除いた後の常圧(g)のスペクトルを示す。

PFCP 開環体のずれ応力下の吸収スペクトル

開環体の溶液(a)のスペクトルには 262 nm に吸収極大を持つ吸収 A が紫外領域に存在し、その長波長側の吸収端は 320 nm に位置する。また、可視領域に吸収はみられず、PFCP の開環体は無色である。つづいて紫外光を照射すると、PFCP は青色の閉環体(b)に異性化し、

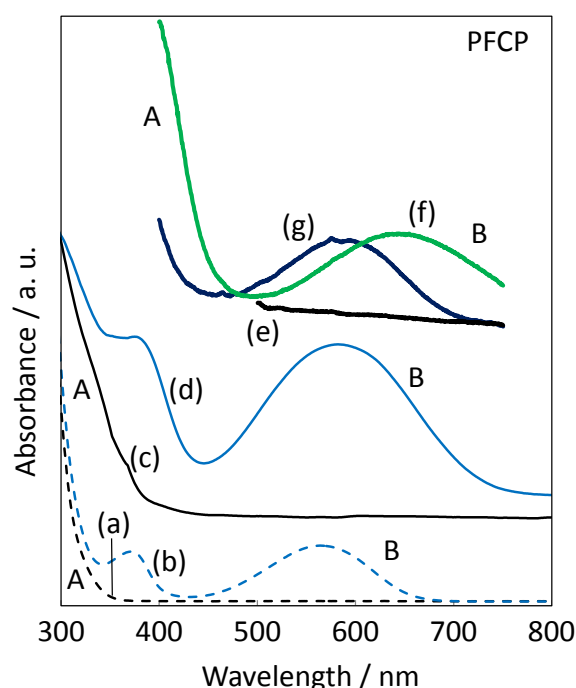


Figure 4-9. Absorption spectra of PFCP: (a) the open-ring and (b) closed-ring isomers in hexane solution; (c) the open-ring and (d) closed-ring isomers in KBr pellets; (e) under shear stress (f) the visible light-induced colored state of the open-ring isomer under shear stress; and (g) after releasing stress to ambient pressure.

560 nm に極大をもつ吸収 B が生じる。この吸収 B は閉環体の生成を示す。最後に可視光を照射すると、可逆的に無色の開環体へと戻る。固体状態の開環体(c)と閉環体(d)の吸収スペクトルは、溶液の吸収スペクトルと同様の変化を示し、開環体は紫外領域の吸収 A のみを持ち、その吸収端は 370 nm に位置する。紫外光を照射して得られる閉環体のスペクトルには 580 nm に極大を持つ吸収 B が現れた。固体中のスペクトルの吸収 A と B はともに、分子間相互作用のため溶液中より長波長にシフトした。粉末状態の開環体はずれ応力による明瞭な色の変化は示さない。このときのスペクトル(e)は 400 nm の可視光によるフォトクロミズムを避けるため、450 nm 以上の領域で測定した。このスペクトルでは、閉環体に特有の吸収 B は見られない。続いて、ずれ応力下で 400 nm の光照射を行い、緑色を呈した状態の吸収スペクトル(f)では、吸収 A の端が 440 nm までレッドシフトし、さらに 640 nm に極大をもつ吸収 B を生じた。応力を除くと(g)、緑色から青色へと変化し、吸収 A と B はそれぞれ短波長シフトし、スペクトルは常圧の閉環体のスペクトルと同じ形状をとった。

ずれ応力下の吸収スペクトルに基づいて、可視光によるフォトクロミズムについて考察する。Figure 4-10 に常圧の固相の開環体(c)と閉環体(d)、ずれ応力下(e)とずれ応力下で可視光を照射(f)したスペクトルを抜き出したものをまとめる。常圧の固相のスペクトル(c)には 400 nm 以上の領域に吸収は存在せず無色である。紫外光により生成した閉環体(d)は 580 nm に極大をもつ吸収 B を生じる。ずれ応力を作用させると、スペクトル(e)の 450 nm 以下の破線で示すように紫外領域にあった吸収端が 440 nm 付近までレッドシフトすること

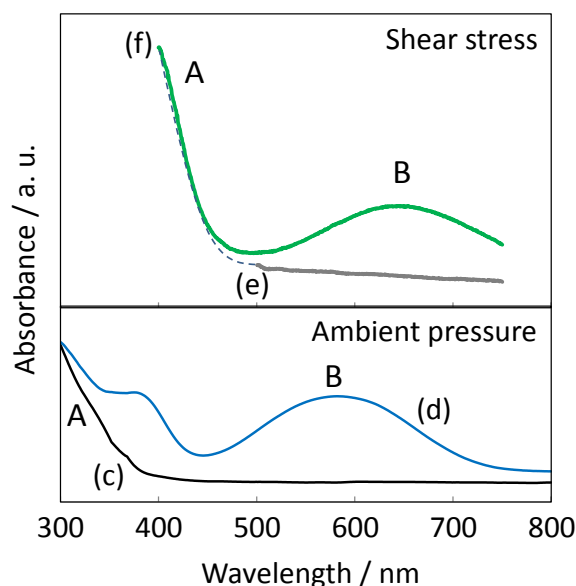


Figure 4-10. Absorption spectra of PFCP: (c) the open-ring and (d) closed-ring isomers in KBr pellets; (e) under shear stress (f) the visible light-induced colored state of the open-ring isomer under shear stress.

が予測される。このため、ずれ応力下では、400 nm の光を吸収できるようになり、フォトクロミズムを示し、閉環体に特有の吸収 B を 640 nm に生じた。吸収 B は応力によってレッドシフトしているため、応力を除くと短波長側に移動し、常圧の閉環体(d)と一致する。

BFCP 開環体のずれ応力下の吸収スペクトル

BFCP の開環体は溶液中でのみフォトクロミズムを示すジアリールエテンである。Figure 4-11 に BFCP の溶液、固相、ずれ応力下の可視吸収スペクトルを示す。開環体の溶液(a)のスペクトルには 258 nm に極大を持つ吸収 A が紫外領域に存在し、その長波長側の吸収端は 360 nm に位置する。また、可視領域には吸収はみられず、BFCP の開環体は無色である。つづいて紫外光を照射すると、赤色の閉環体(b)に異性化し、520 nm に極大をもつ可視領域の吸収 B が生じる。この吸収 B は閉環体に特徴的な吸収である。最後に可視光を照射すると、溶液、スペクトルともに、可逆的に無色の開環体へと戻った。次に固相の、開環体(c)と閉環体(d)の測定を行った。BFCP 単体では、吸光度が強いため、KBr に分散させた状態の測定を行った。無色の開環体(c)のスペクトルの吸収 A は 380 nm 付近に吸収端を持ち、溶液中と比べて長波長に位置した。BFCP 結晶は常圧ではフォトクロミズムを示さないが、BFCP を分散させた KBr ペレットに紫外光を照射すると僅かに赤色を呈し、スペ

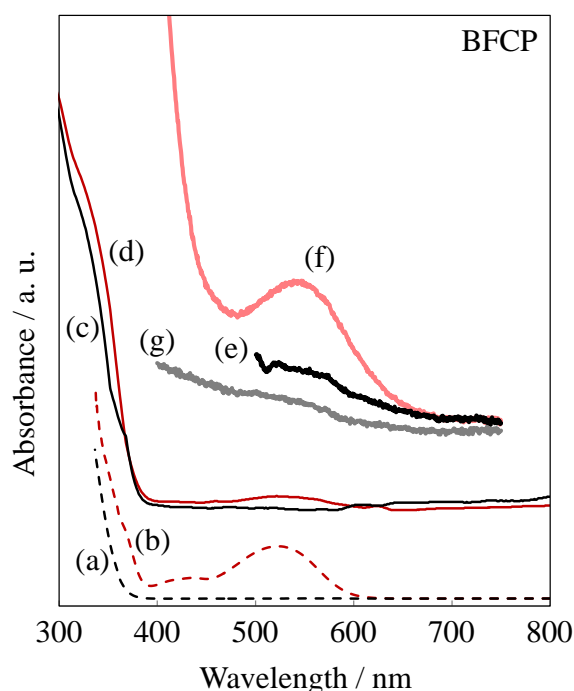


Figure 4-11. Absorption spectra of BFCP: (a) the open-ring and (b) closed-ring isomers in hexane solution; (c) the open-ring and (d) closed-ring isomers in KBr pellets; (e) under shear stress (f) the visible light-induced colored state of the open-ring isomer under shear stress; and (g) after releasing stress to ambient pressure.

クトルには 530 nm に弱い吸収が確認された。KBr 分散状態の BFCP がフォトクロミズムを示したのは、分散状態の BFCP 分子の一部が孤立に近い状態にあり、ベンゾチオフェン環が回転できる環境にあるためと考えられる。これに対して、乳鉢で磨り潰した BFCP の開環体は紫外光を照射してもフォトクロミズムを示さず、結晶構造を維持していると考えられる。

微結晶状態の粉末試料の開環体はずれ応力によって僅かに黄色に変化する。これは、ずれ応力による吸収端のレッドシフトを示している。また、スペクトル(e)に示すように可視域に閉環体に特有の吸収 B は見られない (スペクトル(e)はずれ応力下での 400 nm の可視光によるフォトクロミズムを避けるために、450 nm 以上の領域で測定している。)。続いて、ずれ応力下で 400 nm の光照射を行い赤色へのフォトクロミズムを示した状態の吸収スペクトル(f)では、吸収 A の端が 420 nm までレッドシフトし、さらに 550 nm に極大をもつ吸収 B を生じた。応力を除くと(g)、しばらくは、赤色を保持するが、熱戻りを示し退色する。そのため、減圧後のスペクトル(g)では吸収 B は確認されなかった。

4-2-4 静水圧実験

ずれ応力下の可視光の照射によって誘起されるフォトクロミズムが静水圧下においても誘起されるか、また、ずれ応力と静水圧の違いを確かめるために、PFCP と BFCP の静水圧実験を行った。

Figure 4-12 に PFCP の開環体の 6.0 GPa までの静水圧の色の变化を示す、また、Figure 4-13 に BFCP の開環体の 6.1 GPa までの静水圧による色変化を示す。

PFCP の無色の開環体は 5.5 GPa で黄色へのメカノクロミズムを示し、6.0 GPa まで黄色であった。減圧後は無色に戻った。BFCP の開環体は 6.1 GPa で黄色への可逆的なメカノクロミズムを示した。これらの可逆的な色の变化は、ずれ応力下の色変化と同じであり、黄色への変化は吸収帯のレッドシフトを示すものであった。BFCP に関する静水圧実験は Woodall らによって行われている[7]。より高い 9 GPa の圧力下において赤色への可逆的なメカノクロミズムとスペクトルのレッドシフトが報告されている。

