

機関番号：12701

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

研究成果の概要（和文）：フォトクロミズムに伴って生成する二つの安定な状態が、可視部に吸収を持たないような熱不可逆ステルスフォトクロミックシステムを、短段階の合成経路で合成した。さらに、100%のジアステレオ選択性で光環化するジアリールエテン、非常に高い量子収率で光環化するビスチアゾリルインデノン誘導体の合成を行った。また、スピロオキサジンの光着色体から無色体への熱戻り反応を架橋ポリシロキサンにペンダントして行くと、溶液中同様の速い速度で戻ることを示した。

研究成果の概要（英文）：Thermally irreversible stealth photochromic system, which is composed of two colorless states, has been prepared with a short synthetic steps. In addition, a diarylethene which cyclizes photochemically with 100% diastereoselectivity, and a bithiazolylindenone derivative which cyclizes with high quantum yield, have been synthesized. It has also been showed that the colored form of spirooxazine attached to the cross-linked polysiloxane returns to the stable colorless form with the fast reaction rate as in solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	21,700,000	0	21,700,000
2008年度	22,200,000	0	22,200,000
2009年度	25,100,000	0	25,100,000
2010年度	17,900,000	0	17,900,000
年度			
総計	86,900,000	0	86,900,000

研究分野：有機光化学、有機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：フォトクロミズム・新規分子・紫外域フォトクロミズム・電子環状反応・ジアステレオ選択性・光環化量子収率・ポリシロキサン・高速熱戻り反応

## 1. 研究開始当初の背景

フォトクロミズムとは、ある物質が二つの安定な状態の間を可逆的に往復するとき、少なくとも一つの経路が光によって誘起される現象のことを言う。通常は物質の色の変化を伴っており、多くは無色と有色の状態の間で変換する。有色の状態は、可視光によって無色に戻ることが多く、可視光に暴露すると光

反応が起きてしまう。そこで、二つの安定な状態がともに無色である、すなわち紫外域にしか吸収を持たないような物質であれば可視光に暴露することができる。そのような物質はこれまでほとんど知られていなかった。これを不斉な液晶であるコレステリック液晶の選択反射の変化と関連させて、可視光にさらせるフォトクロミック化合物を用いた

液晶ディスプレイに用いることが可能となる。

この場合、コレステリック液晶の選択反射を制御するために、フォトクロミック物質に不斉要素を組み込み、光によってその不斉要素の可逆的変換を行う必要がある。さらに、その変換を光で行うためには、光エネルギーを効率的に用いる、すなわち光変換の量子収率を高くする必要がある。また、光変換の速度を速めるには、どのような媒体がよいか考慮する必要もある。これらのことを念頭に置いて研究を開始した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、以下のようである。

(1) フォトクロミズムによって生じる二つの安定な状態がどちらも可視部に吸収を持たないような新規な系を創出する（ステルスフォトクロミズム）

(2) ヘキサトリエン系に属する熱不可逆なフォトクロミック系において、高いジアステレオ選択性をもって環化するような新規な化合物を創出する（高立体選択的光環化反応系）

(3) ヘキサトリエン系に属する熱不可逆なフォトクロミック系において、大きな量子収率で環化するような新規な化合物を創出する（高効率光環化反応系）

(4) 熱可逆なフォトクロミック系において、光で生じた着色種の無色体への熱戻り反応が高速に起きるような、媒体を含めたシステムを構築する（高速消色反応系）

## 3. 研究の方法

(1) ステルスフォトクロミズム：吸収位置ができるだけ短波長になるように、分子設計を綿密に行う。また、できるだけ簡便にフォトクロミック化合物が合成できるように工夫する。

(2) 高立体選択的光環化反応系：ジアステレオ選択的に光環化が起きるように分子設計を綿密に行う。二つの不斉要素を導入する系と一つの不斉要素を導入する系を考え、二つ導入するときには立体異性体が混ざらないように注意する。立体選択性が100%に近づくと、副生成物の生成量が微量になるので、光反応によって生じる可能性がある異性体を見逃さないよう注意する。

