

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05475

研究課題名(和文) 光誘起プロトン・電子移動に基づく高度光応答性分子集合体の開発

研究課題名(英文) Development of Advanced Photoresponsive Molecular Systems Based on Photo-Induced Proton-Electron Transfer

研究代表者

平尾 泰一 (HIRAO, Yasukazu)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：50506392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は光誘起電子移動、プロトン移動、構造異性化を組み合わせることによって、多段階連鎖光反応系の開発を目指した。新たに設計したアンスラノール骨格とアクリジン骨格を直接結合した分子を研究期間内に合成し、光誘起電子移動の発現を確認した。ただし電子移動後のアクリジン骨格が高すぎる還元力をもつこと、それによって溶媒分子との副反応が優先することが判明した。また、当初設定した多段階反応の一部である大きな構造変化を伴う異性化については単独で実現することができた。特に、一方の異性体のみがもつ双性イオン構造に由来した分極によって、溶媒極性に応答して分子構造が大きく変化する新たな機能を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：This research was aiming to realize a new photo-responsive system by combining a photo-induced electron transfer, proton transfer, and conformational change. A newly designed compound consisting of anthranol and acridine was synthesized and its photo-induced-electron transfer was confirmed. However, it was revealed that the reducing ability of the acridine unit after electron transfer was so high that side reactions with solvent molecules prevailed. In addition, an isomerization with a large structural change, which is a part of the initially targeted multistep reaction, was achieved. In particular, a new function in which the molecular structure responds to solvent polarity was realized by the difference in the zwitterionic character of the two isomers.

研究分野：構造有機化学

キーワード：光反応 構造異性化 電子移動 構造・機能材料 プロトン共役電子移動 フォトクロミズム ソルバトクロミズム 水素結合

1. 研究開始当初の背景

現在、光を利用したエネルギー変換・物質変換に向けた材料開発研究が国内外問わず大きな展開をみせている。高機能化、高効率化を追求した研究が進む中で数多くの乗り越えなければならない課題が挙げられるが、特に以下の二点について注目している。一点目は従来の光反応では実現できない高度な機能発現の創出することである。例えばフォトクロミック分子としてよく知られるジアリールエテンは光照射を入力とした開環、閉環反応によって光スイッチを実現し、色の変化を出力とした機能化が行われている。現在、機能の高度化を目指した光反応前後の安定性向上、光変換効率の向上、そして色変化以外の出力の多様性をもたせることを目的とした研究が進められている。そして二点目として、分子集合体を対象とした複合的な光応答系の創出が重要課題として挙げられる。現在、溶液状態に比べて固体状態における光反応の効率には難がある。そこで光照射による分子集合体の集団的な構造・状態変化、つまり協同的な光応答が実現可能な新たな仕組みの開発が求められている。

2. 研究の目的

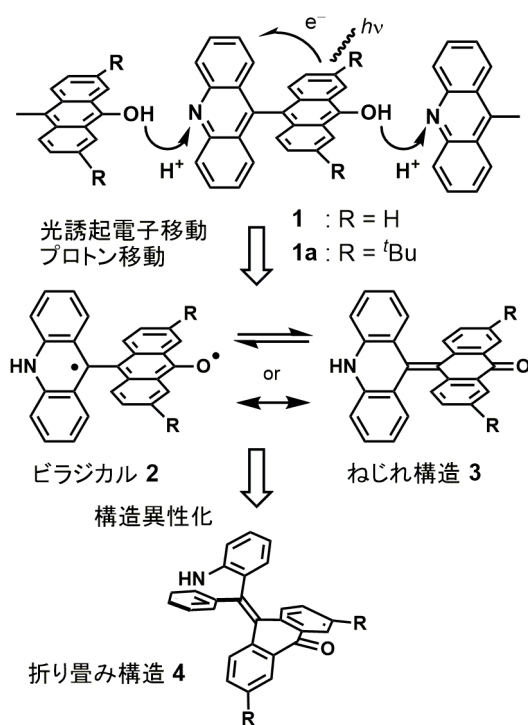
上述のような研究背景とその中で浮かび上がる課題を解決するにあたり、本研究では光合成や電子伝達系等の生体内の電子移動反応に特徴的なプロトン共役電子移動(PCET)と多段階連鎖反応にヒントを得て、それらを光応答材料の開発へと活用した。PCETは通常のプロトン移動や電子移動反応と比べて、それらが共役することで反応前後の電荷の偏りが発生せず、活性化障壁が大きく低下すること知られている。また生成系が電荷をもたないため、通常電荷分離状態に比べて安定化して長寿命化することが期待できる。これを利用することで逆反応を阻害することが可能になるはずである。また多段階反応は光反応の不可逆性を高めることが可能となる。本研究では光誘起による電子移動、プロトン移動、構造変化を連鎖的に発現させることを目的として、それが実現可能な分子を開発することに挑戦した。また、この内のプロトン移動を隣接分子間で発現させることで、1光子による1分子の状態変化をプロトン移動によって隣接分子へと伝搬させることを目標としている。これによって集合体としての協同的な状態変化が可能となるはずである。

