

ジアリールエテン単結晶のフォトメカニカル機能

入 江 正 浩*

Photomechanical Effect of Diarylethene Single Crystals

Masahiro IRIE

Although in biological systems molecular-scale shape changes of proteins are successfully linked to macro-scale motion of muscles, man-made molecular devices fail to link the shape changes of molecules to large scale motion of materials. Here we report that molecular crystals based on photochromic diarylethene chromophores with the size of 3~4 μm exhibit rapid and reversible macroscopic shape changes by alternate irradiation with ultraviolet and visible light. The crystals can move objects, making them promising materials for possible light-driven actuator applications.

1. はじめに

これまでに多くの分子機械あるいは分子モーターと称する分子あるいは超分子が合成され、分子レベルにおいてメカニカルな動きをしたと報告されてきているが、それらの多くは溶液中において NMR などの手段により確認されたのみで、実際にマクロなレベルにおいて真の力の発生を検出した例はない¹⁾。唯一の力を出ししようとした試みは、J. F. Stoddart らによるロタキサンを用いた「Artificial molecular muscles」であるが、その変形は AFM 光学系でようやく検出できる程度であり、マクロレベルの力の発生とは言いがたい²⁾。生物においては、アクチン-ミオシン分子の変形が、実際の筋肉の動きとして取り出されているが、人工分子系においてそのことは実現していない。分子レベルの動きとマクロレベルの動きとを結びつける仕組みは、いまだ不明のままである。光エネルギーを直接力学エネルギーに変換する試み(フォトメカニカル機能)も同様であり、分子レベルでの光誘起幾何構造変化を直接マクロレベルでの材料の動きに結びつけた真のフォトメカニカル機能はいまだ実現していない。本報告では、光照射による分子の幾何構造変化をマクロなレベルでの材料の動きへ結びつける一つの試みを述べる^{3)~5)}。この試みによりこれまで有機合成分子材料が持ちえなかったマクロレベルにおいて光で動くという特異な機能を実現することができた。

分子結晶は、分子が密に組織化された自己集積体の一形態ととらえることができる。分子の幾何構造、またその電子構造を反映して、さまざまな形態の分子結晶が得

られている。自由体積の大きい高分子フィルム系と異なり、この密な集積体においては、構成分子の幾何構造がわずかでも変化すれば、バルクの形状も変化すると期待される³⁾。結晶バルクの形状を光変化させるには、①結晶全体が均一に光反応すること、②光反応した分子が相分離しないこと、③反応がランダムに起こることが要求される。そのためには、サイズの小さい結晶が望ましい。10~100 μm サイズの種々のジアリールエテン分子単結晶を作製して、その光応答挙動を顕微鏡下において観察した(図1)。1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (1) 単結晶では、紫外光照射前の無色正方形の結晶が、紫外光照射により青く着色し、それとともに菱形に変形することが認められた⁴⁾。この青色の菱形結晶は、可視光を照射すると元の無色の正方形結晶にもどった。1,2-bis(5-ethyl-2-phenyl-4-thiazolyl)perfluorocyclopentene (2) 単結晶は、紫外光照射により赤色に着色する。この単結晶も(1)と同様に、紫外光照射により正方形から菱形に変形することが認められた。

ジアリールエテン(1)はアリール部位にチオフェン環を、ジアリールエテン(2)はチアゾール環を持ち、その電子状態は全く異なることから、光閉環したときの色変化は異なり、前者は青色に後者は赤色に着色した。それにもかかわらず、両者は同様の光誘起変形挙動を示した。両者に共通の光誘起変形の原因を明らかにするために、X線構造回折により両者の結晶構造を解析した。その結果を、図2に示す。両者は、類似の分子パッキングをしている。この結果は、光誘起変形は、電子状態ではなく分子配列に依存して起きていることを明確に示している。

これまで光誘起変形が認められたのは、いずれもマイクロメートルスケールの微細晶であり、ミリメートルサ

2009年2月4日受理

*豊田理化学研究所フェロー
(立教大学理学部化学科)