(3) 高効率光環化反応系：ヘキサトリエン系化合物で光環化反応が起きる際に、結合を生成する二つの炭素原子の位置を的確に固定できれば光環化反応の量子収率が増大する。このことを目標として、分子内における相互作用を利用してヘキサトリエン系周辺の立体配座を固定するような分子設計を行う。また、そのために必要な分子骨格を設計する。実験を行うにあたっては、量子収率が1に近

づくとその測定に一層の正確さを求められるので、光量の測定などを精度良く行う。

(4) 高速消色反応系：熱可逆フォトクロミック化合物と媒体との相溶性が悪いと、単にフォトクロミック化合物をポリマー媒体に溶解させるだけでは溶解度が上げられないので、ポリマーにペンダントして一体化する。その媒体として、ガラス転移点の低いポリマーであるポリシロキサンを用いる。さらに、固体媒体として用いるために架橋する。

## 4. 研究成果

(1) ステルスフォトクロミズム：分子設計と短段階合成ルートの模索の結果、シクロペンタノンのアルドール縮合で得られるシクロペンチリデンシクロペンタノンとアセチル芳香族化合物の交差マクマリーカップリングによって良いものが得られそうであったので、4種類のアセチルチアゾールを用いて合成を行った。その結果、2,5-ジメチルチアゾールとのカップリングで得られた化合物が、開環体、環化体とも吸収が完全に紫外部にあり、当初の目的どおりのステルスフォトクロミックシステムが実現できた。

(2) 高立体選択的光環化反応系：ジアリールエテンの環化位置の二つの炭素には、通常どちらにもメチル基がついている。ビスベンゾチエニルエテンにおいて、このメチル基を不斉炭素を持つ置換基に置き換え、その置換基間の反発を利用してヘキサトリエン部位のラセンを制御し、光環化反応を行わせることを考えた。その結果、温度と溶媒を選択すると99:1以上の立体選択性で環化反応を起こせることが分かった。特に、両方のベンゾチオフェンの2位でエテン部に結合した化合物は、 $-70^{\circ}\text{C}$ でマイナーな生成物が観測できなくなり、100%の選択性が実現できた。

(3) また、別のアプローチとして、チオフェン環の片側を完全にふさいでしまって、環化が片方の面からしか起きえない、面不斉を有する化合物の合成を行った。その結果、実験結果と計算による予測とから、溶媒や反応温度にかかわらず100%の選択性で一つの環化体が生成する系を構築することに成功した。

(4) 高速消色反応系：ヒドロシリル化によってナフトオキサジンをポリジメチルシロキサン(PDMSO)主鎖にペンダントし、さらにPDMSO主鎖間を架橋して、セルフスタンディングなフィルムを作成した。これと、各種溶媒中、およびPMMAおよびPDMSOにドープしてフィルムに成形したものと光反応性、熱による消色反応性を比較したところ、PDMSOペンダント系は光着色性、熱消色性とも溶媒中に匹敵して優れており、PMMAドープ系は熱戻りが遅く、PDMSOドープ系は濃度が上げられなかった。

