

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007 ～ 2010

課題番号：19050004

研究課題名（和文） 電子環状反応に基づくステルスフォトクロミズム

研究課題名（英文） Stealth Photochromism based on Electrocyclization

研究代表者

横山 泰（ YOKOYAMA YASUSHI ）

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：60134897

研究代表者の専門分野：有機光化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学 および 材料化学・有機工業材料

キーワード：フォトクロミズム・吸収波長制御・量子収率・ジアステレオ選択的光環化

### 1. 研究計画の概要

本特定領域研究 A02 班の「新規・高性能フォトクロミック系」創出の一部をなす研究として、「紫外部のみ、あるいは可視部の長波長～近赤外部に吸収をもつフォトクロミック系の構築」を行う。さらに、その応用の方途であるディスプレイへの展開において必要な、高度に立体選択的な光環化、および高い光反応量子収率を達成することを目指す。

### 2. 研究の進捗状況

#### (1) 吸収波長の自在制御

フォトクロミック化合物の吸収波長を制御するために、ビスアリールインデノン进行設計し、合成した。ビスチアゾリルインデノンは開環体・環化体共に可視部に吸収があるが、そのカルボニル基をアセタールとすることで開環体の吸収は紫外部に移った。またビスアリールトリアゾールを合成し、アリール基を修飾することによって環化体の吸収波長を近赤外部まで長波長化することができた。さらに、開環体・環化体共に紫外部に吸収のあるフルギド誘導体を合成することができ、研究を大いに進捗させることができた。

#### (2) 高立体選択的フォトクロミズム

不斉炭素を二つ持つビスベンゾチエニルエテン 3 種を合成し、そのジアステレオ選択的フォトクロミズムによって、溶媒と温度を選べば最高 100%の選択性で環化反応を起こせる一般的な置換基導入戦略を確立した。また、置換基として含フッ素基を導入すると、同等かさらに高い選択性を室温で達成できることを明らかにした。

#### (3) 高反応性フォトクロミック系

①ビスチアゾリルインデノンエチレンアセタールを合成し、その環化反応の量子収率を測定したところ、0.81 という、溶液中の 6  $\pi$  電子系フォトクロミック反応としては史上最大の値を記録した。この化合物に関する DFT 計算の結果、分子内の二箇所の水素結合的な相互作用によって立体配座が固定された事によることを明らかにできた。

②熱可逆なフォトクロミック化合物であるスピロオキサジンを架橋ポリシロキサンに結合することで、固体中では通常遅い熱消色反応を溶液中と同程度に速い速度で起こせることを明らかにした。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

吸収の位置を制御したフォトクロミック化合物を得ることにすでに成功している。また、それらを応用する際に必要な高性能化について、すでに二つの項目（高い立体選択性、高い量子収率）で世界最高の値を出すことができた。

### 4. 今後の研究の推進方策

#### (1) 吸収の自在制御

6  $\pi$  電子環状反応系において吸収波長を短波長化するには、共役系をいかに短くするか、ということが重要である。そのため、新たな分子骨格を設計し、吸収波長の制御を行う。また、吸収の長波長化においては、逆にいか

に共役系を長くするかが必要である。

(2) 高立体選択的フォトクロミズム

これまでに、置換基上の不斉炭素による制御を中心に研究してきたが、不斉炭素を持たないが不斉になる分子として、面性不斉を持つフォトクロミック分子を用いることを考えている。そして、分子が持つ不斉によって立体選択性を制御するのではなく、生体分子のような不斉を持つ環境の中に置かれたときに、エナンチオ選択的な不斉環化反応を起こす系を創り出してゆく。

(3) 高反応性フォトクロミック系

分子内の水素結合的相互作用によってコンフォメーションが定まる系で、高い量子収率で環化反応が起きることを明らかにしたが、これを水酸基のように強い水素結合が生じる系で行い、水素結合がコンフォメーションの固定および量子収率の増大に有効であるかどうか検証する。そして、より高い量子収率を示す化合物、および媒体も含めたフォトクロミック系を創出することを目指す。

5. 代表的な研究成果

(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 13 件) (すべて査読有り)

① K. Morinaka, T. Ubukata, Y. Yokoyama, "Structurally Versatile Novel Photochromic Bisarylidenone and Its Acetal: Achievement of Large Cyclization Quantum Yield", *Org. Lett.*, 11, 3890 – 3893 (2009).

② Y. Yokoyama, T. Shiozawa, Y. Tani, T. Ubukata, "A Unified Strategy for Exceptionally High Diastereoselectivity of Photochromism of Chiral Diarylethenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 4521 – 4523 (2009).

③ Y. Fujimoto, T. Ubukata, Y. Yokoyama, "Dendrimer Diarylethenes: Memory Effect of Conformation in Polymer Matrices", *Chem. Commun.*, 2008, 5755 – 5757 (2008).

[学会発表] (計 82 件)

① 横山 泰, "高性能フォトクロミック化合物の創製", 日本化学会第 90 春季年会 第二次先端ウォッチング イブニングセッション, 2010 年 3 月 27 日, 東大阪.

② Y. Yokoyama, "High Performance Photochromic Systems Based on 6 $\pi$ -Electrocyclization", International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, October 26th, 2009, Shanghai, China.

③ Y. Yokoyama, T. Shiozawa, Y. Tani, T. Ubukata, "Ultimate Diastereoselectivity in Photochromic Diarylethenes",

Japanese-French Joint Symposium "New Horizons of Photochromism", October 13th, 2008, Arras, France.

④ Y. Yokoyama, "Methods to Enhance the Reactivity of Diarylethenes in Polymer Matrices", International Symposium on Photochromism 2007, October 9th, 2007, Vancouver, Canada.

[図書] (計 1 件)

① 横山 泰, 具志堅剛史, "機能性色素の合成と応用技術", 第 1 編合成編第 10 章, pp. 141 – 156, シーエムシー出版, 2007 年 10 月.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

①

名称: フォトクロミックオルガノポリシロキサン組成物

発明者: 横山 泰・斎藤雅子

権利者: 横浜国立大学・(株)ADEKA

種類: 特願

番号: 2010-052591

出願年月日: 2010 年 3 月 10 日

国内外の別: 国内