つづいて、PFCP の開環体の静水圧の光照射実験を行った。2 GPa 以下の圧力域において、紫外光、可視光による通常のフォトクロミックを示した。3.3 GPa の静水圧を作用させると、紫外光照射による明瞭なフォトクロミズムは観察されなかった。この結果は、ずれ応力下の紫外光照射の結果と共通であったが、5 GPa の静水圧下における 400 nm の可視光の照射ではフォトクロミズムは観察されなかった。また、BFCP は 3.3 GPa の静水圧下で 400–700 nm の可視光を照射したがフォトクロミズムは示さなかった。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した。

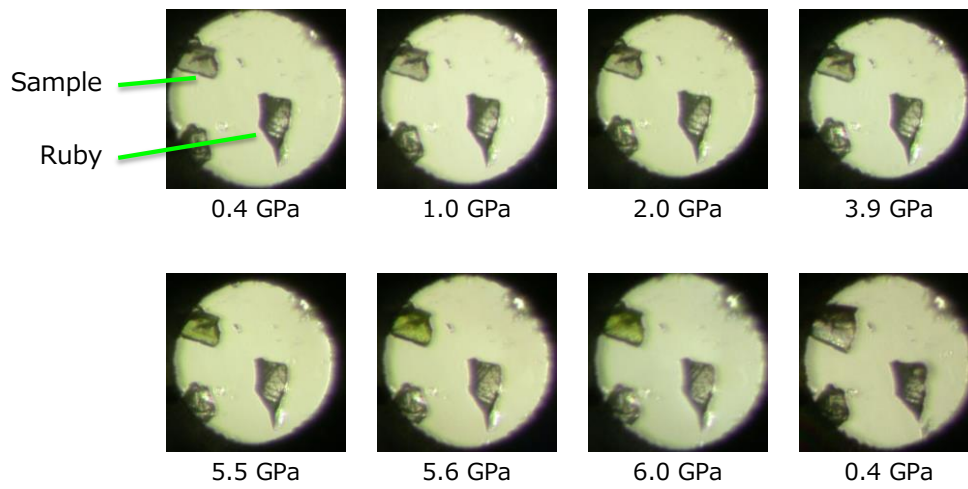


Figure 4-12. Coloration of PFCP under hydrostatic pressure up to 4.6 GPa.

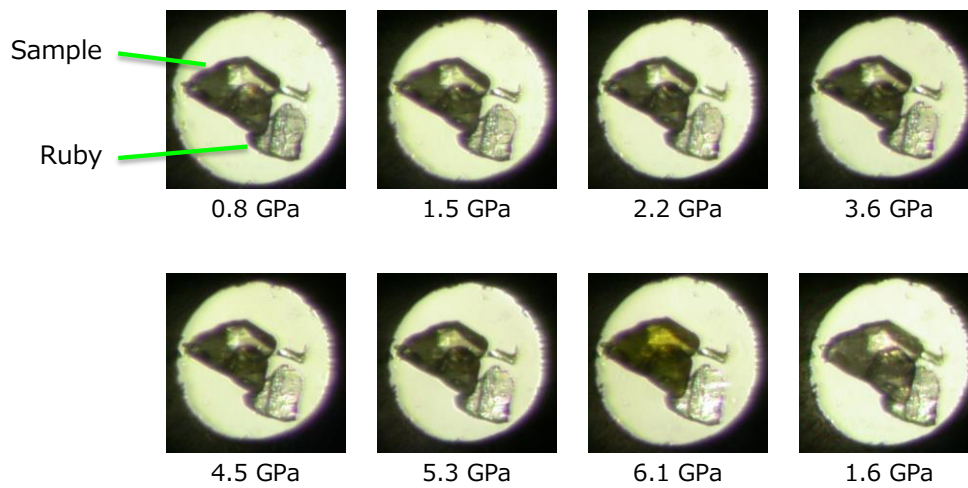


Figure 4-13. Coloration of BFCP under hydrostatic pressure up to 6.1 GPa

4-2-5 PFCP に対するラマンスペクトル

ずれ応力および静水圧下で光照射したときの分子構造の変化を調べるためにラマンスペクトルを測定した。Figure 4-14 に PFCP の開環体の常圧(a)とずれ応力下(b)、ずれ応力下の可視光照射(c)と、紫外光を照射した閉環体のずれ応力下(d)と、1.1 GPa(e)と 4.6 GPa(f)の静水圧が作用したスペクトルを示す。常圧の開環体(a)のスペクトルには 1630 cm^{-1} にバンド A と 1603 cm^{-1} にバンド B が観察された。これらのバンドはそれぞれ、ヘキサフルオロシクロペンテンの C=C 結合の伸縮振動とフェニル基の C=C 伸縮振動に帰属した(Figure 4-15)。ずれ応力(b)を作用させると、試料は僅かに黄色を呈し、スペクトルはバンド A が消失し、バンド B は高波数にシフトした。続いてずれ応力下で 400 nm の可視光を照射(c)すると、緑色へのフォトクロミズムを示した。バンドの位置は 400 nm の可視光照射前(b)と同じであるが、スペクトルは 780 nm の励起光によって蛍光を発した。紫外光照射で得られた青色の開環体はずれ応力によって緑色への可逆的な色変化を示す。このときスペクトル(d)はずれ応力下において可視光を照射したスペクトル(c)と非常によく似ており、ずれ応力と可視光で誘起された緑色は閉環体であることを裏付ける。ずれ応力によるバンド A の消失とバンド B の高波数シフトは、静水圧下のラマンスペクトルにおいても観察されている。1.1 GPa の圧力では、バンド A、B とともに高波数シフトを示し、4.6 GPa では、バンド A の消失とバンド B のさらなる高波数シフトが見られる。

Figure 4-16 に 4.6 GPa までの静水圧下のラマンスペクトルを示す。常圧の開環体のスペクトルにはパーフルオロ基の C=C 伸縮振動のバンド A とフェニル基の C=C 伸縮振動のバンド B が見られる。1.1 GPa の静水圧を作用させるとバンド A と B は高波数にシフトした。さらに、2.7 GPa まで加圧したときに、バンド A は消失した。4.0 GPa の加圧によって結晶が黄色を呈し始めると、スペクトルは 780 nm の励起光による蛍光を発した。

バンド B は圧力に応じた直線的な高波数への移動を示し(Figure 4-17)、変化量は $4.4\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ であり、ずれ応力の大きさを見積もると、4.8 GPa 相当の圧力が作用していた。

ずれ応力によって、バンド A は消失し、バンド B は高波数へ移動した。静水圧を作用させると、バンド A、B は高波数への移動し、2 GPa 以上でバンド A は消失した。ずれ応力、静水圧ともに、光環化反応に係るパーフルオロ基の C=C 伸縮振動のバンド A が応力に敏感に作用した。ラマンスペクトルの変化から、ずれ応力と静水圧による分子構造の変化は同じように見えるが、応力下の可視光照射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。ずれ応力と静水圧の違いは明確ではないが、ずれ応力は静水圧より効果的に分子を閉環体への異性化に適した構造へと変形させていると考えられる。

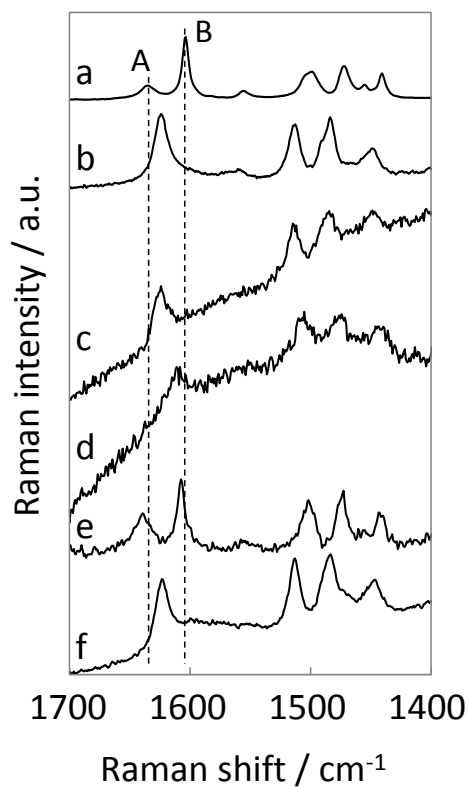


Figure 4-14. Raman spectra of PFCP: (a) the open-ring isomer at ambient pressure, (b) under shear stress, (c) on irradiation with 400 nm light. (d) the closed-ring isomer under shear stress. (e) under hydrostatic pressure at 1.1 GPa and (f) at 4.6 GPa.

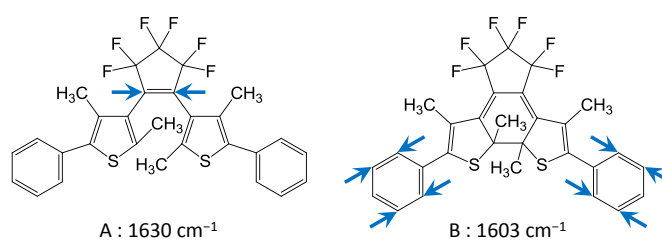


Figure 4-15. Assignment of vibrational modes of Raman band of open-ring isomer

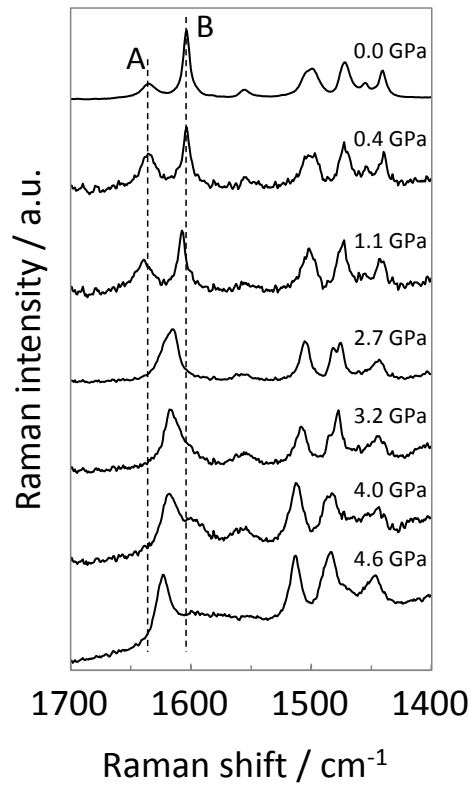


Figure 4-16. Raman spectra of PFCP under hydrostatic pressure up to 4.6 GPa

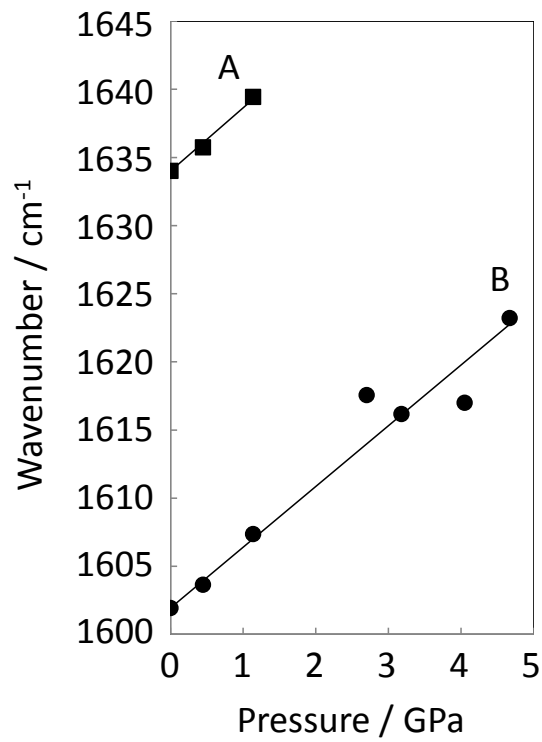


Figure 4-17. Pressure-dependent shift of Raman bands A and B of PFCP

4-2-6 赤外吸収スペクトル

PFCP の開環体はずれ応力と 400 nm の可視光によって緑色へのフォトクロミズムを示し、応力を除くことで青色へと変化した。この可視光によって生じた緑色は応力下の可視吸収スペクトルから閉環体であることが確かめられた。応力下の分子構造を調べるために行ったラマンスペクトルの測定では、3 章で述べた CMTE と同様に、常圧に戻した後の青色が励起光(780 nm)によって退色するためにスペクトルを得ることはできなかった。そこで、励起光を必要としない赤外吸収スペクトルの測定を行った。

