

平成 21 年 6 月 9 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2008

課題番号：20044030

研究課題名（和文）短波長領域に光発色するフォトクロミック分子の開発

研究課題名（英文）Development of photochromic compounds in short wavelength

研究代表者

高見 静香 (SHIZUKA TAKAMI)

新居浜工業高等専門学校・環境材料工学科・助教

研究者番号：70398098

研究成果の概要：フォトクロミック色素をフルカラー表示材料に用いるには、室内光では容易に退色しない光安定な黄色に発色するフォトクロミック化合物が望まれる。本研究では、黄色に光発色する新たなフォトクロミック色素の合成とそのフォトクロミック挙動の解明を目的とし、1-オキサゾリル-2-ビニルシクロペンテン誘導体の合成を行い、これらのフォトクロミック挙動を検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	0	2,300,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	0	2,300,000

研究分野：有機化学・光化学

科研費の分科・細目：

キーワード：フォトクロミズム・ジアリールエテン・光安定性

1. 研究開始当初の背景

フォトクロミズムとは、光の作用により単一の化学種が、分子量を変えずに、吸収スペクトルの異なる2つの異性体を可逆的に生成する現象のことをいう。代表的な化合物にジアリールエテン誘導体が挙げられる。¹⁾他のフォトクロミック化合物と比較して光異性化に伴う繰り返し耐久性に優れ、両異性体が熱的に安定という特徴を有している。様々な化学修飾が可能のため、紫外光を照射すると黄色、赤色、青色と様々に光発色する。このようなフォトクロミック色素をフルカラー表示材料に応用するには、黄色・赤色・青色に光発色する光安定なフォトクロミ

ック化合物が必要となる。これまでに、青と赤色のフォトクロミック化合物は存在している。しかしながら、光安定な黄色のフォトクロミック化合物の報告例は少ない。さまざまな誘導体が合成されてきたが、満足いく物性を持つフォトクロミック化合物は得られていない。近年、1-アリール-2-ビニルシクロペンテン誘導体に紫外光を照射すると黄色から赤色に光着色することが報告された。

(図1)²⁾これは分子の共役長がジアリールエテンのそれと比較して短いため吸収波長の短波長化に効果的な分子といえる。そこで、著者はこの骨格を生かした分子を新たに合成し、検討したところ紫外光照射により黄色

に発色し、室内光では容易に光退色しにくいことが判明した。³⁾光転換率もよく着色体のモル吸光係数も高い分子であったが、吸収波長がやや短波長シフトしすぎて、十分な黄色の発色が得たとは言えない。このように、短波長領域 (400-500 nm) に着色体の吸収波長をもち、かつ光安定性が大きいフォトクロミック分子を構築することは容易ではなく、本格的に分子設計・合成を行う必要性があると認識した。

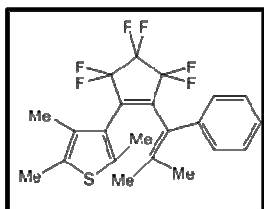


図 1. 1-アリアル-2-ビニルシクロペンテン誘導体

2. 研究の目的

本研究では、紫外光照射により短波長領域 (黄・橙・赤色) に発色する光に安定なフォトクロミック分子の提示を第一の目標とする。はじめに、1-アリアル-2-ビニルシクロペンテン系に着目した分子構築を行い、そのフォトクロミック挙動 (光安定性、熱安定性、光反応可逆性など) について明らかにする。1-アリアル-2-ビニルシクロペンテンは非対称型ジアリアルエテン系と類似しており、本研究で得た知見は、対照型および非対称型ジアリアルエテン誘導体の光反応性の制御が予想され意義深い。本研究の容易でない点は、光異性体に光安定性をもたせるため分子に様々な化学修飾を行うと複雑な構造となり、黄色の発色が困難となる所である。また、1-アリアル-2-ビニルシクロペンテン系の光異性体は共役長が短いので、その骨格を生かした大きいモル吸光係数をもつ短波長領域でフォトクロミズムを示す新しい分子の構築を試みる。本研究による、黄色、橙色系の光安定なフォトクロミック系の提示、そして新規なフォトクロミックシステムの構築は光化学、有機機能化学、材料化学、物理有機化学等の分野に大きな波及効果が期待できる。

