

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13976

研究課題名(和文) 極小な軸不斉キラル光分子スイッチの創製と機能

研究課題名(英文) Creation and function of extremely small photoswitch having axial chirality

研究代表者

生方 俊 (Ubukata, Takashi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00344028

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：軸不斉のピナフチル骨格にエテニル基を導入したヘキサトリエン構造をもつ新規キラル光スイッチ分子群を設計・合成した。これらの化合物は、ヘキサトリエンとシクロヘキサジエンの間で熱可逆なフォトクロミズムを示した。紫外光による閉環反応、その後の熱による開環反応では、ヘキサトリエン構造の元のらせんが維持されるのに対して、可視光照射による開環反応では、らせんが反転したヘキサトリエン構造がある割合で生成した。光反応と熱反応では異なるキラル選択性を示すことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have designed and synthesized a series of novel chiral photoswitch having a hexatriene structure in which an ethenyl group is introduced into the axially asymmetric binaphthyl skeleton. These compounds showed thermally reversible photochromism between hexatriene and cyclohexadiene. The original helix of the hexatriene structure was maintained in the process of ring-closing reaction by ultraviolet light and subsequent ring-opening reaction by heat, while helix-inverted hexatriene was generated at a certain ratio in ring-opening reaction by visible light. Different chiral selectivity was admitted between the photoreaction and thermal reaction.

研究分野：光機能化学

キーワード：フォトクロミズム 電子環状反応 軸不斉

1. 研究開始当初の背景

光照射により分子の構造を変え、別の波長の光照射もしくは熱によって元の構造に可逆的に戻る分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、世界中の研究者の注目を集めている。その中でも特にジアリールエテンを代表とした光照射前後の両異性体の構造が熱的に安定である分子は、光スイッチ分子としての応用が期待されている。例えば、この光スイッチ分子にキラリティを組み込んだキラリ光スイッチをネマチック液晶に添加すると、光によりピッチの制御が可能なコレステリック液晶となり、そのピッチに依存した円偏光の選択反射より、フルカラー表示素子、セキュリティペーパー、コレステリックレーザなどへの応用が期待される。多くの研究者から種々のキラリ光スイッチが開発される中、Liらは、ジアリールエテン構造の両アリール基の末端にピナフチル部位を接続した光スイッチを開発し、これより作製したコレステリック液晶のピッチは光により大きく制御されることを報告した¹⁾。しかし、この分子の分子量は大きく、この分子を用いてコレステリック液晶のピッチを制御する機能を発揮させる場合、液晶中に多量に添加する必要がある。これは元々の液晶材料の物性を変化させてしまう問題や、そもそも高い質量濃度での溶解が困難という問題が生じる可能性がある。そこで小さなサイズでの分子スイッチの開発が望まれる。

2. 研究の目的

極小さな分子サイズでありながらキラリティの物性を大きく制御する光刺激応答性新規キラリ光分子スイッチを創製することを目的とする。目的とする化合物は、両状態がそれぞれ熱的に安定であり、かつ、光耐久性が高いことが知られているジアリールエテンと同様にヘキサトリエンとシクロヘキサジエンの間の光変換を示す構造をもつ。また、ネマチック液晶に添加した時に、大きな誘起力を示し、かつ、その誘起力が両状態の間で大きく変わる、軸不斉部位としてピナフチル骨格構造をもつ。その両構造を分子の同一部分に共有するピナフチル部位をヘキサトリエンの一部に組み込んだ極小さなサイズの新規光応答性分子スイッチを創製する。

3. 研究の方法

ヘキサトリエンとシクロヘキサジエンの間の両異性体が安定かつ光耐久性を有する6 π 電子環状反応系分子に軸不斉を有するピナフチル骨格を組み込んだ極小の新規のフォトクロミック化合物を創製する。その光スイッチ分子群の光反応性を量子収率・ジアステレオ選択性等の観点より評価する。さらに熱安定性および光耐久性も含めて高性能な光スイッチ分子を創製する。

4. 研究成果

極小さな分子サイズでありながらキラリティの物性を大きく制御する光刺激応答性新規キラリ光分子スイッチ2,2'-ジプロモピナフチルから、三段階の反応によりピナフチル骨格の2位に5-メチル-ペルフルオロシクロペンテンを、2'位にメチル基(1)またはエチル基(2)を、組み込んだヘキサトリエン構造を持つ二種の化合物を合成した(図1)。1および2のトータル収率は、それぞれ50%および6%であった。