Figure 4-18 に常圧の開環体 (OF) と閉環体 (CF)、応力下において可視光を照射した緑色の状態(a)と応力を除き常圧に戻した状態(b)のスペクトルを示す。常圧の開環体と閉環体は KBr ペレット法を用い、応力下および常圧に戻した状態の測定は赤外顕微分光器を用いて小型の DAC のキュレット面上のフォトクロミズムを示した領域を測定した。

閉環体のスペクトルは開環体の KBr ペレットサンプルに紫外光を照射したものである。紫外光による異性化に伴い、1532、1485、1374、938、851 cm^{-1} に新たに吸収を生じた。応力を作用させ、400 nm の可視光を照射したスペクトル(a)は、ピークの高波数へのシフト

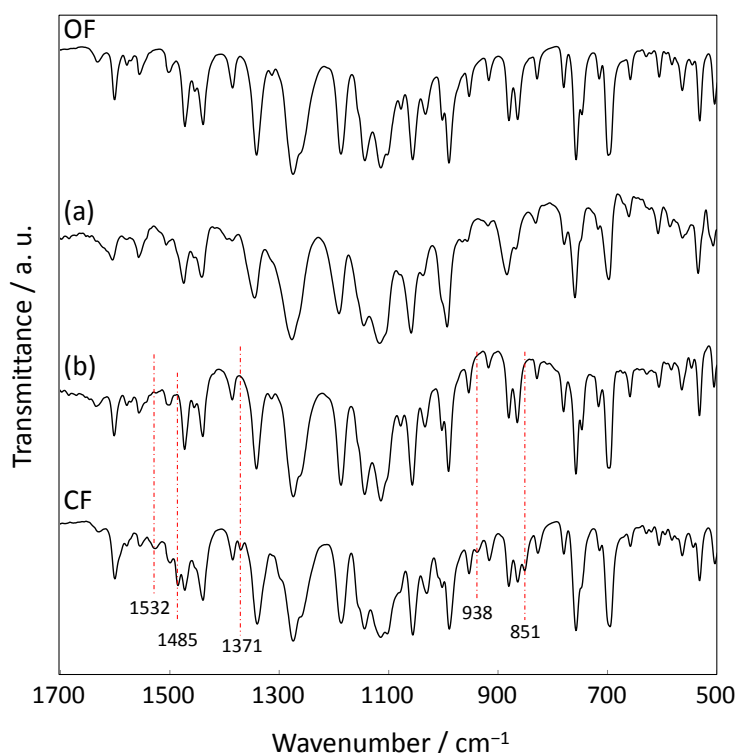


Figure 4-18. IR spectra of PFCP: (OF) the open-ring and (CF) closed-ring isomers by UV light irradiation; (a) under initial stress after visible light irradiation; and (b) after releasing stress to ambient pressure.

と顕著なブロード化を起こすために、閉環体に特有な吸収を捉えることは困難であった。続いて、応力を除き、常圧に戻した状態**(b)**のスペクトルは、ほぼ開環体 (OF) と同じ形状に戻っているが、 1532 cm^{-1} に非常に弱い吸収が見られる。このことは、閉環体は生成されているが、多くの開環体の分子が共存している状態にあることを示している。

BFCP の応力下の赤外吸収スペクトルの測定を行った。BFCP は常圧においてフォトクロミズムを示さないが、ずれ応力下において、 400 nm の可視光を照射することで赤色へのフォトクロミズムを示した。この赤色は、応力を除いた後も保持されたが、10 数分程度の時間経過により退色した。

4-2-3 節に述べたように、BFCP を分散させた KBr ペレットは紫外光を照射することで僅かに赤色へのフォトクロミズムを示す。しかし、紫外光の照射前後において、スペクトルに変化は見られなかった。また、応力を作用させ、 400 nm の可視光を照射したスペクトルは、PFCP や CMTE と同様にピークの高波数シフトとブロード化を起こした。しかし、応力を除いた後の赤色のスペクトルは開環体と同一であり、閉環体の存在を示す明確な変化は見られなかった。これは、ずれ応力と可視光によって生成した閉環体 (赤色) の状態は不安定であり、容易に開環体へと戻るためと考えられる。

4-3 考察

ずれ応力下の可視光によるフォトクロミズムについて、吸収スペクトルの変化から考察した。PFCP では、常圧において 370 nm に吸収端を持つピークがずれ応力による吸収帯のレッドシフトによって 440 nm まで移動する。BFCP は、380 nm の吸収端が 420 nm まで移動する。この結果、開環体から閉環体への異性化波長である 400 nm の光を吸収し、閉環体へと異性化した。このような吸収帯のレッドシフトは BFCP 結晶に対する圧力効果[5]やスピロピランのポリマーマトリクスに対する静水圧実験[8]においても観察されており、多くの有機物において共通の現象である。PFCP や BFCP、前章で述べた CMTE などのジアリールエテン分子が興味深い点は、その異性化波長もレッドシフトすることである。スピロピラン薄膜に対するずれ応力実験では、淡黄色から緑色へと変化し、応力を除くことでメロシアニン型の紫色へと変化する。緑色の分子種は、メロシアニンであることがメロシアニンに対する応力実験から示されているが、応力下の緑色の分子種は可視光や紫外光を照射してもフォトクロミズムを示さない。これはスピロピランの異性化に伴う分子構造の変化が大きく、応力下では分子周囲の空間が不足するためと考えられる。スピロピランと比べて、ジアリールエテンの異性化に伴う分子の体積変化は小さく、結晶中でフォトクロミズムを示すことが可能である。異性化に伴う構造変化が小さいために、応力によって圧縮された状態においても、フォトクロミズムが観察されたと考えられる。

BFCP は常圧において結晶フォトクロミズムを示さないジアリールエテンである。ジアリールエテンが結晶中でフォトクロミズムを示すためには、環化反応を示す炭素間距離が 0.42 nm 以下であることが必要とされる。常圧において BFCP の結晶中の反応炭素原子間距離は 0.435 nm であるため、結晶中ではフォトクロミズムは示さない。このような BFCP においても、ずれ応力を作用させることで 400 nm の可視光によるフォトクロミズムを示した。一方、3.3 GPa の静水圧下においては、可視光によるフォトクロミズムは観察されなかった。BFCP は静水圧下の単結晶 X 線構造解析が行われており、常圧の結晶中において 0.435 nm の反応炭素原子間距離が圧力の増加に伴い単調に減少し、約 4 GPa の圧力の作用によって 0.424 nm まで近づくことが報告されている[7]。5 GPa 以上では分子間のベンゾチオフェン環同士が相互作用し、相転移することで、反応炭素原子間距離は常圧の 0.435 nm より広がり、続く加圧によって再度短くなり、9 GPa の圧力の作用によって 0.429 nm になることが示されている。等方的な圧力では、BFCP は分子間の相互作用により反応炭素原子間距離を 0.42 nm 以下にするためには非常に強い圧力が必要となる。一方、異方的なずれ応力においては、ベンゾチオフェン環同士の相互作用による相転移を示すことなく、反応炭素原子間距離を短縮させていると考えられる。しかし、既報[7]に示されるように、静水圧による分子構造の変化は非常に小さい。このため、異方的なずれ応力においても静水圧と同様に反応炭素原子間距離は短縮するが、0.42 nm 以下となることは困難であると考えられ、反応炭素原子間距離以外の要因が示唆される。ずれ応力の効果としては、吸収帯のレ

ッドシフトが誘起される。この結果はジアリールエテンの電子状態およびエネルギー状態の変化を意味する。以上のように BFCP においては、分子構造とエネルギー状態の二つの要因によって可視光によるフォトクロミズムが誘起させたと考えられる。

本研究では、ずれ応力下のラマンスペクトルの測定において、励起光 (780 nm) による蛍光が観察された。非常に強い蛍光が観察されたのは、PFCP の開環体にずれ応力を作用させ 400 nm の可視光を照射して生成した緑色の状態、青色の開環体にずれ応力を作用させた緑色の状態である。BFCP や CMTE においても、強いずれ応力を作用させたときに、ラマンスペクトルに弱い蛍光が観測された。強い蛍光を示した PFCP の二つの状態はともに閉環体であり、応力によって歪んだ構造が蛍光を発していると考えられる。

4-4 まとめ

本章では、PFCP と BFCP に対して応力下の光照射実験と分光測定を行い、次に示す事項について明らかにした。

- 1) PFCP、BFCP はずれ応力下の 400 nm の可視光によってフォトクロミズムを誘起する。
- 2) ずれ応力下の可視光によるフォトクロミズムは吸収帯のレッドシフトに起因する。
- 3) ずれ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が必要とする。

本節では、以上の 3 つの事項についてまとめた。

1) PFCP、BFCP はずれ応力下の 400 nm の可視光によってフォトクロミズムを誘起する。

パーフルオロ基を持ち、開環体が無色であるジアリールエテン PFCP と BFCP は紫外光の照射によって、溶液中で、それぞれ青色と赤色へのフォトクロミズムを示す。PFCP は結晶中でもフォトクロミズムを示すが BFCP は誘起されないことが知られている。このジアリールエテンがずれ応力下において 400 nm の可視光によるフォトクロミズムを示し、開環体を生成することを明らかにした。