3. 研究の方法

1-アリアル-2-ビニルシクロペンテン誘導体を基本骨格に用い室内光で安定な黄色に光発色するフォトクロミック分子の提示を目指す。具体的には以下の通りである。

- (1) 短波長化に効果的なアリアル部位 (チアゾール、オキサゾール、フラン等) に適切な置換基を導入した化合物を合成し、その吸収波長領域を確認する。
- (2) 光反応応答部位 (反応点) の置換基 (メ

トキシ基など) を導入し、その光反応性および熱安定性を検討する。可逆なフォトクロミック反応が進行する適切な置換基を検討する。(図 2) 合成後、反応混合物をシリカカラムクロマトグラフィーで溶媒を展開して分離する。構造決定には NMR、元素分析を使用した。シリカカラムクロマトグラフィーは、シリカを充填させた筒の中に生成した物を流すことで不要物と目的化合物をシリカゲルの吸着力の差で分ける作業のことをいう。NMR法とは、原子核の核スピンを一定方向にさせ、その核にラジオ波をあて、エネルギーの吸収・放出現象を見て、分子構造を決定する方法である。

(3) 1-アリアル-2-ビニルシクロペンテン系の固体状態のフォトクロミック挙動を検討する。アモルファス化を誘起する最適な化学修飾の探索、単結晶のフォトクロミック挙動を検討する。上記より赤・黄色に発色しかつ光安定なフォトクロミック分子構造の総合的な知見を得る。

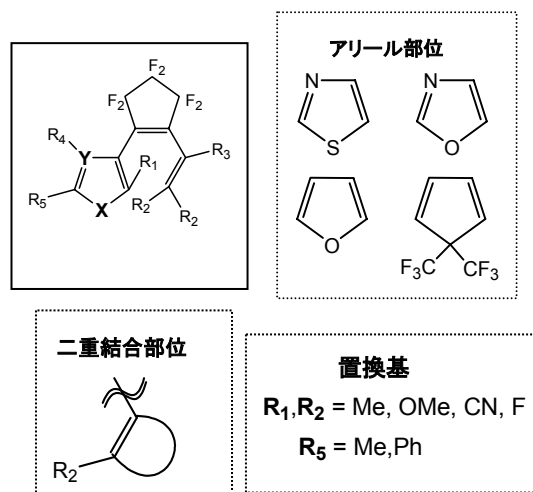


図 2. 1-アリアル-2-ビニルシクロペンテン誘導体を用いた新しい分子設計指針

4. 研究成果

オキサゾールをアリアル部位に持つビスオキサゾリルエテンは他のアリアル部位 (チオフェン・チアゾール) をもつジアリアルエテンと比較して橙色に光発色することが確認されている。⁴⁾

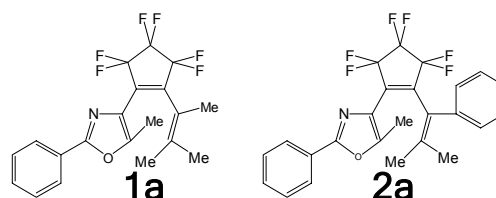


図 3. 1-オキサゾリル-2-ビニルシクロペンテン誘導体

そこで本研究では、アリール部位にオキサゾールをもつ 1-アリール-2-ビニルシクロペンテン誘導体 **1a** と **2a** の合成を行った。**1a** は二重結合部にメチル基をもつ、**2a** ではフェニル基を有する。(図 3)

(1) 化合物 **1a** と **2a** の合成

化合物 **1a** の合成は以下に示す図 4 の経路で行った。化合物 **1** は収率 13% で合成した。**1** の乾燥 THF 溶液に LDA と CH_3I を -80°C で加えて反応させ **2** を収率 61% で得た。続いて **2** の乾燥 THF 溶液に *n*-BuLi 溶液と C_5F_8 を加え、**3** を収率 68% で得た。最終の合成は THF/hexane 溶液で *t*-BuLi 溶液を入れて反応させ、黄色に着色する目的化合物 **1a** を収率 5% で得た。化合物 **2a** の合成スキームも同様に図 4 に示す。化合物 **2** までは化合物 **1a** と同じ経路で合成し、最終合成は **2** と **4** を用いて行い、黄色に着色する目的化合物 **2a** を収率 5% で合成した。これら合成反応物の単離精製はシリカカラムクロマトグラフィー (ヘキサン、酢酸エチル混合溶媒) で行い、構造決定は $^1\text{H-NMR}$ で行った。

