

令和元年5月17日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14472

研究課題名(和文) 光挙動の系統的解明による逆フォトクロミック分子の確立

研究課題名(英文) Establishment of a framework for negative photochromic compound with systematic investigation of photo properties

研究代表者

波多野 さや佳 (Hatano, Sayaka)

広島大学・理学研究科・講師

研究者番号：30648689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：光照射によって2つの異性体間で物性変化が生じるフォトクロミック分子は機能性材料への応用が研究されているが、光照射時に消色する“逆フォトクロミズム”を示す分子は報告例が少ない。その一因として、分子設計段階で逆フォトクロミズムを示すことが明確に予測できる分子骨格が確立されていないことが挙げられる。

本研究では、ノルボルナジエン(NBD)誘導体を用いて、明確に逆フォトクロミズムを示す分子を確立することを目的として、逆フォトクロミズムを示す分子の合成およびそのフォトクロミック挙動の系統的検討を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規逆フォトクロミック分子を開発することで、通常のフォトクロミック分子では不可能であった新たな物性を発現する分子の開拓が可能となり、これまでになかった機能性材料への応用へと展開されることが期待される。本研究では、逆フォトクロミズムを示すノルボルナジエン(NBD)誘導体を用いてその光挙動を系統的に検討し、これまで成し得なかった“分子設計段階で明確に逆フォトクロミズムを示す分子”を確立することを目的に、誘導体の合成を試みた。合成過程の反応がうまく進行せず、結果として目的物合成には至らなかったが、今後、NBD誘導体合成時に有用となる知見は得られた。

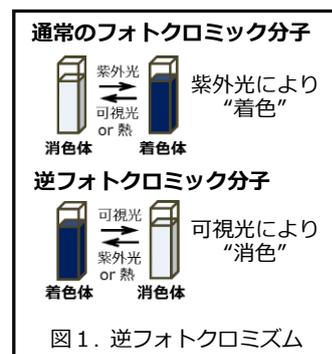
研究成果の概要(英文)：Most of photochromic compounds change from a thermally stable colorless state to a metastable colored state upon UV light irradiation. On the other hand, there are a few reports on negative photochromism, in which the colored form changes to colorless state upon exposure to visible light. To our knowledge, the appropriate molecular framework that exhibits negative photochromism is not clear. Norbornadiene (NBD) isomerizes to quadricyclane (QC) upon UV light irradiation with bond-recombination. The photochemically formed QC has a large ring strain structure and can be reversed to NBD thermally. The isomerization from NBD to QC occurs with bond-recombination and leads to decreasing conjugation length by photoirradiation. It enables the negative photochromism. In this study, therefore, I attempted to synthesize a several negative photochromic compounds with NBD framework to establish a skeleton that exhibit the negative photochromism.

研究分野：有機光化学

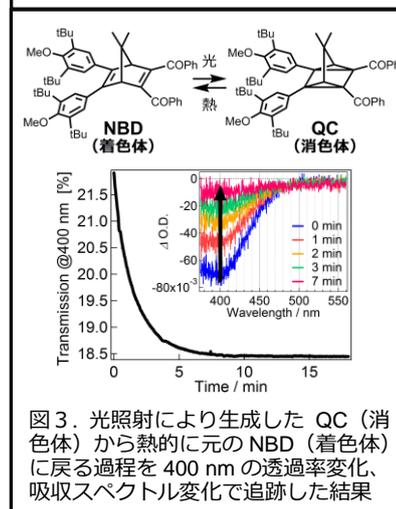
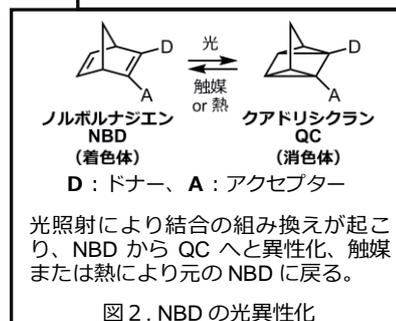
キーワード：フォトクロミズム 逆フォトクロミズム ノルボルナジエン クアドリシクラン 光物性

