

Graduate School of Advanced Science and Engineering  
Waseda University

# 博士論文概要

## Doctoral Thesis Synopsis

### 論文題目

Thesis Theme

Optical Activity and Optical Anisotropy  
in Chiral Photomechanical Crystals  
Using Generalized High-Accuracy  
Universal Polarimeter

キラルフोटメカニカル結晶の Generalized  
High-Accuracy Universal Polarimeter  
による光学活性と光学的異方性

申請者  
(Applicant Name)

Akifumi	TAKANABE
高鍋	彰文

Department of Advanced Science and Engineering,  
Research on Life Science and Medical Bioscience

December 2016

有機化合物のフォトクロミズムを利用して，分子のミクロな構造変化をマクロな構造体の動きに変えるフォトメカニカル機能は，現在最もホットな研究分野の一つである．このフォトメカニカル機能は，学術的に意義深いだけでなく，光駆動型カテーテルなど各方面への応用も期待される．ジアリールエテンをはじめ，アントラセン，アゾベンゼン，フリルフルギド，サリチリデンアニリンなどの単結晶が光によって屈曲することが報告されてきた．これらの報告はアキラル結晶のみであったが，最近，ジアリールエテンやアゾベンゼンのキラル結晶が，光照射によって左巻き・右巻きにねじれることが報告された．また，サリチリデンフェニルエチルアミンのキラル結晶とラセミ体のアキラル結晶とではメカニカル特性に違いがあることが明らかになった．このように，キラリティーの導入はフォトメカニカル機能に多様性をもたらすことがわかってきている．

キラル結晶には結晶構造が実像と鏡像の関係にある 2 種類の結晶が存在し，それらは反対の符号を持つキラル光学的性質（円複屈折，CB（または旋光性，ORP）と円二色性，CD）を示すため，光照射前後のキラル光学的性質の変化は重要な知見となる．CB は溶液中では容易に測定できるが，結晶状態では CB よりも 100-1000 倍ほど大きい直線複屈折(LB)に覆われ，結晶の CB の正確な測定は不可能であった．小林らは，LB と CB を正確に同時測定できる原理式に基づいた光学装置 High Accuracy Universal Polarimeter (HAUP) を開発し，その後改良を加えてきた．さらに，朝日らは LB と CB のみならず，結晶の直線二色性(LD)と CD も同時測定できる装置 Generalized-HAUP (G-HAUP) を開発した．

本研究では，フォトメカニカル結晶の LB, LD, CB 及び CD を紫外光照射前，紫外光照射下において G-HAUP を用いて測定し，上記光学的性質と結晶構造の関係について考察した．また，HAUP 測定の問題点である測定時間の改善も達成し，光学活性と光学的異方性の HAUP による測定はフォトメカニカル結晶の研究に有用であることを示した．

本論文は 5 章により構成される．

第 1 章は，本論文の序論であり，本研究の背景と目的を示す．

第 2 章は，キラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶の構造とフォトメカニカル挙動に関する研究について述べる．キラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶は可逆的なフォトメカニカル挙動を示すフォトメカニカル結晶である．紫外光照射下での単結晶構造解析では，生成されたトランスケト体を解析することができなかった．これは，光定常状態においてもトランスケト体が十分に光異性化されておらず，トランスケト体由来の回折点として観測できなかったためであると考えられる．上記の結果を受け，DFT-D 計算を用いた結晶構造解析を試みた．DFT-D 計算で得られた結晶構造は，エノール体では X 線回折で単結晶構造解析されたデータと比較して，ほぼ同じ構造であった．トランスケト体では，エノール体と比較して a, b 軸の長さが縮み，c 軸が伸びるということがわかった．