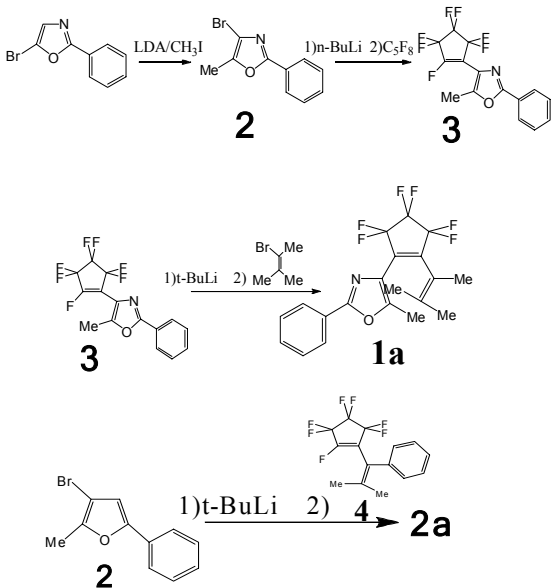


図 4. 化合物 **1a** と **2a** の合成スキーム

(2) 化合物 **1a** と **2a** の吸収スペクトル変化

以下に **1a** のヘキサン溶液中での吸収スペクトルを示す。(図 5) 吸収スペクトルは、縦軸に吸光度、横軸に照射した光の波長を表したものである。破線は開環体 **1a** で可視領域での吸収は見られず、最大吸収波長は 275nm である。これに紫外光 300nm を照射すると溶液は無色から黄色に変化した。10 分毎の吸収スペクトル変化を実線に示す。この時の最大吸収波長は 375nm であった。この着色体は **1b** と考えられる。また、可視光を照射することで元の無色の **1a** に戻った。

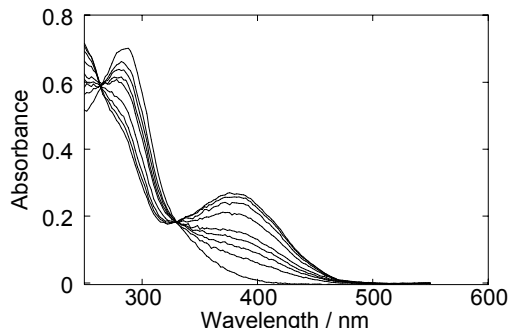
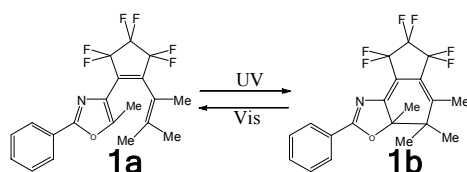


図 5. **1a** の光照射に伴う吸収スペクトル変化

次に **2a** のヘキサン溶液吸収スペクトルを示す。(図 6) **2a** の極大吸収波長は 274 nm であり無色だった。これに、紫外光 300 nm を 5 分毎に照射したときのスペクトルを示す。可視領域の吸収極大が増加し淡い黄色に着色し、この時の最大吸収波長は 395 nm であった。これは **2b** に起因すると考えられる。また、**2b** も可視光照射すると無色の **2a** に戻った。

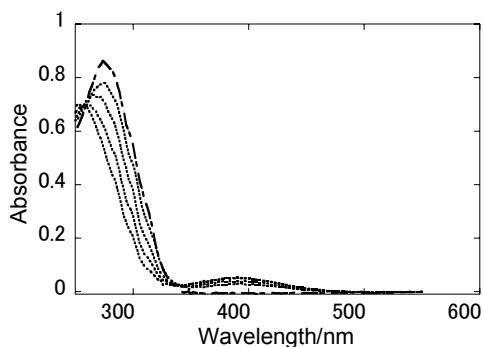
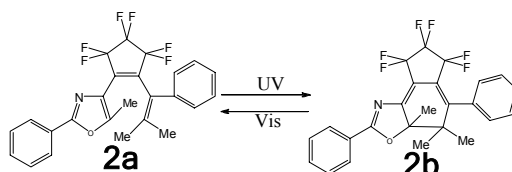