3. 研究の方法

プロトン・電子ドナーとしてアンスラノール骨格、プロトン・電子アクセプターとしてアクリジン骨格を用い、両者の9位同士を直接繋いだ直交構造体**1**を新たに設計した。この分子は二つの骨格が直交した構造をもつことが予想され、それぞれの骨格由来の分子軌道は混ざり合わないと考えられる。その

ため、HOMO軌道はアンスラノール部位、LUMO軌道はアクリジン部位に主に分布することになる。アンスラノール部位を選択励起した場合、光励起状態では電子アクセプターであるアクリジン部位へと分子内電子移動が生じる。また希薄溶液条件下では、この電荷移動に対応した光吸収帯が長波長側に観測されることが予想される。電子移動後、アンスラノール骨格はカチオンラジカル、アクリジンはアニオンラジカルとなるため、それぞれの骨格の酸性度、塩基性が基底状態と比べて飛躍的に高くなることが予想され、隣接分子とのプロトン交換が発生して、中性ビラジカル**2**へと変換される可能性がある。この過程は前段階の光電子移動と共役した場合、PCET反応となるため効率が向上するはずである。この中性ビラジカルは二つの不対電子が容易に結びつくため、ねじれた二重結合をもつ閉殻電子構造体**3**へと変化を受けることが予想されるが、さらにこのねじれを解消するために折り畳み構造体**4**へと構造異性化することが予想される。以上のように本研究で設計した分子は光照射を刺激として、分子内電子移動、分子間プロトン移動、構造異性化の連鎖反応が生じる可能性がある。これは従来の単段階反応のフォトクロミック分子とは異なり、大きな構造変化を反映した逆反応の阻害、熱不可逆性の向上、環境光安定性の向上に繋がる。またビラジカルの発現などスピン状態変化としての出力を利用した機能化が実現できる可能性がある。

一方、分子集合状態として単結晶を想定した時、分子**1**はアンスラノール部位のプロトンドナー性とアクリジン部位のプロトンア



Scheme 1. 計画した多段階連鎖光反応

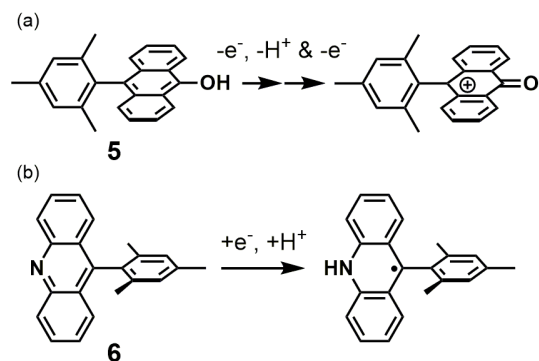
クセプター性によって分子間水素結合が連鎖した一次元鎖のネットワーク構造を形成することが期待できる。この時、上記の多段階光反応中の分子間プロトン移動が水素結合によって効率よく進行することが予想される。また隣接分子とのプロトン移動によって、1光子1分子の状態変化が隣接分子へと伝搬し、これまで困難と思われた集合体としての協同的状态変化が達成できる可能性が存在する。

本研究では初めに化合物**1**の合成とその結晶化による分子集合体の構築を実施した。分子**1**の構造およびその集積構造は単結晶X線構造解析から明らかにした。基礎物性としての分子**1**の電子状態については各種分光測定、電気化学的測定から調査した。その際、参照化合物となる各種誘導体についても別途合成した。主目的となる光反応については、分光器を用いた吸光・発光スペクトル測定、および外部光源を用いたバッチ反応を検討した。また、目的としたScheme 1の連鎖反応のみならず、各段階についてもそれぞれ参照化合物を合成して調査した。特に大きな構造変化を伴うねじれ構造体**3**から折り畳み構造体**4**への異性化反応については注力した。