これは、紫外光照射前と比べて、前述の紫外光照射下での単結晶構造解析で得られたエノール体の格子定数が変化した傾向と同様の傾向であった。従って DFT-D 計算で得られた結晶構造は正しいと考えられる。育成したキラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶を注意深く観察し、左右性のある成長をした単結晶の存在を確認した。(00-1)面を前面として、S エナンチオマーのエノール体では左側が鋭角に、R エナンチオマーのエノール体では右側が鋭角になるように成長することが X 線回折で確認された。この晶癖を持つ S エナンチオマーのエノール体結晶のフォトメカニカル挙動を観測した結果、紫外光を(00-1)面に照射した場合は右巻きに、(001)面照射では左巻きに捻れる挙動が新規に観測された。上記で得られた光異性化前後の結晶構造を比較してフォトメカニカル挙動のメカニズムを考えた。(00-1)面の分子配置比較から、紫外光を照射された面では対角線方向に縮むことが考えられた。紫外光が照射されていない面側では構造はほとんど変化しないと考えられる。従って、結晶は光源の方向に右巻きにねじれながら屈曲したと考えられる。また、(001)面に紫外光を照射した場合、(00-1)面照射とは異なり、もう一方の対角線方向に縮み、結晶は光源の方向に左巻きにねじれながら屈曲したと考えられる。

第3章は、キラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶の光学活性と光学的異方性に関する研究について述べる。昇華法を用いて、表面が平滑で薄い結晶の育成に成功した。透過光学系である HAUP 法を用いた測定をする上で、測定光を試料面へ直交に入射させるため、また、紫外光照射による結晶の変形を防ぐため、シリコングリースを用いて試料をピンホール上に固定した。HAUP 測定によって、(001)面における紫外光照射前及び紫外光照射下の LB, LD, CB, CD を同時測定に成功した。CB, CD が  $10^{-4}$  のオーダーで、LB, LD の  $10^{-2}$  のオーダーに対してオーダーが 2 も小さかった。紫外光照射前の CB 及び CD スペクトルでは、S, R エナンチオマー結晶間で鏡像関係を示した。一方、LB 及び LD スペクトルは、光学的異方性であるため S, R エナンチオマー結晶間で差がない結果が得られた。LD スペクトルでは、330nm でイミン部の  $\pi-\pi^*$  遷移由来の負のピークが観測された。CD スペクトルでは、330nm で S エナンチオマー結晶が負の、R エナンチオマー結晶が正のコットン効果を示すことが観測された。LB スペクトルでは、330nm での負の LD ピーク前後で異常分散を示すことが観測された。CB スペクトルも 330nm の CD ピーク前後で異常分散を示し、330nm では 0 を通ることが確認された。これらの異常分散から、Kramers-Kronig の関係が LB と LD の間、CB と CD の間でそれぞれ成立していることがわかった。紫外光照射下の LD スペクトルでは、460nm に光異性化で 10%程度生成されたトランスケット体由来の負のピークが新たに観測された。CD スペクトルにおいても、460nm で S エナンチオマー結晶が負の、R エナンチオマー結晶が正のコットン効果を示すことが観測された。LB スペクトルでは、460nm の負の LD ピーク前後でわずかに異

常分散を示すことが観測された。CB スペクトルも 460nm の CD ピーク前後でわずかに異常分散を示すことが確認された。紫外光照射前と同様、紫外光照射下の光定常状態でも Kramers-Kronig の関係が LB と LD の間、CB と CD の間でそれぞれ成立していることがわかった。DFT 計算で得られたエノール体、トランスケト体それぞれの  $\pi-\pi^*$  遷移由来の双極子モーメントの方向は、(001)面においてほぼ a 軸に平行であることがわかった。a 軸に垂直な偏光吸収スペクトルと a 軸に平行な偏光吸収スペクトルの差として算出した LD スペクトルは HAUP の結果とほぼ一致した。632.8nm における LB の絶対値は 0.02 であり、HAUP の先行研究例と比較して小さいことがわかった。サリチリデンフェニルエチルアミン結晶には、共結晶やアミノ酸結晶にあるイオンブリッジや水素結合等強い分子間相互作用がないために LB が小さいと考えられる。632.8nm における ORP の絶対値は  $-5.2\text{deg/mm}$  であり、HAUP の先行研究例と比較して小さいことがわかった。HAUP の理論によると、ORP は LB に比例していることから、前述の LB が小さかったことが ORP の小ささに寄与したと考えられる。結晶の ORP とヘキサン溶液での ORP とでは、符号関係が反転することがわかった。同様に結晶の CD とヘキサン溶液での CD とでも、符号関係が反転することがわかった。DFT-D 計算で得た CD スペクトルは、溶液の CD を再現し、結晶の CD と符号関係が反転することがわかった。結晶は(001)面に垂直な方向成分を測定しているため、3 方向成分の平均である溶液とは異なる結果となったと考えられる。結晶の g 値は溶液及び計算の g 値と比較して、約 10 倍大きいことがわかった。結晶中にある分子内及び分子間の相互作用が g 値を増幅させたと考えられる。紫外光照射による HAUP 測定によって、試料の厚さが約 10% 程度減少することがわかった。これは、測定中(3 日間)の紫外光照射によって照射面温度が上昇し、緩やかに昇華したことが原因だと考えられる。