図 6. **2a** の光照射に伴う吸収スペクトル変化

1a と **2a** は紫外光を照射すると黄色に着色した。**1a** と **2a** の光着色体を比較すると、フェニル基を付加させることで、 π 共役長が長くなり、可視領域の吸収スペクトルが可視領域側に 20 nm シフトした。また、**1a** と **2a** の光転換率を比較すると、**1a** が **2a** に対して大きいことが分かった。また、オキサゾール基

の導入による吸収波長の短波長シフトの効果を確認するために、1-チアゾリル-2-ビニルシクロペンテンの光照射に伴う吸収スペクトル変化と比較検討を行った。破線は **3a** で可視領域での吸収は見られず、最大吸収波長は 296 nm であった。(図 7) これに紫外光 300 nm を照射すると溶液は無色から黄色に変化した。10 分毎の吸収スペクトル変化を実線に示す。この時の最大吸収波長は 425 nm であった。この着色体は **3b** と考えられる。また、可視光を照射することで元の無色の **3a** に戻った。

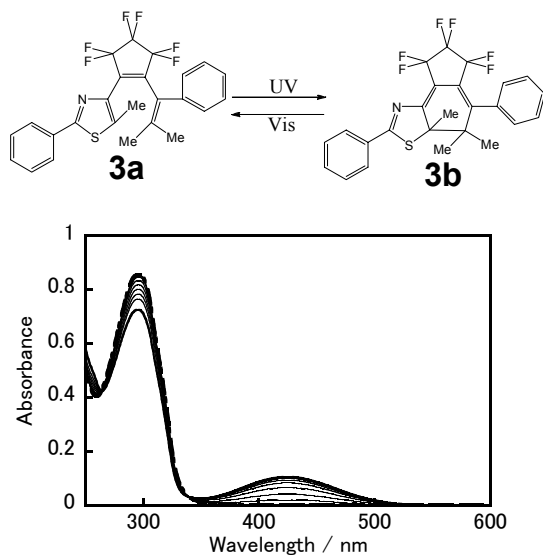


図 7. **2a** の光照射に伴う吸収スペクトル変化

2a の光照射に伴う吸収スペクトル変化と比較して **3a** の光着色体は 30 nm ほど長波長シフトを示した。1-アリール-2-ビスシクロペンテン系でのオキサゾール基の導入は吸収波長の短波長化に貢献することが明らかとなった。しかしながら、これら光着色体が生成したのち、可視光照射を行うと吸収スペクトルが完全に元に戻らない副生成物の存在も確認された。

(3) 結言

本研究では、オキサゾール基をアリール部位にもつ 1-オキサゾリル-2-シクロビニルペンテン誘導体 **1a** と **2a** を新規に合成し、そのフォトクロミック挙動を検討した。これら誘導体に紫外光を照射すると光着色体を生成し、その時の最大吸収波長は 375 nm, 395 nm と淡い黄色に着色した。**3a** の光着色体と比較して短波長シフトが観測された。今後は、可逆なフォトクロミズムを示す分子設計の探索と種々の置換基導入による光安定性の検討が必要となる。

参考文献

- 1) M. Irie, *Chem. Rev.* **100**, 1685-1716 (2000).
- 2) Y. Yokoyama et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 355-361 (2003).
- 3) S. Takami, M. Irie, *Tetrahedron*, **60**, 6155-6161 (2004).
- 4) L. Kuroki, S. Takami, K. Shibata, M. Irie, *Chem. Commun.* 6005-6007 (2005).

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 1 件)

高見静香, 小島誠也, 入江正浩, 「光駆動分子結晶アクチュエータ」 *光化学* vol. 39(2), pp.72-77 (2008) 査読なし

[学会発表] (計 2 件)

①1-オキサゾリル-2-ビニルシクロペンテン誘導体の合成

高見静香, 大川 平, 伊藤大輔, 加地 翔
日本化学会第 89 回春季年会
(日本大学・2009 年 3 月 27-29 日)

②短波長領域に光発色するフォトクロミック分子の開発

高見静香
特定領域研究 第 3 回公開シンポジウム
(京都テルサ・2009 年 1 月 23、24 日)

[その他]

ホームページ等

<http://www.photochromism.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高見 静香 (SHIZUKA TAKAMI)
新居浜工業高等専門学校
環境材料工学科・助教
研究者番号：70398098