

令和元年5月31日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03858

研究課題名(和文) 環ひずみ解消を駆動力とするフォトクロミズムの高速化

研究課題名(英文) Development of fast photochromism system based on strained molecular structures

研究代表者

中嶋 琢也 (Nakashima, Takuya)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：70379543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：光照射により着色し、速やかに自発(熱)消色する高速フォトクロミズムは様々な分野での応用が期待される。本研究では、通常、高い着色熱安定性で知られるジアリールエテン系の6電子環状反応系における着色体の不安定化と自発消色反応の高速化を目的とした。具体的には、分子構造への摂動、着色閉環体における多環式化合物への置換基導入による分子歪みの誘起等により、着色反応の高速化を実現した。また、高速フォトクロミズムと同一の分子構造をプラットフォームとしたキラル光学特性をスイッチングする分子システムの開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、無色体と着色体が双安定として知られるジアリールエテン系化合物において、着色体の熱安定性を下げ、自発消色反応を加速することを試みたことに学術的な意義がある。一方、現在、広く利用されているスピロピラン系の化合物よりも光着色性、化学的安定性に優れたジアリールエテン系化合物において高速自発消色を実現したことにより、サングラス等の調光活性化化合物の選択肢を広げたことは、社会的に意義のある成果である。

研究成果の概要(英文)：Fast photochromism systems have been attracting interest for a wide range of applications. The acceleration of spontaneous fading reaction in the photochromic diarylethene system based on 6-pai electrocyclization reaction was attempted. Modulations in the chemical structure especially on the geometry of polycyclic closed- and colored-ring form have successfully led to the acceleration of color fading reaction. Several bulky substituents were introduced at the both sides of photochromic reactive 6-pai system, leading to a substantial acceleration of color fading reaction. A macrocyclic compound was also prepared based on a photochromic tetrathiazole, giving a strained colored form having a bicyclic structure with less thermal stability. The tetrathiazole platform was applied to chiroptical photoswitches.

研究分野：光化学

キーワード：光化学 フォトクロミック反応 環状化合物 立体配座制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高速フォトクロミズムは、光照射により生成する異性体 B の安定性が低く、始状態 A への活性化エネルギー ΔG^\ddagger が小さい場合に起こる(図 1)。高速フォトクロミック分子としては、古くはスピロナフトピラン、ヘキサアリアルピスイミダゾールが活発に研究されている。一方、6 電子環状反応を示すジアリールエテン類については、優れた着色性、多彩なスイッチング性能に関わらず、秒オーダーの自発消色は実現されていない。ジアリールエテンの光異性体の双安定性は、始状態 A の芳香族性の低下による相対的不安定化とそれに伴う ΔG^\ddagger の増大に起因する。従って、6 電子環状反応系におけるフォトクロミズムの高速化には、A 状態の安定化と B 状態の不安定化が指針とされる。

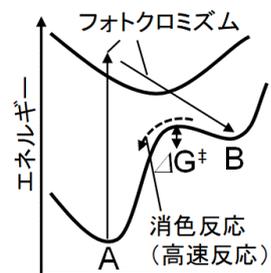


図 1. 高速フォトクロミズムのエネルギーダイアグラム

2. 研究の目的

優れた着色性能、固体反応性を有する 6 電子環状反応を基盤とした高速フォトクロミズムの実現を目的とした。特に、着色状態における閉環構造の環ひずみを誘起し、ひずみ解消を駆動力とした熱開環反応の加速を試みた。

3. 研究の方法

(1) フォトクロミックターアリーレンにおける構成ヘテロ芳香族と置換基効果の検討、(2) テトラチアゾールの大環状化によるフォトクロミズムの高速化について検討を行った。