## 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 18 件)

- ① S. Uehara, Y. Hiroto, S. Minkovska, K. Suzuki, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Photochromic Behavior of a Bisthiethylene Bearing Cu(I)-Phenanthroline Complexes”, *Dyes and Pigments* DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.003, 査読有, 2011, 印刷中.
- ② M. Kose, Ç. Y. Şekerci, K. Suzuki, Y. Yokoyama, “Synthesis of Photochromic 2,3-Bis(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-1,4-Naphthoquinone Derivatives”, *J. Photochem. Photobiol., A, Chem.*, 査読有, 219, 2011, 58 - 61.
- ③ T. Gushiken, S. Ujiie, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Alkoxyphenyl-Substituted Symmetric Liquid Crystalline Diamantane Derivatives”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 84, 2011, 269 - 282.
- ④ Y. Yokoyama, T. Hasegawa, T. Ubukata, “Highly Diastereoselective Photochromic Ring Closure of Bisbenzothienylethenes Possessing Dual Fluorinated Stereocontrollers”, *Dyes and Pigments*, 査読有, 89, 2011, 223 - 229.
- ⑤ T. Shiozawa, M. K. Hossain, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Ultimate diastereoselectivity in the ring closure of photochromic diarylethene possessing facial chirality”, *Chem. Commun.*, 査読有, 46, 2010, 4785 - 4787.
- ⑥ A. Kikuchi, Y. Harada, M. Yagi, T. Ubukata, Y. Yokoyama, J. Abe, “Photoinduced Diffusive Mass Transfer in o-Cl-HABI Amorphous Thin Films”, *Chem. Commun.*, 査読有, 46, 2010, 2262 - 2264.
- ⑦ T. Gushiken, M. Saito, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Fast decoloration of spironaphthooxazine bound to bridged poly(dimethylsiloxane) network”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 査読有, 9, 2010, 162 - 169.
- ⑧ 横山 泰, “いかにしてフォトクロミック電子環状反応を立体選択的に行うか”, *有機合成化学協会誌*, 査読有, 68, 2010, 52 - 63.
- ⑨ K. Morinaka, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Structurally Versatile Novel Photochromic Bisarylindenone and Its Acetal: Achievement of Large Cyclization Quantum Yield”, *Org. Lett.*, 査読有, 11, 11, 2009, 3890 - 3893.
- ⑩ Y. Ishibashi, T. Katayama, C. Ota, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, H. Miyasaka, “Ultrafast Laser Spectroscopic Study on Photochromic Cycloreversion Dynamics in Fulgide Derivatives: One-photon and Multiphoton-gated Reactions”, *New J. Chem.*, 査読有, 33, 2009, 1409 - 1419.
- ⑪ T. Ubukata, S. Fujii, Y. Yokoyama, “Reversible phototriggered micromanufacturing using amorphous photoresponsive spirooxazine film”, *J. Mater. Chem.*, 査読有, 19, 2009, 3373 - 3377.
- ⑫ Y. Yokoyama, “Chiral photochromism based on 6 $\pi$ -electrocyclization”, *New J. Chem.*, 査読有, 33, 2009, 1314 - 1319.
- ⑬ Y. Yokoyama, T. Shiozawa, Y. Tani, T. Ubukata, A unified strategy for exceptionally high diastereoselectivity of photochromism of chiral diarylethenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 48, 2009, 4521 - 4523.
- ⑭ T. Gushiken, M. Kawasaki, T. Sagisaka, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Diamantane: A thread stitching up photochromism and liquid crystals”, *Proc. SPIE*, 査読有, 7050, 2008, 70500B-1 - 70500B-11.
- ⑮ Y. Fujimoto, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Dendrimer diarylethenes: Memory effect of conformation in polymer matrices”, *Chem. Commun.*, 査読有, 2008, 5755 - 5757.
- ⑯ T. Ubukata, K. Takahashi, Y. Yokoyama, “Photoinduced Surface Relief Structures Doped with Photochromic Spiropyran”, *J. Phys. Org. Chem.*, 査読有, 20, 2007, 981 - 984.
- ⑰ N. Eguchi, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Thermally Reversible Novel Photochromic Dihydroindoles”, *J. Phys. Org. Chem.*, 査読有, 20, 2007, 851 - 856.
- ⑱ T. Ubukata, S. Yamaguchi, Y. Yokoyama, “Photoinduced Surface Relief Structures Formed on Polymer Films Mixed with Diarylethenes”, *Chem. Lett.*, 査読有”, 36, 2007, 1224 - 1225.