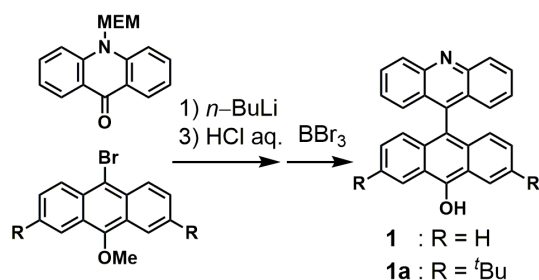
4. 研究成果

アンスラノール骨格とアクリジン骨格を直接繋いだ新規分子**1**の合成に先立ち、プロトン・電子ドナーとしてのアンスラノール、プロトン・電子アクセプターとしてのアクリジン、それぞれの有用性について参照化合物**5**及び**6**を合成して電気化学的測定から調査した。アンスラノール骨格のみを有する化合物**5**を塩化メチレン溶液中において電気化学的に酸化した際、酸化に連動したプロトンの脱離を観測した (Scheme 2a)。同様にアクリジン骨格のみを有する化合物**6**の還元においても、還元電位が溶液のpHに依存する現象が観測され、電子の受け取りとプロトンの受け取りが連動することが明らかとなった (Scheme 2b)。それぞれの基本骨格の有用性が確認できたため、化合物**1**の合成をScheme 3に従い実施した。プロモメトキシアントラセンとアクリドンをカップリング反応させた後、メチル基を脱保護することによって目的化合物を収率良く得ることができた。またクロロベンゼン溶液から再結晶したところ良好な単結晶を得ることができた。単結晶X線構造解析からはアンスラノール骨格とアクリジン骨格がほぼ直交していること、さらに分子間で水素結合することで数珠繋ぎになった一次元鎖を形成していることがわかった。

合成した分子**1**の溶液状態における光物性について検討した。ただし分子**1**の溶解度は非常に悪く、高濃度溶液条件での光反応および光物性測定は不可能であったため、溶解性の向上を狙ったアルキル鎖の導入をアンスラノール骨格側に施した。*t*-Bu基置換体**1a**