PFCP の無色の開環体はずれ応力によって僅かに黄色を呈し、さらに、400 nm の可視光の照射によって緑色へのフォトクロミズムを示した。常圧に戻すと緑色から青色へと変化した。この青色は、可視光の照射によって退色したこと、また、青色の開環体にずれ応力を作用させると緑色への可逆的なメカノクロミズムを示すことから、ずれ応力と 400 nm の可視光による開環体の生成が示唆された。

BFCP は常圧の固相ではフォトクロミズムを示さないジアリールエテンである。無色の開環体にずれ応力を作用させると、黄色へのメカノクロミズムを示した。さらに 400 nm の可視光を照射すると、赤色へのフォトクロミズムを示すが、ずれ応力によって生成された黄色は変化せず、赤色と黄色が混在した状態となった。応力を除くと、ずれ応力により生じた黄色は退色し、可視光の照射によって生じた赤色が残った。PFCP、BFCP はずれ応力

下において 400 nm の可視光によって PFCP は緑色、BFCP は赤色へのフォトクロミズムを示すことが観察された。このフォトクロミズムの波長依存性を確かめると、PFCP、BFCP とともに、400–450 nm の範囲の可視光によって誘起され、この範囲より短波長の紫外光や、より長波長の可視光では誘起されなかった。

2) ずれ応力は吸収帯のレッドシフトを誘起する。

ずれ応力下の可視吸収スペクトルは、PFCP、BFCP とともに可視光の照射によって、可視領域に吸収を生じ、閉環体の生成が確認された。さらに、閉環体生成後のスペクトルにおいて、紫外領域の吸収の端がずれ応力によるレッドシフトを示した。この結果はずれ応力によって紫外領域の吸収帯が可視領域までレッドシフトし、400 nm の光を吸収できるようになることで、可視光の照射によって環化反応を示し閉環体へと異性化したと考えられる。

3) ずれ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。

静水圧実験において、PFCP は 4 GPa、BFCP は 6 GPa 以上で黄色への可逆的なメカノクロミズムを示したが、静水圧下の光照射実験においては、ずれ応力下のような可視光によるフォトクロミズムは観察されなかった。PFCP のラマンスペクトルから、応力は異性化に係る結合に強く作用することが確かめられた。しかし、ずれ応力下と静水圧下のラマンスペクトルに相違は見られなかった。ずれ応力は 4.6 GPa の静水圧に相当する応力の作用によって可視光によるフォトクロミズムを示したが、静水圧の場合は、同程度の圧力下においても可視光でのフォトクロミズムは見られなかった。この結果から、ずれ応力は開環体分子を効果的に閉環体への異性化に適した構造へと変化させていると考えられる。

本章で述べた PFCP と BFCP の結果は、3 章の CMTE 結晶の開環体がずれ応力下において 500 nm の可視光によってフォトクロミズムを示したことと共通した現象である。3 種のジアリールエテンはいずれも、ずれ応力と可視光による閉環体への異性化を起こすことが確かめられた。次章では、本論文で見出したずれ応力と可視光を複合的に用いたフォトクロミズムについて論じる。

References

- [1] a) M. Irie, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **2010**, *86*, 472. b) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685. c) S. Kobatake, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 19. d) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.
- [2] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305.
- [3] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science*, **2001**, *291*, 1769.
- [4] M. Irie, and K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 985.
- [5] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Commun.*, **2002**, 2804.
- [6] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *Chem. Commun.* **1992**, *3*, 206.
- [7] C. H. Woodall, S. K. Brayhaw, S. Schiffers, D. R. Allan, S. Parsons, R. Valiente, P. R. Raithby, *CrystEngComm*. **2014**, *16*, 2119.
- [8] D. G. Wilson, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3649.

5 章ジアリールエテンの可視光によるフォトクロミズムに対する考察

5-1 諸言

3 章および 4 章で、CMTE、PFCP、BFCP について、常圧で紫外光を必要とする開環体から閉環体への異性化が、ずれ応力を作用させることで可視光によって誘起されることを述べた。本章では、ずれ応力による可視光誘起フォトクロミズムの機構をジアリールエテンの分子構造と光異性化の関係およびエネルギーダイアグラムから考察し、ジアリールエテンに対するずれ応力効果について述べる。

5-2 ジアリールエテンの分子構造と光異性化

3 章と 4 章で取り扱った 3 種のジアリールエテン、CMTE、PFCP、BFCP は、開環体で安定に存在し、結晶はそれぞれ黄色 (CMTE) と無色 (PFCP、BFCP) である。これらの結晶に紫外光を照射すると、CMTE は黄色から赤色、PFCP は無色から青色へのフォトクロミズムを示すが、BFCP は溶液中でのみ無色から赤色へのフォトクロミズムを示し、固相ではフォトクロミズムを示さない。ジアリールエテンが結晶中でフォトクロミズムを示すためには、結晶中において分子内のチエニル基がアンチパラレルに位置すること、および環化反応を示す炭素原子間距離が 0.42 nm 以下 (Figure 5-1) であることの構造的条件が知られている[1-3]。CMTE は 0.35 nm、PFCP は 0.396 nm の炭素間距離を結晶中でもち、結晶フォトクロミズムを示すが、BFCP においては、チエニル基はアンチパラレルに配しているが、反応炭素原子間距離が 0.435 nm であり、結晶中ではフォトクロミズムを示さない。

上述のようにジアリールエテンの分子構造と固相フォトクロミズムには、密接な関係がある。応力の作用による結晶構造と分子構造の変化を X 線構造解析によって調べることができれば、直接の知見を得られると期待される。しかし、ずれ応力下の試料は単結晶ではないため、ずれ応力による分子構造の変化を直接調べるできない。また、ジアリールエテンに対する応力の作用に関する研究は極めて少なく、Woodall らによる BFCP の静水

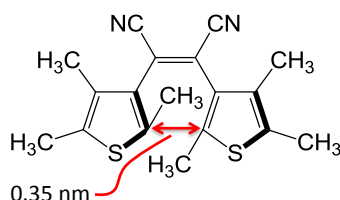


Figure 5-1. Molecular structure of the open-ring isomer of CMTE in the crystalline phase.

圧下の単結晶 X 線構造解析の報告 [4] に限られている。その報告によると、結晶は赤色への可逆的なメカノクロミズムを示すこと、および UV-Vis スペクトルの紫外領域の吸収帯は圧力に応じて直線的にレッドシフトすることが示されている。さらに、単結晶 X 線構造解析の結果からは、圧力に応じたユニットセルの減少と反応炭素原子間距離の短縮について報告されていた。とくに反応炭素間距離の減少は、チエニル環の回転によって起こり、4 GPa の圧力で 0.423 nm まで短縮される。

4 章で述べたように本研究の BFCP に対する静水圧実験において、6 GPa の圧力で黄色へのメカノクロミズムを観察したが、Woodall らによる UV-Vis 吸収スペクトルのレッドシフトによる赤色へのメカノクロミズムの過程においても黄色に対応する吸収スペクトルが示されている。本研究と Woodall らの結果は同一の静水圧による色の変化を観察しているため、本研究で行った静水圧実験においても反応炭素原子間距離の短縮が起きていると考えられる。しかし、5 GPa 程度の静水圧下で行った可視光の照射ではフォトクロミズムは観察されなかった。これに対して、ずれ応力の場合は、4–6 GPa の静水圧に相当する応力の作用によって可視光によるフォトクロミズムが誘起された。このように、静水圧とずれ応力で同程度の応力が作用しているにもかかわらず、応力下の可視光によるフォトクロミズムはずれ応力下でのみ誘起された。このことは、異方的なずれ応力は同程度の大きさの静水圧より、効果的に分子を閉環体構造へ近づけるように変形させていることを示している。この効果によって、ずれ応力が作用した BFCP 分子の反応炭素原子間距離は 0.42 nm に近づき、常圧では観察されない固相フォトクロミズムを示したと考えられる。

単結晶 X 線構造解析

ジアリールエテンのずれ応力下のフォトクロミズムの機構を調べるために、固相でフォトクロミズムを示さない 2,3-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)マレイン酸無水物 (MTMA) [5–7] と 2,3-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)マレイミド (MTMI) および 3 章で扱った CMTE の閉環体の赤色結晶の単結晶 X 線構造解析を行った。

MTMA と MTMI は溶液中でのみフォトクロミズムを示し、MTMA は黄色から赤紫色、MTMI では黄色から赤色への色の変化を示す (Figure 5-2)。また、結晶に対するずれ応力実験では、MTMA、MTMI とともに黄色から赤色への可逆的なメカノクロミズムを示したが、応力下の光照射実験では紫外光、可視光を照射しても色の変化は観察されなかった。MTMA および MTMI の単結晶 X 線構造解析の結果、この 2 種のジアリールエテンはともにアンチパラレル構造であった。さらに、反応炭素原子間距離は MTMA が 0.3716 nm、MTMI ではチエニル環の反転 disorder のため、正確な値は求められなかったが、0.42 nm 以下であった。MTMA、MTMI とともにジアリールエテンが結晶フォトクロミズムを示すための構造的条件を満たしているが、実際には結晶フォトクロミズムを示さない。このため、ジアリールエテンの結晶中でのフォトクロミズムには分子構造以外にも要因があると考えられる。

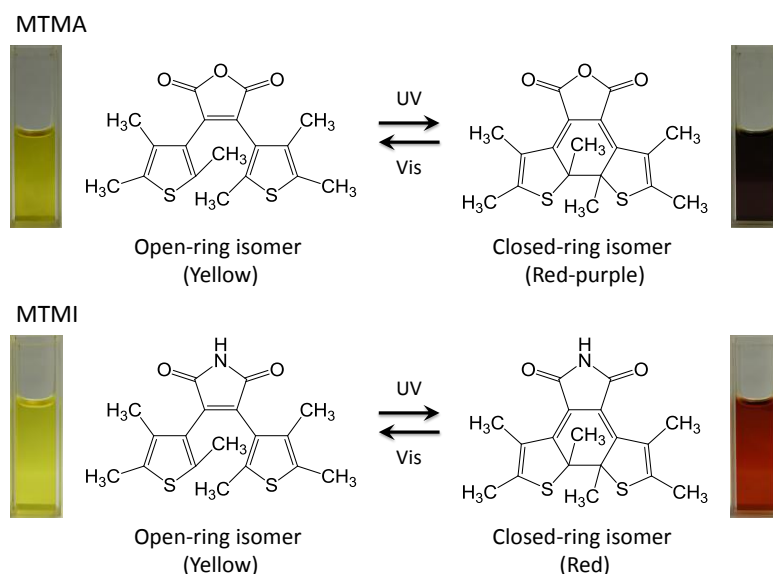


Figure 5-2. Photoisomerizations of MTMA and MTMI

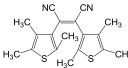

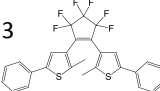
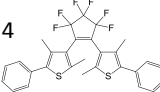
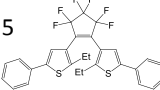
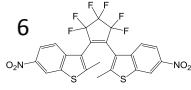
本論文では、3章、3-2-7節においてCMTEが、徐冷法を用いた再結晶の際に、溶液中で紫外光を照射し、閉環体へと異性化させることで、赤色の針状結晶が得られることを述べた。この閉環体の赤色結晶は可視光を照射しても明瞭なフォトクロミズムを示さないが、結晶が割れる、跳ねるなどの部分的に開環体への異性化を示す現象が見られた。黄色の開環体に紫外光を照射して得られる結晶は、開環体と閉環体が共存した状態の結晶となるが、この赤色の閉環体の結晶は、開環体とは共存していないことがラマンスペクトルから示された(3章 Figure3-14)。また、開環体の黄色結晶は柱状であるが、再結晶から得られた閉環体の赤色結晶は針状であり、異なる結晶構造を持つことが示唆された。3-2-7節で述べたように単結晶 X線構造解析は結晶が割れるために困難であったが、閉環体の粉末 X線回折の結果を既報[8]の開環体結晶と比較すると、同一の結晶構造との判断はできないが、回折線はほぼ一致した。既報[8]の結果を参照に、結晶中の開環体と閉環体を比較すると、分子体積(各原子の共有結合半径を用いて、単結晶 X線構造解析の結果より得られた分子構造の結合長、結合角から原子球の重なりを差し引いて算出された体積)は2%、1分子当たりのユニットセルの体積(ユニットセル体積をセル中の分子数で除した値)は5%、結晶中の空隙は10%程度、閉環体の方が小さい値が算出された。