[学会発表] (計 113 件)

- ① 横山 泰, “ヘキサトリエン系フォトクロミック化合物の新規な分子修飾と高性能化”, 第 7 回バイオオプティクス研究会, 2010 年 12 月 4 日, 東京農工大小金井キャンパス, 東京
- ② 横山 泰, “ポリマーの中でどうやって光反応・熱反応を高速化するか”, 横浜キートテクノロジー創生フォーラム 2010, 2010 年 11 月 2 日, 横浜情報文化センター, 神奈川

- ③ T. Ubukata, “Phototriggered Mass Transfer Induced by Spatial Photoisomerization”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ④ J. Kochi, “Photochromism of Novel Arylbutadienes”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑤ Y. Hiromoto, “Complexation Behavior of Diarylethene Possessing 1,10-Phenanthroline Moiety”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑥ K. Suzuki, “Photochromism of Novel 3,4-Bisthiazolylcoumarins”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑦ H. Ogawa, “Photochromism of Novel Bisarylindenols”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑧ T. Hasegawa, “Highly Diastereoselective Photochromic Ring Closure of Diarylethenes with Two Chiral Side Arms”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑨ Y. Yokoyama, “Complete Regulation of Diastereoselectivity in Photochemical Cyclization of Facially Chiral Bisthienylethene”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑩ T. Gushiken, “Photochromic Performance of Spiroanthoxazine Attached to Three-dimensional Polysiloxane Network”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑪ K. Tonozuka, “Phototriggered Micromanufacturing Using Photoresponsible Amorphous Naphthopyran Film”, 3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑫ K. Okuno, “Multiphoton Photochromic Reaction of Diarylethene and Fulgide Derivatives: Correlation of Reaction Yields”, 6th International Symposium on Organic Photochromism, 2010年10月18日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑬ T. Ubukata, “Phototriggered

- Microfabrication of Amorphous Spirooxazine Films”, 6th International Symposium on Organic Photochromism, 2010年10月20日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑭ Y. Ishibashi, “Laser-induced Multiphoton Photochromic Reaction Dynamics of Diarylethene and Fulgide Derivatives”, 6th International Symposium on Organic Photochromism, 2010年10月20日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑮ S. Delbaere, “Photochemical Ring-Closure of Chiral Diarylethenes: An NMR Conformational Analysis”, 6th International Symposium on Organic Photochromism, 2010年10月21日, 日石横浜ホール, 神奈川
- ⑯ 横山 泰, “完全なジアステレオ選択的フォトクロミック環化反応を示す面不斉ジアリールエテン”, 2010年光化学討論会, 2010年9月8日, 千葉大学, 千葉
- ⑰ 横山 泰, “フォトクロミック化合物の高性能化—分子構造と分子環境—”, 第5回分子情報ダイナミクス研究会, 2010年3月30日, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館, 吹田市
- ⑱ 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, 近畿大学本部キャンパス, 東大阪市
- ⑲ 横山 泰, “電子環状反応におけるステルスフォトクロミズム”, 科研費特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第5回公開シンポジウム, 2010年1月22日, 青山学院大学, 東京
- ⑳ 横山 泰, “6 $\pi$ 電子環状反応に基づく高性能フォトクロミック系”, 第8回機能性分子シンポジウム, 2009年12月19日, 筑波大学学際物質科学研究センター, つくば市
- ㉑ 横山 泰, “超高性能フォトクロミックシステム—高立体選択性と高反応性—”, 第6回バイオオプティクス研究会, 2009年12月4日, 北海道大学, 札幌市
- ㉒ Y. Yokoyama, “Synthesis and Photochromism of Diarylethenes with Exceptionally High Diastereoselectivity”, The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2009年11月10日, Rihga Royal Hotel Kyoto, 京都市
- ㉓ Y. Yokoyama, “Novel High-performance Photochromic Compounds Based on 6 $\pi$ -Electrocyclization Reactions”, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2009年11月3日, Chungnam, Korea