Scheme 2. 部分骨格の酸化還元挙動



Scheme 3. 目的化合物**1**の合成スキーム

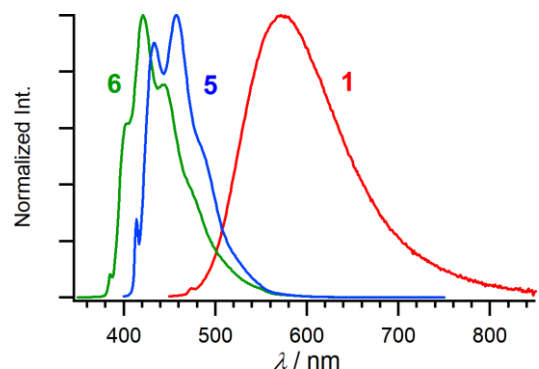


Figure 1. 化合物**1**および参照化合物**5**, **6**の蛍光スペクトル

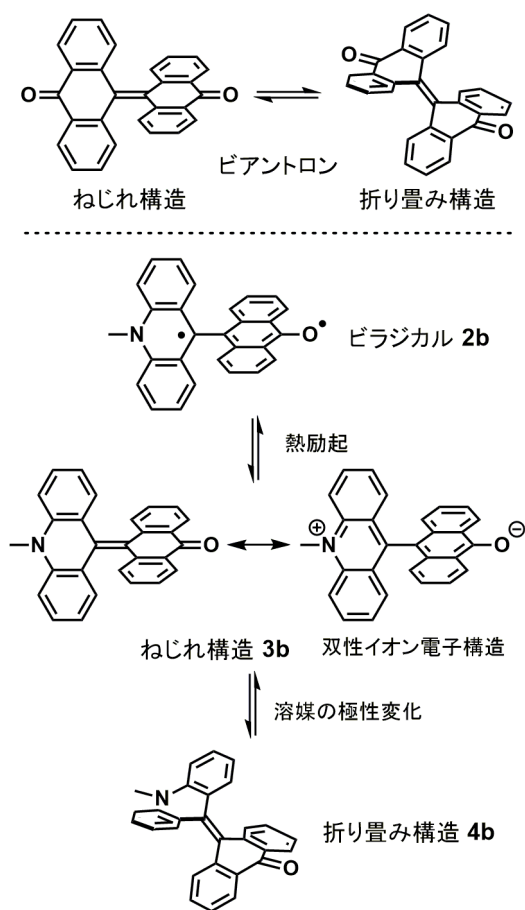
は無置換体とほぼ同様の方法で得ることができた。無置換体**1**の塩化メチレン溶液中の紫外可視吸光スペクトルは参照化合物**5**と**6**のスペクトルの重ね合わせとほぼ一致したことから基底状態において骨格間の相互作用はないことが示唆された。これはX線構造解析から得られた直交構造とも矛盾しない結果である。しかしながら蛍光スペクトル測定においてその発光極大波長は二つの参照化合物のそれらと比べて100 nm以上レッドシフトしたものであった。また参照化合物で顕著であった振動構造が消失したブロードなスペクトルであった。これは励起状態においてアンスラノールとアクリジン骨格間に電子移動が生じ、その結果として生成した電荷分離状態 (CT) から蛍光を発しているためと解釈することができる。つまり励起状態に

において確かに分子内電子移動が生じていることが確認できたことになる。ただしメチル基によってアンストラノール骨格を保護した誘導体からも同様の吸収帯が長波長部に観測されることから、本測定からは分子 **1** の CT 状態よりも進んだ段階の光反応は捉えられていないことになる。

次に光照射による多段階光反応を検討した。アルキル鎖導入によって溶解度が3倍向上した **1a** を用いて、脱気した塩化メチレン、トルエン、アセトニトリル溶液に対してキセノンランプ (500 W) または高圧水銀ランプ (400 W) によって光照射実験を実施した。生成物を精密質量分析によって分析したところ、いずれの場合も溶媒分子が基質と付加反応を起こしたことが明らかな位置に強いピークが観測された。これは電荷分離状態においてアクリジン骨格に発現するアニオンラジカルの還元力が強すぎるために生じたと考えられる。そして隣接分子とのプロトン移動反応よりも溶媒分子との反応が優先してしまったことが予想される。実際、酸素が存在する条件下ではアクリジン骨格側のアニオンラジカルは速やかに酸化され、アンストラノール骨格側のカチオンラジカルから脱プロトンしたアンシロキシルラジカルのみが残った生成物が収率良く得られている。今後、本研究を推進するうえで、光照射時のアクリジン骨格に由来する還元力を抑えるためにアクリジン骨格に対して電子吸引基の導入が必要になる。そこで現在はトリフルオロメチル基の導入を実施している。

以上の研究成果は分子 **1** を出発物質とした多段階連鎖光反応の可能性について検討した結果であるが、現在のところ研究開始当初の目的を完全には達成できていない。しかしながら研究期間の後半において、当初設定した多段階反応のうち、最終段階に当たる構造異性化反応に関して、興味深い成果を得ることができたので以下に報告する。

研究目標として設定した Scheme 1 において電子移動とプロトン移動後に生成することを予想した化合物 **3** は分子内にねじれた二重結合を有するため立体的な不安定要因を抱えている。こうした立体的に込みあったアルケン化合物は Bistricyclic Aromatic Enes (BAE) と呼ばれ古くから研究が行われている。BAE の代表的な化合物として挙げられるビアントロンはアントロン骨格二つを二重結合によって直接繋いだ構造をしており、中央の二重構造がねじれた構造体とアントラセン環が折れ曲がることでこの捻じれ解消した折り畳み構造体の二種の構造異性体が存在し、両者の間に平衡が存在する (Scheme 4)。ただし無置換のビアントロンではこのうちねじれ構造体が相対的に不安定であるため単離することが不可能であり、基底状態では折り畳み構造で存在することがこれまでの研究から明らかになっている。そのため、ねじれ構造をもつビアントロンの電子状態に