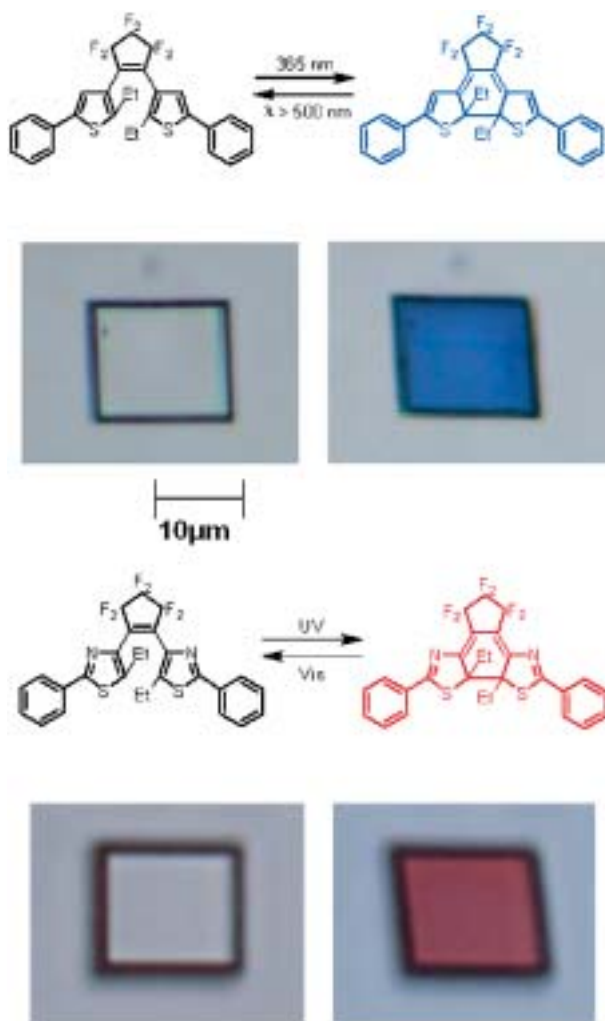


図 1. ジアリールエテン (1) および (2) の光誘起変形.

イズの結晶では光誘起変形は認められていない。それは、サイズが大きくなると均一な光照射が困難になり、表面の結晶剥離が起こり結晶全体の変形を誘起することが出来なくなるためである。大きなサイズでの光誘起変形を実現するためには、結晶がより強固であることが求められる。結晶内での分子間力を大きくする目的で、図 3 に示す co-crystal を作製し、その光誘起変形を検討した。ペルフルオロベンゼンとベンゼンとは相互作用することが知られている。同様に、ペルフルオロナフタレンとナフタレンとにおいても、相互作用が期待される。実際、ペルフルオロナフタレンとナフチル基をもつジアリールエテンとは、溶液からの再結晶により 2:1 の co-crystal を生成することが認められた。X 線構造解析から、この co-crystal ではジアリールエテンのナフチル基とペルフルオロナフタレンとが、交互にスタックしていることが確認されている。図 3 に示すように、溶液からの再結晶により 3~4 mm サイズの結晶が得られ、それらが紫外光と可視光の交互照射により可逆に光誘起屈曲することが認められた。