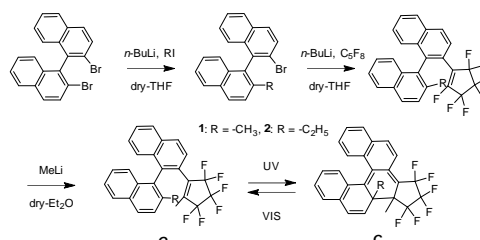


図1 光スイッチの合成スキーム、および、そのフォトクロミズム

1および2のヘキサン溶液は、紫外光(280 nm)を照射すると吸収極大がそれぞれ 461 nm と 462 nm のほぼ同様な新たな吸収帯が出現した。可視光(436 nm または 450 nm)を照射すると元のスペクトルに戻り、期待通りヘキサトリエン構造(開環体 O 体)とシクロヘキサジエン構造(閉環体 C 体)の間で良好なフォトクロミズムを示すことがわかった(図2)。

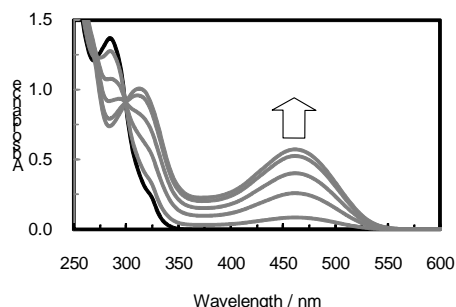


図2 1のヘキサン溶液の紫外光照射下における吸収スペクトル変化

吸収スペクトル変化に併せて等吸収点である 299 nm を検出光とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて光反応の追跡を行った。紫外光(280 nm)を照射すると、元々の O 体のピークに加えて、C 体に帰属されるただ一つのピークが出現し、照射時間に応じて増加した。光定常状態において、10/1C = 9/91、20/2C = 26/74 であることがわかった。ただ一つの C 体に帰属されるピークしか出現しなかったことから、これらの化合物はジアステレオ特異的に環化反応が起こっていると考えられる。また、光照射時の O 体と C 体の存在割合より、解析的に光反応量子収率 Φ の算出を試みた。2 については、室温において熱による開環反応も観察されたため、正確

な量子収率は求められなかったが、**1** については、求めることができた。紫外光(313 nm)照射時の閉環量子収率 ϕ_{OC} および開環量子収率 ϕ_{CO} は、それぞれ 0.12 および 0.014 と求まった。また、可視光(506 nm)照射時の閉環量子収率 ϕ_{CO} は、0.0004 と求まった。

上記のように熱による開環反応も確認されたため、**1C**、**2C**の熱による開環反応の温度依存性を調べ、アレニウスプロットより、活性化エネルギー E_a 、頻度因子 A 、25 における半減期 $\tau_{1/2}$ を算出した(表 1)。半減期 $\tau_{1/2}$ は**1C**で 553 時間、**2C**で 111 時間と見積もられ、**2** に比べての**1**の閉環構造は比較的に熱的に安定であることがわかった。

表 1 閉環体のアレニウスパラメーター

Compounds	E_a / kJ mol ⁻¹	A / s ⁻¹	$t_{1/2}$ / h at 25 °C
1	99	6.4×10^{10}	553
2	123	7.6×10^{15}	111

これらの化合物を、キラルカラム装着 HPLC を用いて分析したところ、二つのピークが観察され、ピナフチル部位の軸不斉に起因するエナンチオマーの関係にある二種の異性体の分離に成功した(図 3)。

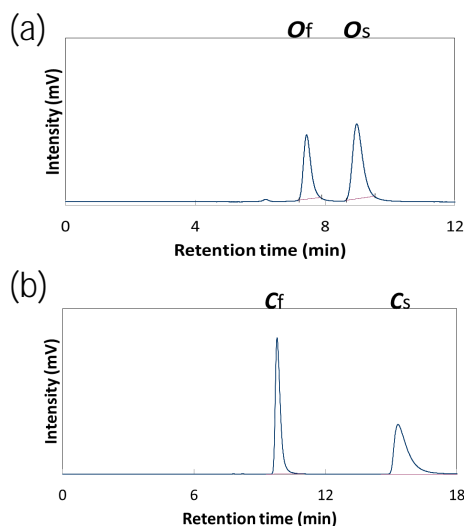


図 3 **10** (a)および **1C** (b)のエナンチオマーの分離

単離した **O** 体の異性体に紫外光(280 nm)、**C** 体の異性体を加熱、もしくは可視光(436 nm)を照射した時に生成する異性体を表 2 にまとめる。