Scheme 4. ビアントロンの構造異性化反応、および非対称構造をもつ新規ビアントロン誘導体が示す新たな外場応答型構造異性化反応

については不明な点が多い。本研究で設定した化合物 **3** から **4** の構造異性化はビアントロンに類似したものになることが予想される。そこで Scheme 1 のこの段階のみを取り出して調査を行った。その際、単純化のためにプロトン移動が関与しない *N*-メチル体 **3b** および **4b** を研究対象とした。特に非対称構造にしたことによる異性化反応の平衡への影響と、開殻電子構造をもつビラジカル **2b** の可能性も含めたねじれ構造体の電子状態について明らかにすることに注力した。

新規ビアントロン誘導体は既知化合物から全6段階で合成を達成した (全収率 29%)。得られた化合物を結晶化して X 線構造解析を行ったところビアントロンの結晶と同様の折り畳み構造 **4b** を採っていた。ところが溶液状態においてビアントロンには見られない溶媒の極性に依存したスペクトル変化が観測された (Figure 2)。塩化メチレン、アセトニトリル、DMSO と溶媒の極性が上がるにしたがい、折り畳み構造の HOMO-LUMO 遷移に対応した 445 nm の吸収が減衰し、代わって近赤外領域の 1100 nm にピークをもつ吸収帯が徐々に現れた。この新たな吸収帯は量子化学計算からねじれ構造の HOMO-LUMO

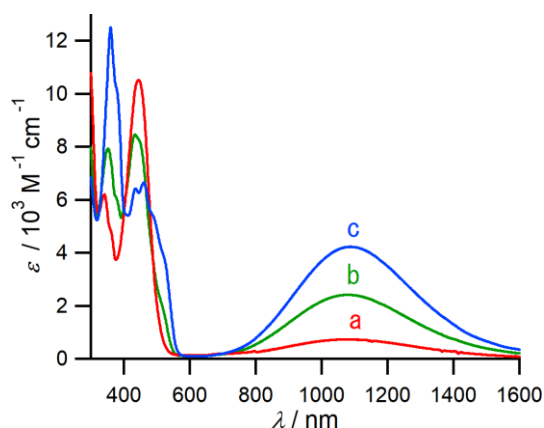


Figure 2. (a) 塩化メチレン、(b) アセトニトリル、(c) DMSO 溶液中の吸光スペクトル

遷移に帰属することができた。この極性溶媒中における構造異性化反応の平衡移動は、ねじれ構造が折り畳み構造と比べてより分極していることを示唆するものである。つまりアントロンとアクリドンを組み合わせた非対称構造によって **3b** の電子状態に双性イオン電子構造の寄与が生まれ、ピアントロンにはないねじれ構造の極性溶媒中での安定化が発現したことが考えられる。電気化学測定からも溶媒効果は観測され、塩化メチレン中では折り畳み構造に由来した還元波と還元によって構造異性化したねじれ構造をもつジアニオンの再酸化波が観測された。一方で DMSO 中ではねじれ構造に由来する還元波とその再酸化波のみが観測された。また、ねじれ構造の還元電位からも双性イオン電子構造の寄与を確認することができた。以上のことから Scheme 4 に示したようにねじれ構造 **3b** の電子状態は中性と双性イオンの二つの電子構造の共鳴式で表すことができ、溶媒の極性に応じて折り畳み構造 **4b** へ構造異性化することが明らかとなった。

最後に極性溶媒として重 DMF に溶解させた試料を用いて温度可変 NMR 測定を実施した。折り畳み構造とねじれ構造のそれぞれに由来するピークの強度比に温度依存性が観測されたことから、van't Hoff の式を用いて DMF 中の構造異性化反応の熱力学的パラメータを決定することができた。また注目すべき結果として、観測されたピークのうちねじれ構造に起因するものは室温において常磁性緩和による線幅の幅広化を受けていた。これらのピークは低温になるに従い先鋭化したことから、熱励起による常磁性種の発生が示唆された。これまでに報告された BAE における同様の NMR シグナルの幅広化を参考にした場合、この常磁性種は二つの骨格を繋ぐ二重結合が切れて直交構造となったピラジカル種 **2b** に帰属することができる。実際、量子化学計算 (cam-b3lyp/6-31g**) からピラジカル種 **2b** のエネルギー準位は、ねじれ構造 **3b** に比べてわずか 1 kcal/mol 上に位置することが予想できている。