1. 研究開始当初の背景

フォトクロミズムとは、光照射によって分子の構造が可逆的に変化し、その物質の色や性質が変化する現象である。フォトクロミック分子の大多数は、光照射によって消色体から着色体へと変化する特徴を有する(図1)。一方で、光により着色体から消色体へと消色する“逆フォトクロミズム”を示す分子に関しては報告例が少ない。その一因として、分子設計段階で逆フォトクロミズムを示すことが予測できる分子骨格が確立されておらず、その分子設計指針が未開拓であることが挙げられる。逆フォトクロミズム実現には、(1)消色体よりも着色体が安定、(2)着色体への可視光照射によって共役長が減少する系を考えればよい。



ノルボルナジエン(NBD)は光照射により結合の組み換えが起こってクアドリシクリン(QC)が形成される際、共役長が減少するために逆フォトクロミズムが生じることが期待される(図2)。このNBDは適切なドナーおよびアクセプター性置換基を導入することで、ドナー部位からアクセプター部位への電荷移動に起因する吸収が長波長領域に現れる一方、光照射によって生成するQCではそのような吸収はなくNBDよりも短波長領域にのみ吸収帯が現れることが報告されている(*J. Photochem.* 1985, 29, 27.)。これらの知見を基に、申請者はこれまでに、量子化学計算を用いて適切なドナーおよびアクセプター性置換基を検討、数種のNBD誘導体を合成した(一例:図3上)。光照射によって生じたQC誘導体からNBD誘導体に熱戻り反応する過程を室温下、400 nmの透過率変化として追跡した結果、および光照射前のNBD誘導体の吸収をベースラインにとり、吸収スペクトル変化として追跡した結果を図3に示す。透過率が少しずつ減少しており、室温程度の熱で消色体のQC誘導体から着色体のNBD誘導体に約10分程度で戻ると言える。この結果から、新たに分子設計を行って合成したNBD誘導体が期待通り、逆フォトクロミズムを示すこと、つまり、NBD誘導体を用いることで、分子設計段階で逆フォトクロミズムを示すことが明確に予測出来る分子の創製が可能であることを見出した。しかし、これら新規NBD誘導体は、(1)QCへの光異性化率が極めて低い、(2)NBD誘導体の長波長領域の吸光係数が小さく色変化が乏しい、(3)合成が難しく収率が低いと言った課題が挙げられる。逆フォトクロミック分子を用い、これまでのフォトクロミック分子では不可能であった新たな物性を発現する分子の開拓へと展開するためには、これら課題を克服することは必須である。



2. 研究の目的

光照射によって着色体から消色体に変化する逆フォトクロミック分子は、分子設計段階で逆フォトクロミズムを示すことが明確に予測できる分子骨格が確立されていない。ノルボルナジエン(NBD)誘導体を用い、明確に逆フォトクロミズムを示す分子としてそのフォトクロミック挙動を系統的に明らかにすることで、今までのフォトクロミック分子では不可能であった新たな物性を発現する分子の開拓が可能となり、これまでにない機能性材料への応用へと展開されることが期待できる。

本研究ではノルボルナジエン(NBD)誘導体の置換基効果によるフォトクロミック挙動を系統的に明らかにし、新たな逆フォトクロミック分子を確立することを目的とした。また、上記した課題(1)NBD誘導体から異性体への光異性化率の向上、(2)NBD誘導体の長波長領域の吸光係数の向上および吸収領域の長波長化、(3)簡便な合成経路の構築を検討し、高い機能を有する逆フォトクロミック分子の開発を試みた。