4. 研究成果

(1) フォトクロミックターアリーレンにおける構成ヘテロ芳香族と置換基の効果

1 の 2 つのチアゾール環をより芳香族安定化エネルギーの高いチオフェンに置換した 2 ($R_1, R_2 = \text{Me}$) において、閉環体の暗所室温消色反応速度が 70 倍加速することを報告している。¹⁾ これは、図 1、A 状態の相対安定化に対応している。さらに、ここで、 R_1, R_2 にかさ高い置換基のフェニル基を導入したところ、 $k = 0.3 \text{ s}^{-1}$ と 2 ($R_1, R_2 = \text{Me}$) と比較して、さらに 30 万倍加速されることを見出した。これは、かさ高い置換基の導入により、閉環体 **b** 構造の多環式構造へ静的かつ動的な歪みを誘起し、閉環体の相対安定性を低下させていることが期待される。そこで、6 電子系両端への置換基導入効果を系統的に評価した。基本構造として、溶液中においてほぼ 100% の量子効率で着色する³⁾を基本構造として置換基効果を評価した。光反応活性炭素上の置換基を Me 基から Ph 基に変換したところ、70 倍の加速が観測された。さらに、三重結合を有するエチニルフェニル基やエチニルトリメチルシリル (TMS) 基を導入したところ、1000 倍以上の消色反応の加速が得られた。反応点上の置換基のかさ高さを比較すると、エチニル基に比べて Ph 基の方がよりかさ高い。一方、エチニル TMS 基を有する **3b** において、Ph 基のものに対して 20 倍の加速効果が得られたことから、かさ高い置換基による多環式構造への静的な歪みの誘起よりも、三重結合の伸縮振動に伴う、多環式構造への動的な歪みが **3b** から **3a** への熱開環反応に寄与していることが示唆された。

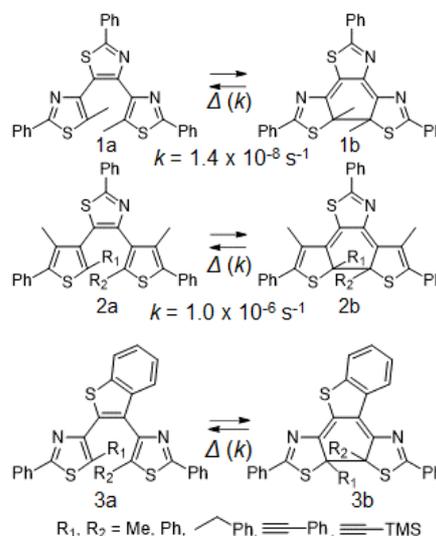


表 1. 化合物 3 の熱消色反応

R_1, R_2	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Me	3.6×10^{-9}
Ph	2.6×10^{-7}
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	3.8×10^{-9}
---Ph	1.3×10^{-6}
---TMS	5.1×10^{-6}

さらに、ターアリーレン系着色体の熱消色反応は一電子酸化したラジカルカチオン状態で加速されることを見出している。³⁾ **1b** は 1 当量の一電子酸化剤の添加により $k = 0.33 \text{ s}^{-1}$ の速度で **1a** に開環する。中性状態に対して、 2.3×10^7 の加速は、ラジカルカチオン状態において、熱開環反応の活性化エネルギーが大きく低下することに対応している(図 2)。さらに、化合物 1 のメチル基をフェニル基で置換することによりラジカルカチオン状態の熱消色反応が 140 倍加速することを見出した。また、ラジカルカチオン状態は分子間電荷移動により伝搬するため、触媒量の酸化剤の添加により、室温において連鎖反应的に消色反応が進行する。³⁾