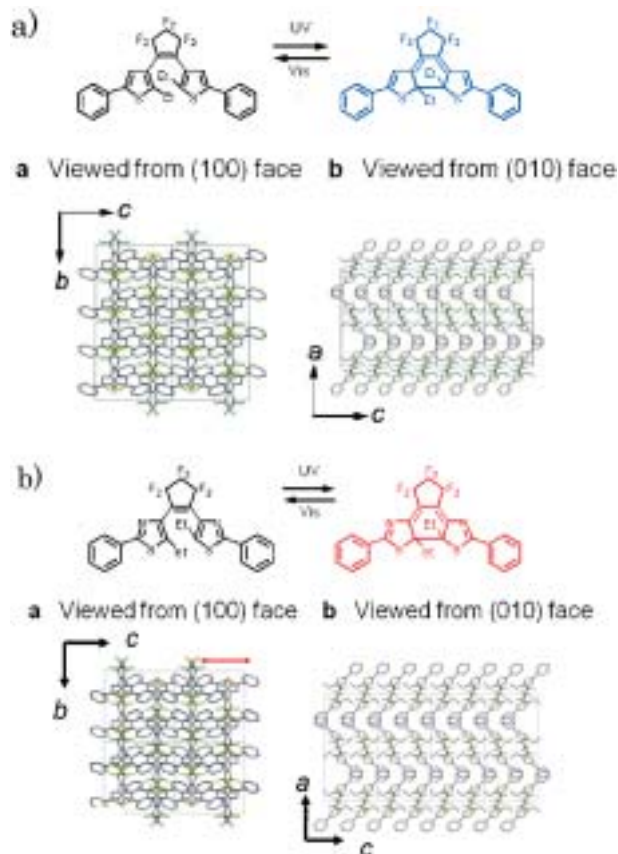


図 2. ジアリールエテン (1) および (2) の結晶構造

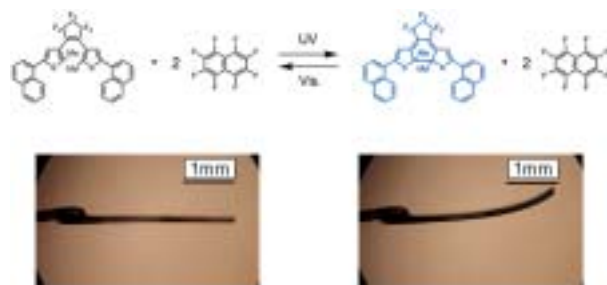


図 3. ミリメートルサイズの光誘起変形.

紫外光の照射により、光源から遠ざかる方向に屈曲し、可視光により元の真直ぐな形にもどる。この屈曲の機構を明らかにする目的で、結晶外形と分子のパッキングとの相関を調べた。その結果を図 4 に示す。

紫外光の照射により屈曲するということは、b 軸が伸長することを意味する。実際、X 線構造解析によっても、b 軸が紫外光照射により伸長することが確認された。b 軸は結晶を構成するジアリールエテン分子の高さ方向に対応しており、ジアリールエテン分子は紫外光による閉環反応により高さが高くなることを反映していると考えられる。図 5 に、分子軌道計算から求めた閉環反応に伴う分子の幾何構造変化を示す。確かに、分子の高さが閉環に伴い長くなっている。これが、b 軸の伸長を誘起したと考えられる。

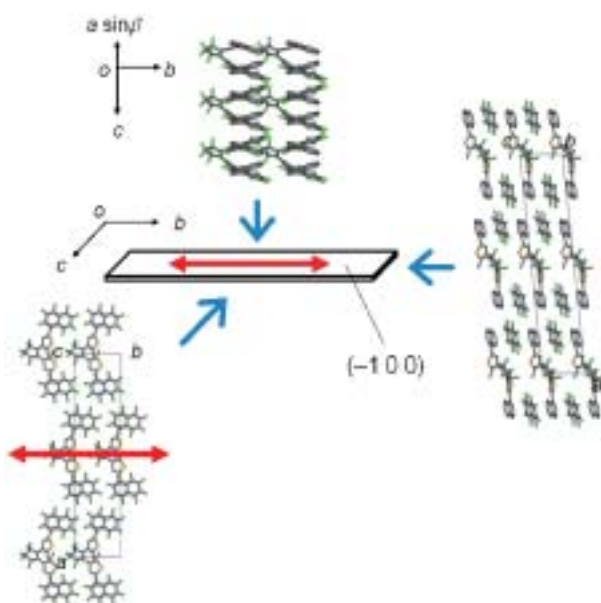


図 4. 結晶外形と分子のパッキングとの相関

分子レベルでのジアルールエテンの幾何構造変化が、直接に結晶の変形を誘起したことになる。光照射された面において伸長が誘起されたため、バイメタルと同様の原理で屈曲したと考えられる。この結晶は、単に光誘起変形するだけでなく、ものを持ち上げることができる。自重の 30 倍ものビーズを持ち上げることができた。この発生応力は、生体筋肉の 100 倍以上にもなる。

これらの実験により、自己集積体の一形態である分子

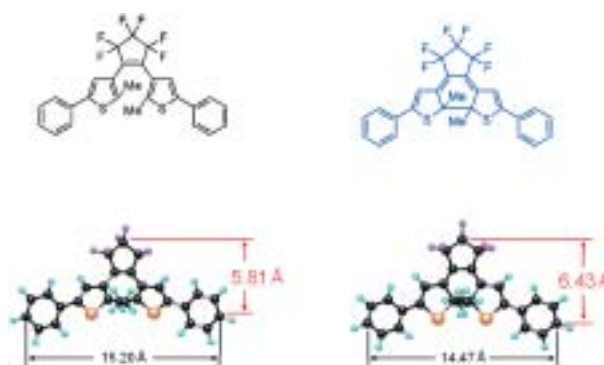


図 5. 分子幾何構造の光誘起変化.

単結晶を用いれば、分子の幾何構造変化をマクロなレベルでの形状変化につなげることが可能であり、真の力の発生を達成することが出来た⁵⁾。

文 献

- 1) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 72.
- 2) Y. Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 9745.
- 3) M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science*, **291** (2001) 1769.
- 4) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*, **446** (2007) 778.
- 5) M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **81** (2008) 917.