Table 1にCMTEの結果をジアリアルエテンのうち、開環体と閉環体の結晶構造が文献に与えられているものと共に、異性化に伴う体積変化をまとめた。ジアリアルエテン結晶が光異性化をするとき、開環体の反応炭素原子間距離は0.42–0.35 nm程度から、C-C結合を形成するため、0.154 nm程度に減少するが、分子の体積変化は1–2%である。この分子

体積の変化が小さいために固相でのフォトクロミズムを示すと考えられている。さらに、1分子当たりのユニットセルの体積は置換基の種類や分子間の相互作用により異なるが1–5%程度減少し、分子周囲の空隙は3–14%減少している。

Table 1 に示したようにユニットセルの1分子あたりの体積は1–5%程度の減少を示す。これに対して Woodall らによる BFCP の静水圧効果の報告[4]では、4.45 GPa の静水圧によってユニットセルの体積は20%減少し、異性化による体積変化1–5%と比較して大きな変化を示している。しかし、反応炭素原子間距離は常圧の0.435 nm から4.45 GPa で0.424 nm までしか短縮されない。応力による効果は、分子間距離の短縮によりユニットセルを大

Table 1. Reduction of molecular volume by isomerization from OF to CF

	cell vol. per 1 mol. / Å ³		reduction rate / %	Z/Z'	
	OF	CF		OF	CF
 1	433.7	411.8	5.0		
	277.2	271.6	2.0	2/0	4/0
	156.5	140.2	10.4		
 2	439.2	435.4	0.9	2/0	4/0
	-	-	-		
	-	-	-		
 3	595.0	586.8	1.4		
	383.0	380.6	0.6	8/0	2/0
	212.0	206.2	2.7		
 4	640.9	622.8	2.8	4/0	4/0
	-	-	-		
	-	-	-		
 5	644.6	609.8	5.4	4/0	8/0
	-	-	-		
	-	-	-		
 6	558.0	530.6	4.9		
	384.2	381.3	0.7	4/0	4/0
	173.8	149.3	14.1		

1: CMTE=Cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethane[8],

2: 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene[9],

3: 1,2-Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene[10],

4: 1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene[11],

5: 1,2-Bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene[12],

6: 1,2-bis(2-methyl-6-nitrobenzo[b]thiophen-3-yl)perfluorocyclopentene[13].

大きく減少させるが、分子構造の変化は僅かである。ずれ応力による反応炭素原子間距離の短縮も静水圧と同程度と考えられるが、この僅かな分子構造の変化がずれ応力下において可視光の照射によるフォトクロミズムを誘起できる電子状態を導いたと考えられる。

5.3 吸収スペクトルとエネルギーダイアグラムによる考察

ジアリールエテンのずれ応力下の可視光による開環体から閉環体への異性化について、ジアリールエテンの理論計算による環化反応の機構とエネルギーダイアグラムから考察する。本項では、単分子の状態を取り扱う。本論文では、3章及び4章でジアリールエテン CMTE、PFCP、BFCP の3種類のジアリールエテン結晶が、ずれ応力下で可視光による開環体から閉環体への異性化を示すことを述べた。また、この現象は、ずれ応力による開環体の紫外領域の吸収帯のレッドシフトに関連することを、ずれ応力下の吸収スペクトルから明らかにした。ジアリールエテンの紫外領域の吸収には、環化反応を示す HOMO-LUMO の $\pi-\pi^*$ 遷移が含まれる。ずれ応力による紫外領域の吸収帯のレッドシフトは、異性化に必要な光の波長を長波長の可視光領域まで移動させることで、可視光による開環体から閉環体への異性化を示したものと考えられる。

本論文では、ずれ応力下の可視光領域の測定光によるフォトクロミズムと、固体状態の吸収スペクトルによる紫外領域の強い吸収のために、直接 $\pi-\pi^*$ 遷移の波長の応力によるレッドシフトを測定することは困難であった。そのため、紫外領域からの吸収の端のレッド

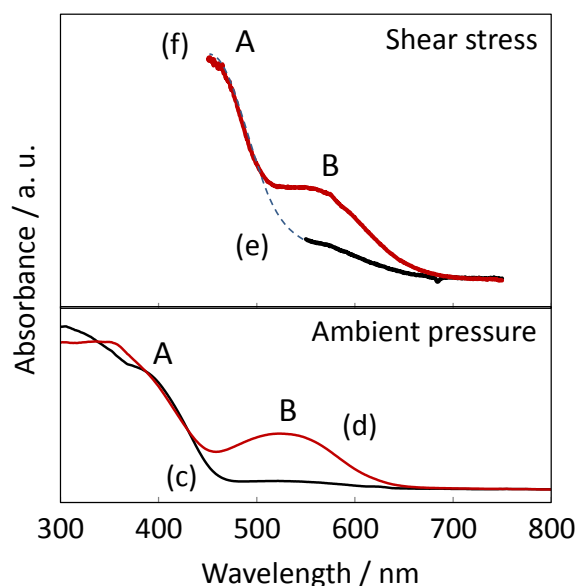


Figure 5-3. Absorption spectra of CMTE: (c) the open-ring and (d) closed-ring isomers in KBr pellet; (e) under shear stress before light irradiation, (f) the visible light-induced colored state of the open-ring isomer under shear stress.

Table 2. Red-shift of visible absorption spectra on application of shear stress.

Compounds	isomer form	Ambient pressure		Crystal / Solid phase			
		$\lambda_{\text{edge(A)}}$ / nm	$\lambda_{\text{max(B)}}$ / nm	Shear stress			
				Before color	After irradiation with visible light		
				$\lambda_{\text{edge(A)}}$ / nm	$\lambda_{\text{max(B)}}$ / nm	color	
PFCP	open	370	-	yellow	-	-	-
	closed	400	580	-	440	640	green
BFCP	open	380	-	yellow	-	-	-
	closed	380	530	-	420	550	yellow+red
CMTE	open	460	-	orange	-	-	-
	closed	460	520	-	530	560	darkred

シフトから吸収帯の移動量を求めた。Figure 5-3 に CMTE の常圧とずれ応力下の吸収スペクトル (3 章 Figure 3-8) を再度示す。ずれ応力下の開環体のスペクトル(e)は、可視光によるフォトクロミズムを避けるために、550–750 nm の範囲を示した。また、550 nm 以下の破線は常圧下の開環体から閉環体へのスペクトル変化から類推した。この破線より吸収 A の長波長側の端を求めた。PFCP、BFCP も同様にずれ応力下での吸収 A の端を求めた。Table 2 に常圧下での 3 種類のジアリールエテンの紫外領域の吸収の端と光生成した閉環体の可視領域の吸収極大 (B) と、それらのずれ応力下での波長を示す。CMTE の場合、常圧下において、460 nm の吸収 A の端がずれ応力を作用させることで 530 nm まで移動した。同様に、PFCP は 370 nm から 440 nm、BFCP では 380 nm から 420 nm までレッドシフトした。このような応力によるスペクトルのレッドシフトは有機物において一般的に観測され、分子の π 共役系が拡張されていることを示している。ジアリールエテン分子において、最も π 共役系が拡張された状態は閉環体であり、ずれ応力は閉環体へと近づくような分子構造の変化を誘起していることが示唆される。

ジアリールエテンの環化と開裂反応は、レーザー分光などの実験的手法[7,14,15]と合わせて、理論研究による反応の機構の解明や分子構造と量子収率の関係などが調べられている[16–20]。これらの研究を参考に、ジアリールエテンの環化反応について BFCP 分子を用いて説明する。

Figure 5-4 に BFCP の開環体と閉環体の構造式と、開環体の正面図(a)と上面図(b)、閉環体の正面図(c)と上面図(d)を示す。開環体は構造式の黄色で示すベンゾチオフェン環が Figure 5-4(a,b)に示すように互いのメチル基を分子中央に向けたようなアンチパラレル構造をしている。結晶中において、光異性化の際に環化反応を示す炭素間距離 (Figure 5-4(a,b)の両矢印)は 0.435 nm であり、BFCP 分子は結晶中でフォトクロミズムを示さない。一方、溶液中の BFCP は紫外光照射による環化反応を示す。この過程は、紫外光の照射で励起状

態へ遷移し、緩和過程の際にベンゾチオフェン環はパーフルオロ基との単結合が回転し、反応炭素原子が近づき、Figure 5-4(c,d)に示すような構造の閉環体へと異性化する。Figure 5-4からもわかるように、閉環体の分子構造は開環体の構造と比べて平面構造であり、分子体積も小さくなる。また、開環体分子の2つのベンゾチオフェン環の共役系はFigure 5-4の構造式に黄色の円で示すよう離れているが、閉環体へと異性化することで構造式中の赤色に示すように、生成した環を介して2つのベンゾチオフェン環の共役系が拡張されている。この結果、可視領域に吸収Bが現れ、着色する。

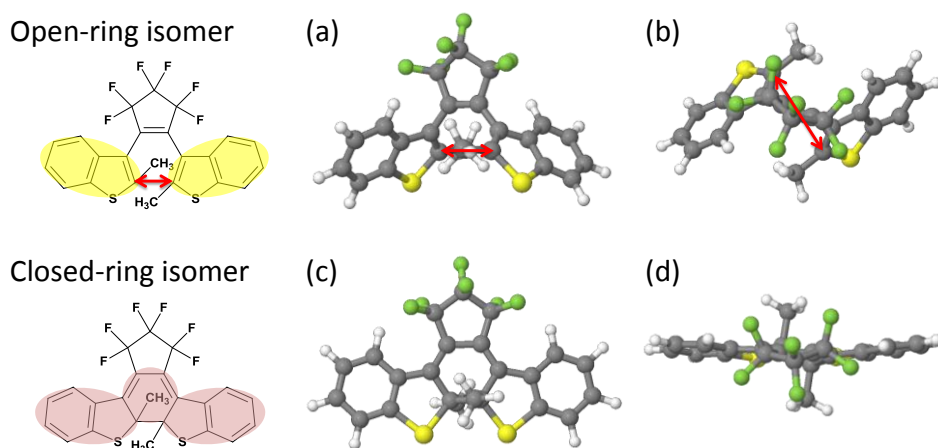


Figure 5-4. Molecular structure of BFCP: (a) front and (b) top view of open-ring isomer; (c) front and (d) top view of closed-ring isomer.