表 2 **1** の各異性体の反応選択性

Initial isomers	External stimulus		
	UV (280 nm)	Heat	Vis (436 nm)
O_f	C_s		
O_s	C_f		
C_f		O_s	$O_f/O_s = 2/1$
C_s		O_f	$O_f/O_s = 1/2$

一方の **O** 体の異性体に紫外光を照射すると、光反応初期過程においては、一つの **C** 体のみが生成し、ジアステレオ特異的に光反応が進行することがわかった。また、生成した一方の **C** 体を加熱すると元の **O** 体に戻ることがわかった。これらの結果から、紫外光照射による閉環反応および熱による開環反応においては、ヘキサトリエン骨格のらせんが維持されることがわかった。一方、単離した **C** 体の異性体に可視光を照射すると、元のらせんのヘキサトリエン構造をもつ **O** 体に加えて、らせんが反転したヘキサトリエン構造がメチル置換の **1** で 67%、エチル置換の **2** で 45% の割合で生成することがわかった。つまり、光反応と熱反応では異なるキラル選択性を示すことが明らかになった。

<引用文献>

1) Q. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 9573.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- 1) “Photochromism and fluorescent properties of bisbenzothienylethene and S,S,S',S'-tetraoxide derivatives with dual-conjugated fluorescent groups on their side chains,” Katsuhiko Watanabe, Takashi Ubukata, Yasushi Yokoyama, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018, in press. (査読有) DOI: 10.1039/C8PP00050F
- 2) “Rapid Decoloration of Photochromic 3H-Naphthopyran Attached to Three-Dimensional Poly(dimethylsiloxane) Network,” Takashi Ubukata, Yasushi Ozawa, Masako Saito, Ken-ichiro Hiwatari, Yasushi Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. J.* 2018, **91** (4), 563-570. (査読有) DOI: 10.1246/bcsj.20170396
- 3) “Chirality and stereoselectivity in photochromic reactions,” Tetsuya Nakagawa, Takashi Ubukata, Yasushi Yokoyama, *J. Photochem. Photobiol. C* 2018, **34**, 152-191. (査読有) DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.004
- 4) “Indolylbenzothiadiazoles with Varying Substituents on the Indole Ring: A Systematic Study on the Selfrecovering Mechanochromic Luminescence,” Suguru Ito, Tomohiro Taguchi, Takeshi Yamada, Takashi Ubukata, Yoshitaka Yamaguchi, Masatoshi Asami, *RSC Advances* 2017, **7** (28), 16953-16962. (査読有) DOI:

- 5) " Highly Sensitive Formation of Stable Surface Relief Structures in Bisanthracene Films with Spatially Patterned Photopolymerization, " Takashi Ubukata, Megumi Nakayama, Taishi Sonoda, Yasushi Yokoyama, Hideyuki Kihara, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8 (34), 21974-21978. (査読有) DOI: 10.1021/acsami.6b07943

[学会発表](計 26 件)

小林真緒、横倉梨乃、生方 俊、ビスアントラセンに基づいたステルスフォトクロミズム、日本化学会 第 98 春季年会(2018)、2018 年 3 月 20 日、日本大学理工学部船橋キャンパス

古谷正樹、飯吉優一、加藤竜二、生方 俊、ピナフチル誘導体の光・熱反応におけるキラリテの維持と反転、第 13 回ナノテク交流シンポジウム、2018 年 3 月 6 日、横浜国立大学

飯吉優一、加藤竜二、生方 俊、ピナフチル化合物 6 π 電子環状反応におけるキラリテの維持と反転、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、2017 年 10 月 19 日、タワーホール船堀

飯吉優一、加藤竜二、生方 俊、ピナフチル部位を持つ 6 π 共役系のキラルフォトクロミズム、2017 年光化学討論会、2017 年 9 月 6 日、東北大学

Takashi Ubukata, Ryuji Kato, Yuichi Iiyoshi, Yasushi Yokoyama, Novel Photochromic Compounds Incorporated with a Binaphthyl Unit for Chiral Control, 12th Phenics International Network Symposium, 2017 年 7 月 21 日, Strasbourg, France

Rino Yokokura, Takashi Ubukata, Novel photochromic chiral dopant having bisanthracene units, 28th International Conference on Photochemistry (ICP 2017), 2017 年 7 月 18 日, Strasbourg, France

生方 俊、フォトクロミック化合物を用いた表面レリーフ形成、東京理科大学 平成 28 年度界面科学研究部門シンポジウム、2017 年 3 月 15 日、東京理科大学神楽坂キャンパス