これらの結果を総合すると、本研究で見出したねじれ構造をもつ新たなピアントロン誘導体 **3b** は、双性イオン電子構造の寄与によって中央の二重結合性が低下したことで、立体的な歪みが緩和されて安定化し、それに付随して折り畳み構造との構造異性化に外場応答性を獲得することができたと解釈することができる。また二重結合性の低下によって結合周りの回転の自由度が高まることで、結合解離した直交構造ピラジカル種が生成しやすくなったことが考えられる。

以上、三年間の研究期間にアンスラノール (アントロン) 骨格とアクリジン (アクリドン) 骨格を直接繋いだ数種の新規化合物を合成することに成功し、それらの物性を調査し、さらに機能性についても探求した。互いに電子ドナー、アクセプターの関係になる両骨格の組み合わせによって、基底状態に双性イオン電子構造の寄与を与えることができるほか、光誘起による分子内電子移動が発現することも明らかにすることができた。またこれらの電子物性を反映した分子構造の溶媒極性に依存した動的挙動や蛍光波長の異常な長波長シフトという新たな機能物性を得ることができた。両骨格が持つもう一つの特徴といえるプロトンドナー、アクセプターとしての性質を電子移動や構造異性化に組み合わせた複合的なシステムの構築は現在のところ道半ばではあるが、今後はこれまでの知見を活かして、新たな分子修飾を実施して実現することを目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件、すべて査読あり)

- ① Yasukazu Hirao, Nobuhiro Nagamachi, Katsuma Hosoi, Takashi Kubo, Polarity-Dependent Isomerization of an Unsymmetrical Overcrowded Ethylene Promoted by Zwitterionic Contribution in the Twisted Isomer, *Chemistry-An Asian Journal*, **2018**, *13*, 510-514.
DOI:10.1002/asia.201701805
- ② Yasukazu Hirao, Akihito Konishi, Takashi Kubo, Anthroxyl-based biradical: toward the construction of highly stable multi-spin systems, *Org. Chem. Front.*, **2017**, *4*, 828-833.
DOI:10.1039/C7QO00130D

[学会発表] (計 11 件)

- ① 長町伸宏, 平尾泰一, π 電子供与基によって安定化した Twisted 型ピアントロンの物性解明, 日本化学会 第 98 春季年会, 2018.
- ② 長町伸宏, 平尾泰一, 対称ピアントロン誘導体 MeAA の溶媒応答およびその電子状態の解明, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ

- 2017, 2017.
- ③ 長町伸宏, 平尾泰一, Solvent-dependent isomerization and absorption characteristics of the asymmetric bianthrone derivative, 光化学討論会, 2017.
 - ④ Nobuhiro Nagamachi, Yasukazu Hirao, Stabilization of Twisted-Bianthrone Derivatives and Elucidation of the Electronic State, 17th International Symposium on Novel Aromatics (ISNA 2017), 2017.
 - ⑤ 長町伸宏, 平尾泰一, アクリジン・アンスラノールカップリング体を用いた光誘起複合反応系の構築, 日本化学会 第 97 春季年会, 2017.
 - ⑥ 長町伸宏, 平尾泰一, 光誘起プロトン共役電子移動を介したアクリジン・アンスラノール結合体における構造異性化, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016.
 - ⑦ 長町伸宏, 平尾泰一, アクリジン・アンスラノールカップリング体における光誘起複合反応, 第 10 回分子科学討論会, 2016.
 - ⑧ Nobuhiro Nagamachi, Yasukazu Hirao, Conformational change of Acridine-Anthranol Coupled Molecule Based on Photo-Induced Proton and Electron Transfer, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016), 2016.
 - ⑨ 長町伸宏, 平尾泰一, アクリジン・アンスラノールカップリング体における光誘起プロトン電子移動に基づく構造異性化, 日本化学会 第 96 春季年会, 2016.
 - ⑩ Yasukazu Hirao, Nobuhiro Nagamachi, Photochemical and Electrochemical Properties of Anthranol-Acridine Dyad, Pacificchem 2015, 2015.
 - ⑪ 平尾泰一, プロトン共役電子移動に基づく機能発現を指向した分子性材料の開発, 九重分子科学セミナー2015, 2015 (招待講演) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平尾 泰一 (HIRAO Yasukazu)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号 : 50506392