4-2-2節で述べたように、BFCPは、ずれ応力下において400 nmの可視光の照射によって赤色の閉環体へのフォトクロミズムを示す。さらに、ずれ応力下の赤色の閉環体は、より長波長の500 nmの可視光の照射によって退色し開環体へと戻った。この結果は、ずれ応力下において異なる2種類の可視光によって可逆的なフォトクロミズムが誘起されたことを示す。同様にずれ応力下のフォトクロミズムはPFCPやCMTEにおいても観察された。ずれ応力下の開環体から閉環体および閉環体から開環体の励起光の波長をTable 3にまとめた。常圧における開環体から閉環体への異性化の波長はBFCPとPFCPが350 nm、CMTEは400 nmであり、ずれ応力の作用によってBFCPとPFCPが400 nm、CMTEが500 nmに変わり、50–100 nmの長波長化した。また、閉環体から開環体への異性化を誘起する光の波長も、ずれ応力によって、BFCPとPFCPは常圧の400 nmから500 nmへ、CMTEは500 nmから600 nmへ100 nm移動した(ただし、BFCPは結晶フォトクロミズムを示さないため、溶液中の異性化波長を示す)。

Table 3. Red-shift of photoisomerization wavelength under shear stress

	Open-form to Closed-form			Closed-form to Open-form		
	ambient pressure λ_a / nm	shear stress λ_s / nm	red-shift $\lambda_s - \lambda_a / \text{nm}$	ambient pressure λ_a / nm	shear stress λ_s / nm	red-shift $\lambda_s - \lambda_a / \text{nm}$
BFCP	350*	400	50	400*	500	100
PFCP	350	400	50	400	500	100
CMTE	400	500	100	500	600	100

*photoisomerization wavelength in solution

このように BFCP、PFCP、CMTE の異性化の波長が、ずれ応力下において常圧より 50–100 nm 程度の長波長化を示したことをエネルギーダイアグラムから考察する。

ジアリールエテンの異性化の機構は、開環体から閉環体への閉環反応と、閉環体から開環体への開環反応について理論的な研究が行われており、開環反応と閉環反応について Figure 5-5 のような反応炭素原子間距離とポテンシャルエネルギーの関係を示すエネルギーダイアグラムを用いて一般に説明されている。Figure 5-5 は、開環反応をジアリールエテン骨格のみのモデル分子を用いた理論的研究[19]および、閉環反応を BFCP に関する計算結果を参照し、作成した。Figure 5-5(i) に示す開環体から閉環体異性化において、基底状態の開環体は紫外光の照射によって励起状態(2A)へと遷移し、さらにフランクコンドン状態(1B)へ遷移し、緩和過程によりふたつのアリール基が回転することにより、反応炭素原子間距離が近づき、閉環体へと異性化する。一方、Figure 5-5(ii) に示す閉環体から開環体への開裂反応においては、基底状態にある閉環体は可視光の照射によって、励起状態からフラ

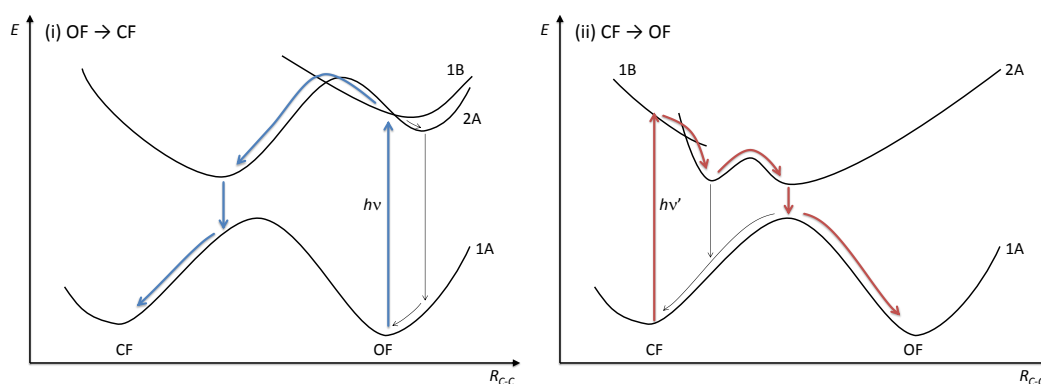


Figure 5-5. Energy diagram of photoisomerization between open-ring isomer and closed-ring isomer.

ンクコンドン状態(1B)へ移る。さらに、2A の励起状態へと遷移、最後に、異性を誘起できる遷移状態へのエネルギー障壁を超えることで開環体へ異性化する。このように、ジアリールエテンの光異性は、開環体と閉環体との間のエネルギー障壁を越えることで進行するものではなく、適切な励起状態への遷移と反応炭素原子間距離やアリール基の位置関係などの分子の構造的条件が一致したときに誘起されることが知られている。

3 種類のジアリールエテン BFCP と PFCP、CMTE の異性の波長が閉環、開環反応のいずれの方向においても、ずれ応力下が常圧より 50–100 nm の長波長化を示したことを、Figure 5-6 のジアリールエテンのエネルギーダイアグラムから説明する。

Figure 5-6 の常圧の基底状態は Figure 5-5 のエネルギーダイアグラムを参考に作成した。

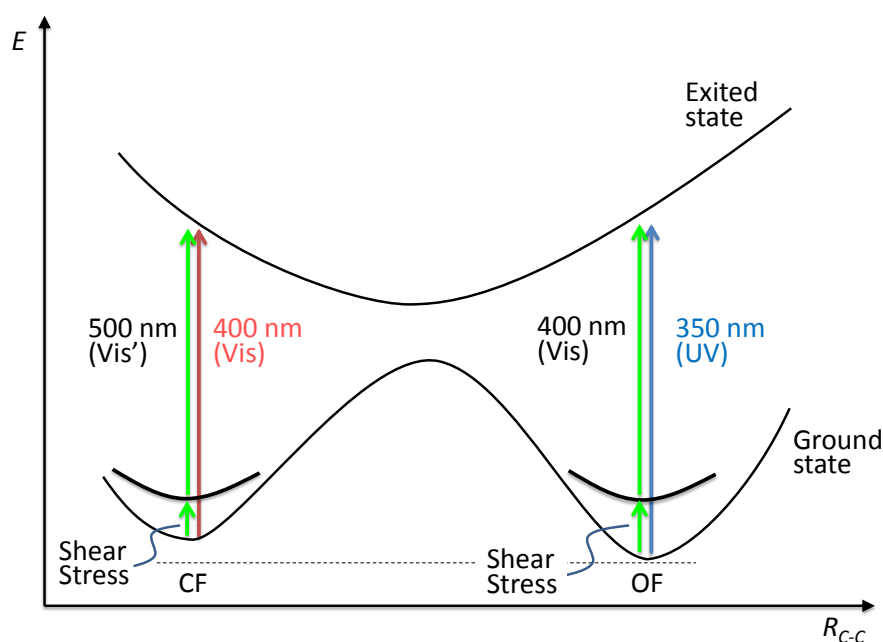


Figure 5-6. Energy diagram under shear stress on photoisomerization between open-ring isomer and closed-ring isomer.

ここで、Gaussian03[21]による BFCP、PFCP、CMTE の孤立分子系で行った開環体と閉環体の構造最適化 (B3LYP/6-31G**) の結果において、BFCP、PFCP、CMTE も基底状態はそれぞれ 10、12、5 kcal/mol 閉環体より開環体が安定であった。本論文の 3 種のジアリールエテンに関して、開環体は紫外光の照射によって閉環体となり、光生成した閉環体は可視光の照射によって開環体に戻る。この両過程は Figure 5-5 に示したように、紫外光または可視光の照射によって基底状態から励起状態へ遷移することから始まるため、Figure 5-6 では BFCP を例として、閉環体と開環体の励起状態(Excited state)の準位をそ

それぞれの基底状態(Ground state)との差が可視光(400 nm)と紫外光(350 nm)のエネルギーに相当するように描いた。

この常圧のエネルギーダイアグラムに基づいて、ずれ応力を作用させたときのエネルギー状態を考察する。これまで述べてきたように、ずれ応力による吸収帯のレッドシフトは開環体と閉環体の両方で観察されている。とくに、開環体のレッドシフトは、 π 共役系の拡張を意味し、ジアリールエテン分子においては、アリール基の回転による反応炭素原子間距離が近づき、平面性が増加するような構造変化を示すと考えられる。このような状態は、常圧の基底状態の安定な分子構造より歪んだ状態にあり、ずれ応力下の基底状態のエネルギー準位は高くなると考えられる。ただし、常圧のずれ応力下の BFCP の静水圧下の結晶構造解析[4]からユニットセルは 4.45 GPa で約 20%減少するが、反応炭素原子間距離は 0.435 nm から 0.424 nm(4.45 GPa)まで短縮するが、分子構造の変化としては僅かである。また、ずれ応力下においても閉環反応と開環反応は、異性化の励起光の波長は 50–100 nm 長波長化するが、常圧と同様に可逆的に誘起されることが確認されており、基底状態から光照射による励起状態を経て異性化する過程は大きく変化していないと考える。これらの結果を参考にして、Figure 5-6 のずれ応力下の基底状態はわずかに高くなり、励起状態のエネルギー準位は常圧とほぼ同一であると仮定した。

Figure 5-6 の青色の矢印で示すように紫外光を必要とする開環体から閉環体への異性化は、ずれ応力による構造変化により、常圧の基底状態よりエネルギーの高い状態に遷移し、緑色の矢印で示すように、よりエネルギーの低い 400 nm の可視光で誘起される。また、閉環体から開環体への異性化においても、Figure 5-6 の赤色の矢印で示すように 400 nm の励起波長がよりエネルギーの低い 500 nm の波長の光で励起されると考えられる。