第 4 章は、HAUP 測定の高速度に関する研究について述べる。現在の HAUP 装置は、最初に連続光をモノクロメーターにより分光して波長ごとに 1 点 1 点測定しているが、本研究では、入射光を白色光とし、出射光を CCD 分光器により分光することにより、各波長に対する強度を一回の測定で完了する方式(CCD-HAUP)へと改造した。標準試料のフッ化マグネシウム結晶、水晶を用いて、波長 400-680nm で測定し、G-HAUP と同等の測定精度が得られることを確認した。紫外光照射前におけるキラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶を測定した結果、HAUP 装置と同じ結果が得られ、測定時間が 24 時間から 1.5 時間に短縮することに成功した。さらに、紫外光照射下、紫外光照射後と連続で測定し、紫外光照射前と比較した結果、紫外光照射前後での LD, LB, CB, CD の絶対値がほとんど変化しなかったことを確認した。従って、測定時間の短い CCD-HAUP を用いることで紫外光照射による試料厚減少の影響をなくすことに成功した。第 5 章は、本論文の総括であり、本論文で得られた結論をまとめる。

## 早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名 高鍋 彰文 印

(2017年 2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文 ○	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>Akifumi Takanabe</u>, Hideko Koshima, and Toru Asahi, “Fast-type High-Accuracy Universal Polarimeter Using Charge-coupled Device Spectrometer”, <i>AIP Advances</i>, in press, DOI: 10.1063/1.4977440 (2017)</li> <li>2. <u>Akifumi Takanabe</u>, Takuro Katsufuji, Motoo Shiro, Hideko Koshima, and Toru Asahi, “Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition of Chiral Salicylidenephenylethylamine”, <i>Crystals</i>, <b>7</b>, 7 (2017)</li> <li>3. <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Tadashi Mori, Hideko Koshima, and Toru Asahi, “Optical Activity and Optical Anisotropy in Photomechanical Crystals of Chiral Salicylidenephenylethylamines”, <i>Journal of the American Chemical Society</i>, <b>138</b>, 15066–15077 (2016)</li> <li>4. <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Atsuo Taniguchi, Hisashi Yamanaka, and Toru Asahi, “Quantitative analysis with advanced compensated polarized light microscopy on wavelength dependence of linear birefringence of single crystals causing arthritis”, <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i>, <b>47</b>, 285402 (2014)</li> </ol>
講演	<p>(国際, ポスター)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Hideko Koshima and Toru Asahi, “LIGHT-DRIVEN TWISTING MOTION OF SALICYLIDENEPHENYLETHYLAMINE SINGLE CRYSTALS”, The XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Osaka City Central Public Hall, April 2016</li> <li>2. <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Tadashi Mori, Toru Asahi and Hideko Koshima, “High-accuracy Universal Polarimeter Study of Salicylidenephenylethylamine Crystal with Photomechanical Function”, The 22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, Niigata, July 2015</li> <li>3. <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Motoo Shiro, Hideko Koshima and Toru Asahi, “Chiroptical properties of photomechanical and anisotropic crystals of salicylidenephenylethylamine”, 13th Symposium on Chemical Approaches to Chirality, Tokyo University of Science, November 2014</li> <li>4. <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Shiro Motoo, Hideko Koshima, and Toru Asahi, “OPTICAL PROPERTIES OF CHIRAL SALICYLIDENEPHENYLETHYLAMINE CRYSTALS WITH PHOTOMECHANICAL FUNCTION”, The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Palais des Congrès in Bordeaux, July 2014</li> <li>5. <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Masafumi Matsudomi, Hideko Koshima and Toru Asahi, “Optical properties of salicylideneaniline microcrystals with photomechanical functions”, International Workshop on Green Energy Conversion, Nagano, September 2013</li> </ol>