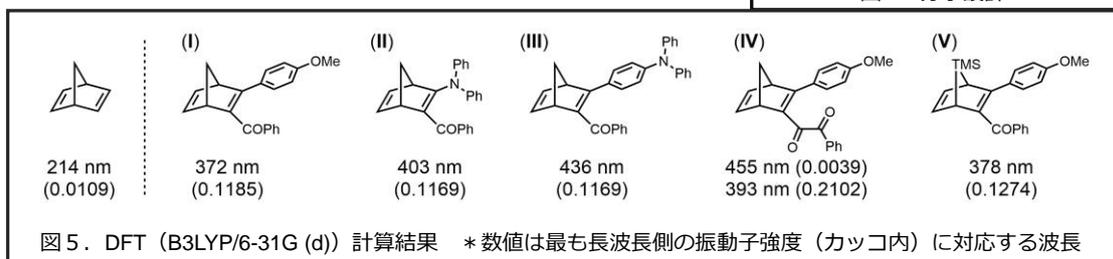
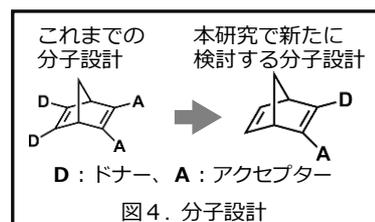
3. 研究の方法

ノルボルナジエン (NBD) 誘導体のフォトクロミック特性の改善およびフォトクロミック挙動を系統的に明らかにするために、(A) 量子化学計算による分子設計、(B) 設計した分子の合成、(C) 測定によるフォトクロミック挙動の解明を3つの軸に、本研究を推進した。

4. 研究成果

(1) 量子化学計算を用いた適切な置換基・分子骨格の検討

これまででは、NBD骨格の2つの二重結合部位にそれぞれドナー性置換基、アクセプター性置換基を導入していたが、片側の二重結合部位にドナーおよびアクセプター性置換基を導入した分子設計においても可視光領域に吸収帯を有する系が報告されている(図4)(*Chem. Lett.* **1982**, 1551.)。この分子設計では、市販されている試薬を前駆体として用いることが可能なため、合成が簡便になるという利点がある。また、光異性化率の改善を図るために、三重項増感剤であるベンジルやベンゾフェノン骨格部位をアクセプター性置換基として導入した誘導体を設計し、量子化学計算(DFT: B3LYP/6-31G (d))を行って適切な置換基を検討した(図5)。片側の二重結合部位にドナーおよびアクセプター性置換基を導入した系でも、比較的振動子強度の強い吸収が可視光領域に現れることがわかり、逆フォトクロミズムを示す可能性を裏付ける結果が得られた。



(2) 目的化合物の合成

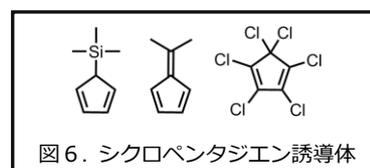
ノルボルナジエン誘導体(NBD)はシクロペンタジエン誘導体(CPD)とアルキン誘導体(Alkyne)とのDiels-Alder反応により合成を試みた。

(2-1) アルキン誘導体の合成

ドナー性およびアクセプター性置換基を両末端に有したアルキン誘導体の合成を行った。具体的には、ドナー性置換基としてメトキシ基またはジフェニルアミノ基、アクセプター性置換基としてベンゾイル基を有するアルキン誘導体を合成した。

(2-2) 目的化合物の合成

市販のシクロペンタジエン誘導体と、(2-1)で合成したアルキン誘導体とのDiels-Alder反応を行って、目的化合物の合成を試みた。様々な条件、また、数種のシクロペンタジエン誘導体(図6)で合成を試みたが、Diels-Alder反応がうまく進行せず、目的物合成には至らなかった。今回の本研究では、目的の物性発現を主体に分子設計を行ったが、合成法も考慮した分子設計が必要であった。



結果として目的物合成には至らなかったが、今後、NBD誘導体合成時に有用となる知見は得られた。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計4件)

- ① 田邊 千佳・波多野 さや佳・石橋 千英・朝日 剛・安倍 学
『キノイド構造を有するノルボルナジエン誘導体の光物性』
日本化学会第99春季年会、2019年

- ② 田邊 千佳・波多野 さや佳・安倍 学
『キノイド構造を有するノルボルナジエン誘導体の光物性』
2018 年光化学討論会、2018 年
- ③ Sayaka Hatano, Chika Tanabe, Manabu Abe
“Development of a Photo-Induced Fast Spin-State Switching Molecule”
24th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 24), 2018 年
- ④ 田邊 千佳・波多野 さや佳・安倍 学
『光照射時のみスピン状態が変化する光スイッチング分子の光物性』
日本化学会第 98 春季年会、2018 年

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。