5-4 フォトクロミック挙動のずれ応力依存性

本研究で見出したずれ応力下の可視光による可逆的な光異性化によるフォトクロミズムはずれ応力による励起状態への遷移を誘起する光の波長のレッドシフトに起因するものである。本節ではずれ応力の強さとフォトクロミズムの関係について考察する。

4章で述べた BFCP のずれ応力下の可視光照射の写真を Figure 5-7 に示す。いずれもずれ応力下でフォトクロミズムを誘起する 400 nm の光を照射したものである。本論文で用いた回転式高圧セルは、2章で述べたように上下の2つのアンビル間で試料を加圧(初期圧と呼ぶ)後、下アンビルを回転させることでずれ応力を発生させる。ずれ応力の定量的な印加は困難であるが、初期圧の加減によって作用するずれ応力を若干変えることが可能である。また、回転式高圧セルを用いて、粉末試料にずれ応力を作用させたとき、直径 1.5 mm のキュレット面の中心部に強く応力は作用し、外周部に向けて弱くなる。Figure 5-7(a)は回転式高圧セルで初期圧を強くかけた場合、(b)は(a)に比べて弱い初期圧のずれ応力である。(a)において、中心部の黄色の外側に薄く赤色へのフォトクロミズムが観察されているが、ず

れ応力の強い中心部は、可視光によるフォトクロミズムを示していない。次に、初期圧を弱めて実験を行うと(b)のように強く応力の作用する中央部の一部に黄色のフォトクロミズムを示さない領域がみられるが、全体に赤色へのフォトクロミズムを示した。これらの結果は、BFCP に可視光によってフォトクロミズムを誘起できるずれ応力には適切な強さの領域があり、常圧に近い弱い領域および中心部のような強い応力の作用する領域ではフォトクロミズムは観察されないことを示している。

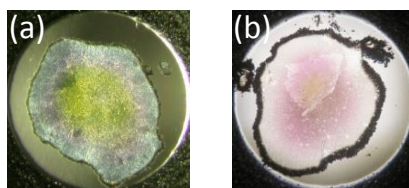


Figure 5-7. Photograph of BFCP on irradiation with 400 nm light under shear stress

Figure 5-8 に BFCP および PFCP と CMTE の閉環体にずれ応力を作用させたときのずれ応力の強さと可視光照射による色の変化をまとめた。ずれ応力の大きさは、3 段階 (Strong、Medium、Weak) で示す。ずれ応力を定量的に扱うことは困難であるが、強い初期圧を印加後のずれ応力において、Figure 5-8 模式図のように、キュレット面の中央部を S、中間を M、外周部を W と考えている。

3 種のジアリールエテンは、強いずれ応力 (S) の作用する中央部において、BFCP と PFCP は黄色、CMTE は橙色へのメカノクロミズムを示した。これは、紫外領域の吸収がレッドシフトにより可視領域まで移動したことを示している。次いで、ずれ応力の大きさの異なる領域の可視光によるフォトクロミック挙動について述べる。弱いずれ応力下 (W) において、3 種のジアリールエテンは可視光照射による色の変化は観察されない。中程度 (M) のずれ応力下においては、いずれも可視光の照射によって、それぞれ赤と緑、暗赤色へのフォトクロミズムを観察した。さらに、強いずれ応力下 (S) において、上述のように BFCP は黄色へのメカノクロミズムを示すが、可視光の照射によるフォトクロミズムは観察されなかった。これに対して、S においても、PFCP と CMTE はそれぞれ緑と暗赤色へのフォトクロミズムを示した。このように、ずれ応力に対する可視光によるフォトクロミック挙動は BFCP が他の 2 種と異なっていた。

本論文の 4 章で述べたように、BFCP は常圧において、結晶 (固相) のフォトクロミズムを示さない物質であるが、ずれ応力下では閉環体が安定に存在する。しかし、応力下の閉環体は常圧に戻ると不安定になり、自然に開環体に戻る。また、BFCP はずれ応力の強さによって、中程度のずれ応力が作用し、可視光によってフォトクロミズムを示す状態と、強いずれ応力が作用し黄色へのメカノクロミズムを示すがフォトクロミズムは観察されな

い状態が存在する。さらに、BFCPはFigure 5-7(b)に示すように、初期圧を弱めて発生させ、ずれ応力の上限を中程度とすることによって、キュレット面上の広い範囲で可視光によるフォトクロミズムを示す領域を作り出すことができた。このことはBFCPはPFCPやCMTEに比べ、可視光で誘起されるフォトクロミズムのしきい値が低いことを示唆している。

このようにBFCPはずれ応力の強さを調整することで、異なるクロミック挙動を示す状態を誘起することが可能であった。このことから、可視光でフォトクロミズムを示す領域において、より繊細なずれ応力の調節を行い、吸収帯のレッドシフトを調整することができれば、異性化を誘起する波長を調節する方法になると期待される。これは、ジアリールエテンの開環体と閉環体の異性化を、ずれ応力と光を複合的に用いて精密に制御する新たな方法となり、本論文の背景として述べた、ずれ応力による化学結合の制御の目標に対して、重要な知見を与えるものである。

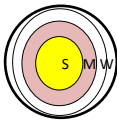
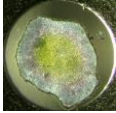
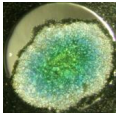
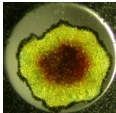
		Shear stress			
		Weak	Medium	Strong	
BFCP	Colorless	Colorless	Yellow		
	Vis↓400 nm	↓ Vis	↓ Vis		
	Colorless	Red	Yellow		
PFCP	Colorless	Colorless	Yellow		
	Vis↓400 nm	↓ Vis	↓ Vis		
	Colorless	Green	Green		
CMTE	Yellow	Yellow	Orange		
	Vis↓500 nm	↓ Vis	↓ Vis		
	Yellow	Dark red	Dark red		

Figure 5-8. Shear stress dependence of photochromism of diarylethenes.

5-5 結晶中の分子の状態に関する考察

本研究は3種のジアリールエテン CMTE、PFCP、BFCP の応力下のフォトクロミズムについて論じてきた。その結果、ずれ応力下において、波長の異なる可視光の照射によってフォトクロミズム（開環体から閉環体および閉環体から開環体の変換）を誘起できることが明らかとなった。すなわち、開環体結晶にずれ応力を作用させると紫外域の吸収帯が可視領域までレッドシフトして広がった状態になる。次に、この応力下のジアリールエテンに適切な可視光(400 nm または 500 nm)を照射すると、閉環体を生成し、可視領域に吸収($\lambda_{\max} = 550\text{--}640\text{ nm}$)が現れ、着色する。続けて、応力下の閉環体により長波長の可視光(500 および 600 nm)を照射すると、開環体に戻すことができる。この過程におけるフォトクロミズムの色、励起光の波長、応力依存性などは物質固有であり、分子構造や結晶構造の相違が反映されているが、ずれ応力下の可視光によるフォトクロミック現象の基本的な機構は CMTE、PFCP、BFCP に共通している。このことを踏まえて、これまでの議論は3試料を通じて、主に孤立の分子として扱ってきた。

3章、4章では、ずれ応力下の吸収スペクトルと比較するために、常圧の吸収スペクトルを KBr に分散させた固体試料とヘキサン溶液を用いて測定した。ジアリールエテンの開環体と閉環体はいずれも中性であり、異性化によるイオン性に変化はなく、分子体積の変化は1-2%と小さいために、KBr や溶媒分子がスペクトルに与える影響は小さい。また、溶媒の極性に依存するソルバトクロミズムも見られない。そのため、3章と4章の吸収スペクトル (Figure 3-7、4-9、4-11) のように溶液、常圧 (KBr 分散)、ずれ応力下の開環体・閉環体のスペクトルを比べると、分子間距離に応じたレッドシフトが見られることから、分子間に相互作用が働いているが、可視領域のスペクトルの形状に大きな相違は見られない。常圧において、分子は孤立に近い状態にあると考える。

次に、応力下の状態について考察する。常圧から静水圧を加えていくと、BFCP 開環体の静水圧下における単結晶 X 線構造解析[4]で示されるように、4.45 GPa の圧力によってユニットセル体積は20%減少し、反応炭素原子間距離は0.435 nm から0.424 nm まで近づくことが報告されている。さらに高い圧力(5.38 GPa)を印加すると、ユニットセル体積は減少を続けるが、反応炭素原子間距離は0.438 nm に広がり、さらに加圧すると再び短縮され、9 GPa で0.429 nm となる。この不連続な変化は BFCP が圧力による相転移を示したためと説明される。すなわち、圧力が印加されると芳香族性の高いベンゾチオフェン環が分子間で相互作用し、重なりが大きくなるように結晶内で分子が移動することに対応している。このように、強い応力下では、分子間の相互作用が強まることがある。前節(5-4節)で述べた BFCP が強いずれ応力により生じる黄色の状態は、可視光照射によるフォトクロミズムを示さない。この状態は、ずれ応力によって静水圧と同様に構造相転移を誘起した可能性がある。

本論文のずれ応力を用いた研究対象は結晶であり、分子間相互作用、結晶内での分子配

列を考慮する必要がある。芳香族性の高いアリール基やアルキル鎖などの分子間の相互作用を強めるような置換基を導入し、分子間の相互作用を調節するジアリールエテンを研究対象とし、さらに、ずれ応力実験を定量的に扱うことで、静水圧とともに応力の強さを制御することで可視光によるフォトクロミズムを誘起する条件が明らかになることが期待される。

References

- [1] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Commun.*, **2002**, 2804.
- [2] K. Uchida, Y. Nakamura, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 1311.
- [3] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8715.
- [4] C. H. Woodall, S. K. Brayshaw, S. Schiffers, D. R. Allan, S. Parsons, R. Valiente, P. R. Raithby, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 2119.
- [5] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 803.
- [6] M. Irie and K. Sayo, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 7671.
- [7] a) H. Miyasaka, S. Araki, A. Tabata, T. Nobuto, N. Mataga, M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 230, 249, b) H. Miyasaka, T. Nobuto, M. Murakami, A. Itaya, N. Tamai, M. Irie, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 8096.
- [8] F. G. Erko, J. Berthet, A. Patra, R. Guillot, K. Nakatani, R. Metivier, and S. Delbaere, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7809.
- [9] S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2380.
- [10] M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4871.
- [11] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science*, **2001**, *291*, 1769.
- [12] S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12135.
- [13] S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8450.
- [14] H. Miyasaka, T. Nobuto, A. Itaya, N. Tamai, M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *269*, 281.
- [15] J. Em, A. T. Bens, H. D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi, *Chem. Phys.*, **1999**, *246*, 115.
- [16] P. R. Hania, R. Telesca, L. N. Lucas, A. Pugzlys, J. van Esch, B. L. Feringa, J. G. Snijders, K. Duppen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8498.
- [17] D. Guillaumont, T. Kobayashi, K. Kanda, H. Miyasaka, K. Uchida, S. Kobatake, K. Shibata, S. Nakamura, M. Irie, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7222.
- [18] M. Boggio-Pasqua, M. Ravaglia, M. J. Bearpark, M. Garavelli, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11139.
- [19] Y. Asano, A. Murakami, T. Kobayashi, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yabushita, M. Irie, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12112.
- [20] S. Nakamura, T. Kobayashi, A. Takata, K. Uchida, Y. Asano, A. Murakami, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yokojima, S. Kobatake, M. Irie, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 821.