## 早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>(国内, 口頭)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>高鍋彰文</u>, 小島秀子, 朝日透, “キラル分光装置(HAUP)の迅速化”, 第 25 回有機結晶シンポジウム, 京都大学, 2016 年 9 月</li> <li>2. <u>高鍋彰文</u>, 田中真人, 上本紘平, 植草秀裕, 城始勇, 小島秀子, 朝日透, “光屈曲性サリチリデンフェニルエチルアミン結晶のキラル光学的性質”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学, 2015 年 3 月</li> <li>3. <u>高鍋彰文</u>, 田中真人, 上本紘平, 植草秀裕, 城始勇, 小島秀子, 朝日透, “光屈曲性サリチリデンフェニルエチルアミン結晶のキラル光学的性質”, 新学術領域「高次複合光応答」第 2 回公開シンポジウム, 大阪, 2015 年 1 月</li> <li>4. <u>高鍋彰文</u>, 田中真人, 城始勇, 小島秀子, 朝日透, “キラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶の光屈曲とキラル光学的性質”, 2014 年光化学討論会, 北海道大学, 2014 年 10 月</li> <li>5. <u>高鍋彰文</u>, 田中真人, 朝日透, “炎症誘発結晶の直線複屈折の定量測定: 尿酸一ナトリウム一水和物”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月</li> </ol>
講演	<p>(国内, ポスター)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>高鍋彰文</u>, 田中真人, 上本紘平, 植草秀裕, 森直, 朝日透, 小島秀子, “フォトメカニカル機能をもつキラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶の光学的性質”, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2016 年 3 月</li> <li>2. <u>Akifumi Takanabe</u>, Motoo Shiro, Hiroaki Ikeda, Takuro Katsufuji, Hideko Koshima, and Toru Asahi, "Thermodynamic phase transition through crystal-to-crystal process of photochromic chiral salicylidenephenylethylamines", 2015 年光化学討論会, 大阪府立大学, 2015 年 9 月</li> <li>3. <u>高鍋彰文</u>, 田中真人, 松富正文, 小島秀子, 朝日透, “フォトメカニカル機能をもつキラルなサリチリデンアニリン結晶の光学的性質”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山大学, 2014 年 3 月</li> <li>4. <u>高鍋彰文</u>, 田中真人, 松富正文, 小島秀子, 朝日透, “サリチリデンアニリン微結晶の光学的性質とメカニカル機能の関係”, 2013 年光化学討論会, 愛媛大学, 2013 年 9 月</li> <li>5. <u>高鍋彰文</u>, 石川和彦, 鈴木俊哉, 田中真人, 朝日透, “結晶誘発性炎症の物理化学的性質: 尿酸一ナトリウム一水和物”, 第 59 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月</li> </ol>

## 早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他	<p>(特許)</p> <p>1. Yoshinori Iketaki, Hideko Koshima, Toru Asahi, <u>Akifumi Takanabe</u>, and Takuya Taniguchi, "OPTICAL DRIVING DEVICE", WO2016/135775 (2016)</p>
その他	<p>(受賞)</p> <p>1. Best Poster Award, <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Motoo Shiro, Hideko Koshima and Toru Asahi, "Chiroptical properties of photomechanical and anisotropic crystals of salicylidenephenylethylamine", 13th Symposium on Chemical Approaches to Chirality, Tokyo University of Science, November 2014</p> <p>2. Poster Award, <u>Akifumi Takanabe</u>, Masahito Tanaka, Masafumi Matsudomi, Hideko Koshima and Toru Asahi, "Optical properties of salicylideneaniline microcrystals with photomechanical functions", International Workshop on Green Energy Conversion, Nagano, September 2013</p>