生方 俊、フォトクロミズム-メカニカル機能への展開、色材セミナー2017「機能性色素の最新開発動向と応用事例」、2017 年 3 月 10 日、名古屋市工業研究所

飯吉優一、加藤竜二、生方 俊、ピナフチル誘導体のジアステレオ選択的フォトクロミズム、第 12 回ナノテク交流シンポジウム、2017 年 3 月 7 日、横浜市立大学

畑瀬真幸、豊田雅人、生方 俊、ビスロフィン誘導体の特性評価および表面レリーフ形成、第 12 回ナノテク交流シンポジウム、2017 年 3 月 7 日、横浜市立大学

丸本康太、園田泰史、生方 俊、二つのアントリル基を有する化合物の薄膜

中での光反応、第 12 回ナノテク交流シンポジウム、2017 年 3 月 7 日、横浜市立大学

Youta Iwamoto, Takashi Ubukata, Photoformation of Surface Relief Gratings on Diacetylene Derivative Film, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 2016 年 12 月 16 日, Fukuoka International Congress Center, Japan

Youta Iwamoto, Takashi Ubukata, Photoformation of Surface Relief in Diacetylene Derivative Films, 2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning in Soft Materials (PhoSM), 2016 年 11 月 25 日, Nagoya, Japan

Taishi Sonoda, Sachiko Imura, Megumi Nakayama, Takashi Ubukata, Photoformation of Surface Relief Grating Using Photopolymerizable Compounds Having Multi-Anthracene Units, 2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning in Soft Materials (PhoSM), 2016 年 11 月 25 日, Nagoya, Japan

Suguru Ito, Takeshi Yamada, Tomohiro Taguchi, Takashi Ubukata, Yoshitaka Yamaguchi, Masatoshi Asami, Mechanochromic Luminescence of N-Boc-2,3-Disubstituted Indole Derivatives, 2th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), 2016 年 10 月 17 日, Changsha, China

Takashi Ubukata, Photoformation of Surface Relief Using Photopolymerizable Bisanthracene, 2th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), 2016 年 10 月 17 日, Changsha, China

井村紗知子、園田泰史、中山 恵、生方 俊、アントラセン薄膜による光高分子量化反応を利用した表面レリーフ形成、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日、神奈川大学横浜キャンパス

岩本陽太、生方 俊、ジアセチレン誘導体薄膜を用いた表面レリーフの光形成、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日、神奈川大学横浜キャンパス

岩本陽太、生方 俊、ジアセチレン薄膜における表面レリーフ形成、2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 8 日、東京大学駒場第一キャンパス

井村紗知子、園田泰史、中山 恵、生方 俊、光連結性アントラセン薄膜による表面レリーフの光形成、2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 8 日、東京大学駒場第一キャンパス

①伊藤茉莉子、生方 俊、スピロオキサジン結晶薄膜の光によるマイクロパターン形成、2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 8 日、東京大学駒場第一キャンパス

②伊藤 傑、山田武士、田口智啓、宮崎大輝、

生方 俊、山口佳隆、浅見真年、インドリルベンゾチアジアゾール誘導体のメカノクロミック発光、2016年光化学討論会、2016年9月7日、東京大学駒場第一キャンパス

②③生方 俊、有機フォトクロミズム - フォトメカニカル機能を中心とした最近の研究動向、第10回次世代先端光科学研究会、2016年9月1日、金沢工業大学

②④生方 俊、園田泰史、井村紗知子、中山 恵光連結性アントラセン薄膜の光反応誘起表面レリーフ形成、第65回高分子年次大会、2016年5月25日、神戸国際会議場・展示場

②⑤伊藤 傑、山田武士、田口智啓、生方 俊、山口佳隆、浅見真年、*N*-置換-3-メチルインドリルベンゾチアジアゾール誘導体の合成とそのメカノクロミック発光、第71回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2016年5月14日、東京農工大学

②⑥ Takashi Ubukata, Photoformation of Surface Relief Grating in Photoresponsive Organic Films, Toward an international laboratory between France & Japan on Photochemistry, 2016年4月1日, French Embassy, Tokyo

〔図書〕(計1件)

- 1) Takashi Ubukata, "Stimuli-Responsive Thin Films Composed of Photochromic Compounds to Construct Surface Relief", Stimuli-Responsive Interfaces - Fabrication and Application, Eds.: T. Kawai, M. Hashizume, Springer, Singapore, 2016, 281- 296.

〔その他〕

研究者詳細

http://er-web.jmk.ynu.ac.jp/html/UBUKATA_Takashi/ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

生方 俊 (UBUKATA TAKASHI)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：00344028