- [21] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

6 章 結論

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。著者の所属する研究室では、有機物を主な研究対象としたずれ応力を用いた実験を行ってきた。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開環体から閉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による結合の生成と切断による異性化を示すジアリールエテン結晶を研究対象とした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 種類のジアリールエテン 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、応力下のフォトクロミック挙動の観察と分光測定から、ジアリー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。

3 種類のジアリールエテン、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)、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) の開環体は常圧下の紫外光の照射によって、黄色から赤色 (CMTE)、無色から青色 (PFCP)、無色から赤色 (BFCP) へのフォトクロミズムを示す。CMTE と PFCP は溶液及び結晶中で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。これら 3 種のジアリールエテンの開環体にずれ応力を作用させると、紫外光を照射してもフォトクロミズムは示さないが、可視光の照射で CMTE は黄色から暗赤色、PFCP は無色から緑色、BFCP は無色から赤色へのフォトクロミズムを示す。さらに、可視光によるフォトクロミズムはそれぞれ特定の波長で誘起され、CMTE は 500 nm、PFCP と BFCP は 400–450 nm の波長の光を必要とした。加えて、より長波長の可視光の照射、CMTE は 600 nm、PFCP と BFCP は 500 nm の波長の光によって可逆的に戻ることが観察された。

この可視光によるフォトクロミズムを調べるために、ずれ応力下の吸収スペクトルの測定を作製した顕微分光システムを用いて行った。ずれ応力を作用させると、常圧下で紫外領域に存在する吸収帯の可視領域へのレッドシフトを示し、続く可視光の照射で可視領域に吸収を生じた。この紫外領域の吸収帯には、光異性化を誘起する HOMO-LUMO の π - π^* 遷移の吸収を含んでおり、ずれ応力下では、可視光 (CMTE は 500 nm、PFCP と BFCP は 400–450 nm) を吸収し、閉環体への異性化を誘起し、ずれ応力下において可視領域に閉環体に特有の吸収を生じたと考えられる。

ずれ応力効果との比較のために行った静水圧実験では、CMTEは2 GPa以上の圧力で橙色、PFCPとBFCPは5–6 GPa以上の圧力で黄色へのメカノクロミズムを示した。しかし、静水圧下の可視光の照射ではフォトクロミズムは観察されなかった。ずれ応力では、同程度の応力を作用させても明瞭な色の変化は示さないが、可視光の照射で閉環体へのフォトクロミズムを誘起した。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、異方的なずれ応力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。

本論文で明らかになったずれ応力下のジアリールエテンの可視光によるフォトクロミズムについて、ジアリールエテンのフォトクロミズムと分子構造、吸収スペクトルの変化とエネルギーダイアグラムから考察した。とくに、固相でフォトクロミズムを示さないBFCPにおいて、ずれ応力が閉環反応を示す炭素間距離を短縮することで、固相でのフォトクロミズムを示したと考える。吸収スペクトルから観察された紫外領域の吸収帯のレッドシフトでは、移動した吸収帯にHOMO-LUMOの $\pi\pi^*$ 遷移が存在し、この遷移がずれ応力によって可視領域までレッドシフトすることで可視光による閉環体への異性を誘起したと考えられる。

本論文は、ずれ応力と光を複合的に扱うことで初めて見出されたジアリールエテンの新しい現象について論じた。ボールミルや乳鉢を用いた異方的な応力による固相合成などを行うメカノケミストリーは、応力を作用させた後の状態は観察できるが、応力下の状態を保持することはできないため、応力効果の機構を解明するには適さない。本論文で利用した回転式高圧セルは、応力によって誘起された状態を分光測定などで調べることが可能であるため、応力効果のメカニズムの解明に有用である。とくに、3章で述べたCMTEは応力下のラマンスペクトルにおいて、ずれ応力の印加によって新たなバンド(E)が現れたが、このバンドは、可視光によってフォトクロミズムを示すことのできる開環体の分子種に起因するものと考えられた。この状態はずれ応力の作用した高圧セル内で安定に存在しており、この分子構造の詳細を明らかにできれば、ずれ応力と可視光による光異性の機構を解明できるものと期待される。ずれ応力下の状態を分光学的に調べるとともに、同様のバンドを観測できる静水圧下の単結晶X線構造解析を行うことで間接的にはあるが、ずれ応力下の分子構造の知見を得ることが期待される。

3種類のジアリールエテンが、ずれ応力と可視光による異性を誘起することを見出しているが、この現象を示さないジアリールエテンも確認された。ジアリールエテンは置換基による分子構造の制御によってフォトクロミック特性を顕著に変えることが可能な物質である。本論文で見出した可視光によるフォトクロミズムが、ジアリールエテン類において共通の現象であるかどうかを確かめるために、他のジアリールエテン、とくにパーフルオロ基を持ち、反応炭素原子間距離の異なるジアリールエテンを対象に実験を行うことで、可視光によるフォトクロミズムを示すための構造的条件を明らかにすることが可能であると考える。

本論文では、応力下のフォトクロミック挙動として観察される現象から、ずれ応力と静水圧の分子に対する作用には相違があることを述べたが、その具体的な相違を明らかにすることはできなかった。力学的解析などによる、有機分子の集合体に対する等方的な静水圧と異方的なずれ応力の違いを明らかにすることが課題である。このためには、定量的な実験が困難であるずれ応力の発生装置の改良が必要である。とくに、5章でも述べたように、ずれ応力の大きさは初期圧の強さに依存しており、初期圧の印加を精密に行うために、ガス圧による制御法を導入するなどの装置の改良と、応力の強さを数値化する方法の工夫が挙げられる。

本論文が対象としたジアリールエテンは、研究開始当初に目的としたずれ応力のみによる可逆的な異性化を誘起することはできなかったが、応力と光を組み合わせる方法を着想する発端となった。一方、フォトクロミック分子であるスピロピランがメカノクロミズムを示すことも報告されており、応力と光、熱などの、複数の外部刺激を組み合わせることによって新しい現象が誘起される可能性がある。とくに有機物に対する異方的な応力下の状態観察を行った例は少なく、ずれ応力を熱、電場、磁場などと組み合わせることで、興味深い現象が誘起される可能性がある。

以上のように、解決すべき課題、研究の発展に期待されることはある。しかし、本論文で論じてきたように、ジアリールエテンのフォトクロミズムを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も開環・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た方法によって見出すことができた新規な現象である。このずれ応力と光を複合的に用いる方法はジアリールエテン類のフォトクロミズムだけでなく、多くのフォトクロミック分子にも適用できる、新たな制御法となるものと期待される。さらに、化学結合の生成と切断を制御する方法に発展することを期待している。

本論文を構成する論文

- [1] Red-Shifted Photochromism of Diarylethenes Induced by Shear Stress, Takeshi Inoue, Makoto Inokuchi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol.89 No.6 p.671–680 2016
- [2] Shear Stress- and Visible Light-induced Photochromism on Diarylethene, Takeshi Inoue, Makoto Inokuchi, *Chemistry Letters* Vol.44 No7 p.911–913 2015

国際学会における発表

- [1] Takeshi Inoue, Yusuke Funasako, Makoto Inokuchi, “Red-Shifted Photochromism of Diarylethenes Induced by Shear Stress” 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena 2016年10月（ポスター発表）

国内学会における発表

- [1] 井上 健、井口 眞、薬師 久弥、城谷 一民 「ジアリールエテン CMTE のフォトクロミズムに対するずれ応力効果」 第6回分子科学討論会 2012年9月（ポスター発表）
- [2] 井上 健、井口 眞、薬師 久弥、城谷 一民 「ジアリールエテンのフォトクロミズムに対する応力効果」 日本化学会西日本大会 2012年11月（口頭発表）
- [3] 井上 健、井口 眞、薬師 久弥、城谷 一民 「ジアリールエテンの光・応力誘起クロミズム」 日本化学会第93春季年会 2013年3月（口頭発表）
- [4] 井上 健、井口 眞、薬師 久弥、城谷 一民 「ずれ応力と光によるジアリールエテン PFCP のクロミズム」 第7回分子科学討論会 2013年9月（ポスター発表）
- [5] 井上 健、井口 眞 「ずれ応力下でのジアリールエテンのクロミック挙動」 第51回九州化学関連支部合同大会 2014年7月（ポスター発表）
- [6] 井上 健、舟浴 佑典、井口 眞 「ジアリールエテン CMTE のフォトクロミズムに対する応力効果」 日本化学会第95春季年会 2015年3月（口頭発表）
- [7] 井上 健、舟浴 佑典、井口 眞 「ジアリールエテンのずれ応力と可視光によるフォトクロミズム」 第9回分子科学討論会 2015年9月（口頭発表）
- [8] 井上 健、舟浴 佑典、井口 眞 「ジアリールエテンのフォトクロミズムに対するずれ応力効果」 日本化学会第96春季年会 2016年3月（口頭発表）
- [9] 井上 健、舟浴 佑典、井口 眞 「ずれ応力によるジアリールエテン結晶の可視光誘起フォトクロミズム」 第10回分子科学討論会 2016年9月（口頭発表）

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始熱心なご指導、ご鞭撻を頂いた山陽小野田市立山口東京理科大学工学部の井口眞 教授に心より感謝申し上げます。また、助教の舟浴佑典 博士には、単結晶 X 線構造解析ならびに、研究全般において、ご協力、ご助言いただいたことを深くお礼申し上げます。

学位論文審査において、山陽小野田市立山口東京理科大学阿武宏明 教授、石川敏弘 教授、白石幸英 教授、橋本慎二 教授、愛媛大学内藤俊雄 教授には、深い議論とご助言を頂き、本論文をより良い形にすることができたこと、心よりお礼申し上げます。

ずれ応力下のラマンスペクトルの測定には分子科学研究所の薬師久弥教授（現名誉教授）の研究室の顕微ラマン分光器を利用しました。また、同研究室の売市幹大博士には、ラマン分光測定、X 線構造解析についてご指導、ご助言いただきました。深く感謝いたします。

ずれ応力の発生装置である回転式高圧セルは、本論文において、なくてはならない非常に重要な装置であり、この高圧セルを開発された、兵庫県立大学川村春樹名誉教授、室蘭工業大学城谷一民名誉教授に心より感謝申し上げます。

平成 29 年 2 月 28 日

井上 健