- ②④ Y. Yokoyama, “High Performance Photochromic Systems Based on 6 $\pi$ -Electrocyclization”, International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, 2009年10月26日, Shanghai, China
- ②⑤ 横山 泰, “電子環状反応に基づくステルスフォトクロミズム”, 特定領域研究「フォトクロミズム」第4回公開シンポジウム, 2009年9月1日, 北海道大学学術交流会館, 札幌市
- ②⑥ Y. Yokoyama, “A Unified Strategy to Achieve Ultimately High Diastereoselectivity of Photochromism of Diarylethenes”, XXIVth International Conference on Photochemistry, 2009年7月21日, Toledo, Spain
- ②⑦ 横山 泰, “新規・高性能フォトクロミックシステム”, 特定領域研究「フォトクロミズム」第3回公開シンポジウム, 平成21年1月24日, 京都テルサ, 京都
- ②⑧ 横山 泰, “高立体選択的6 $\pi$ 電子系フォトクロミック反応”, 第5回バイオオプティクス研究会, 平成20年12月19日, 光産業創成大学院大学, 浜松
- ②⑨ Y. Yokoyama, “Ultimate Diastereoselectivity in Photochromic Diarylethenes”, Japanese-French Joint Symposium “New horizons of photochromism”, 平成20年10月13日, Arras, France
- ③⑩ Y. Yokoyama, “The Ultimate Diastereoselectivity of Photochromic Diarylethenes”, The 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photosciences, 平成20年9月26日, Jeju, Korea
- ③⑪ 横山 泰, “電子環状反応に基づくステルスフォトクロミズム”, 特定領域研究「フォトクロミズム」第2回公開シンポジウム, 平成20年9月22日, 東京大学本郷, 東京
- ③⑫ Y. Yokoyama, “Diamantane: A Thread Stitching up Photochromism and Liquid Crystals”, SPIE Liquid Crystals XII, 平成20年8月11日, San Diego, CA, USA
- ③⑬ Y. Yokoyama, “Photochromism of Diarylethenes with Exceptionally High Diastereoselectivity”, XXIInd IUPAC Symposium on Photochemistry, 平成20年7月31日, Gothenburg, Sweden
- ③⑭ 横山 泰, “ dendroliマージアリアルエテンのフォトクロミズム”, 第1回有機フォトクロミズムシンポジウム, 2007年11月16日, 東京大学本郷, 東京
- ③⑮ 横山 泰, “キララな芳香族リンカーを持つジリアルエテンオリゴマーのフォトクロミズム”, 2007年光化学討論会, 2007年9月27日, 信州大学, 松本
- ③⑯ 横山 泰, “フォトクロミズムにおける

不斉”, 日本学術振興会第174委員会第23研究会, 2007年12月12日, 主婦会館プラザエフ, 東京

③⑰ Y. Yokoyama, “Methods to Enhance the Reactivity of Diarylethenes in Polymer Matrices”, International Symposium on Photochromism 2007, 2007年10月9日, Vancouver, Canada

〔図書〕(計2件)

① 横山 泰・具志堅剛史, シーエムシー出版, “機能性色素の合成と応用技術”, 松居正樹監修, 第1編合成編第10章「フォトクロミック色素の合成」担当, pp. 141 - 156 (総ページ数338), 2007

② 横山 泰 (監修)・廣田 洋・石原晋次, “演習で学ぶ有機化合物のスペクトル解析”, 東京化学同人, 総ページ数186, 2010

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

①  
名称: Novel Diamantane Compounds, Liquid Crystalline Compounds, and Liquid Crystalline Compositions

発明者: Y. Yokoyama, T. Gushiken, T. Ubukata

権利者: 横浜国立大学・J X日鉱日石エネルギー

種類: New U. S. National Phase Application  
番号: 12/922,285

出願年月日: 2010年9月13日

国内外の別: 外国

②  
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

③  
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: 2009-059992

出願年月日: 2009年3月12日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

<http://www.yokoyama-lab.ynu.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

生方 俊 (UBUKATA TAKASHI)  
横浜国立大学・工学研究院・助教  
研究者番号：00344028  
(H21→H22：連携研究者)

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：