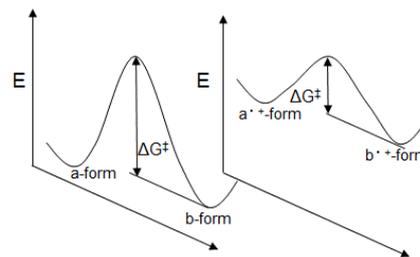


図 2. ラジカルカチオン状態におけるエネルギーダイアグラム

(2) テトラチアゾールの大環状化によるフォトクロミズムの高速化

テトラ(2-フェニル)チアゾール **4a** は分子内非共有結合的相互作用により一回巻きのヘリックス構造を安定立体配座として形成する。⁴⁾ **4b** の室温熱消色反応半減期は 60 日程度で通常のフォトクロミックターアアリーレンと同程度であった。**4a** の両末端のフェニル基にアリルオキシ基を導入し、分子内オレフィンメタセシス反応により連結し、大環状化合物 **5a** を合成した。**4a** と **5a** の ¹H NMR を比較したところ、連結部位のフェニル基のプロトンにおいて環電流効果によるシグナルの高磁場シフト、メチル基においても対面するチアゾール環由来の環電流効果による高磁場シフトが観察され、分子内での構造固定化が支持された。閉環体 **5b** は二環性の化合物であり、多環式構造への歪み誘起が期待される。**4b** と **5b** において可視域の光吸収に寄与する 共役構造はほぼ同様であるのに対し、吸収スペクトルにおいては、**4b** の可視域の吸収ピークが 612 nm から **5b** において 680 nm と 68 nm もの長波長シフトが観測された。これは、連結部による多環式共役構造への歪み誘起による立体的構造変化を示唆している。実際、**5b** における熱消色反応は **4b** に対して 20 倍加速した。

一方、**5a** においてらせん反転が抑制されていると仮定すると、キラルティーを有する。そこで、**5b** において (*R,S*) 体と (*S,R*) 体をキラルカラムで分離し、円二色性 (CD) 測定を行ったところ、鏡像の CD スペクトルを得た。しかし、**5a** への消色反応において、CD シグナルが消失したことから、**5a** においてはらせん反転が抑制されていないことが分かった。

(3) テトラチアゾールを基盤とするキラルスイッチング分子の開発

熱消色反応の加速と並行して、テトラチアゾールを基本骨格とするキラルスイッチング材料の開発を進めた。キラル置換基の導入により、テトラチアゾールのらせんの巻き方向が制御可能である。キラル光学特性、特に、円偏光発光 (CPL) の光スイッチングを目指して、化合物 **6a**、**7a** の合成を行った。**6a** において、側鎖基として導入したフェニルアラニン部位は分子内水素結合の方向を制御し、らせんの巻き方向を規定し、**6a** は CD 活性を示した。また、6 電子環状反応は立体選択的に進行し、**6a** の光反応におけるジアステレオ選択性はキラル HPLC 測定から 100% であることが分かった。また、発光性のピレン部位は、らせんの巻き方向に従ってキラル配列され、エキシマー発光に伴う CPL 特性を示す。一方、**6b** においてピレンユニット間の近接は解消され、CPL シグナルは消失した。

続いて、**6a** のピレン部位を Eu(III) 錯体で置換した **7a** を合成した。**7a** の局所錯体構造は光学不活性 (ラセミ) な配位構造を形成するが、キラルテトラチアゾールの骨格に沿って不斉に近接されるため、配位構造に偏りが生じ、光学活性となることを見出した。また、**7a** の状態において、Eu(III) イオンの f-f 遷移に基づく強い赤色発光を示した。絶対法により求めた発光量子収率は 20% であった。さらに、CPL 測定を行ったところ、フェニルアラニンスペーサーのキラルティーに対応して、ミラー型の CPL シグナルを与えた。一方、UV 照射により化合物 **7a** は光反応を起こし、**7b** を与えた。**7b** においても発光が確認され、9% の発光量子収率を与えた。CPL 測定においては、シグナルの消失を確認し、また、CD 測定からもシグナルの消失を確認した。近接した Eu(III) 錯体間が離れることで、キラル配位構造が解消されたものと思われる。

< 参考文献 >

- 1) Nakashima, T.; Atsumi, K.; Nakagawa, T.; Hasegawa, Y.; Kawai, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3212-3218.
- 2) Fukumoto, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1565-1568.

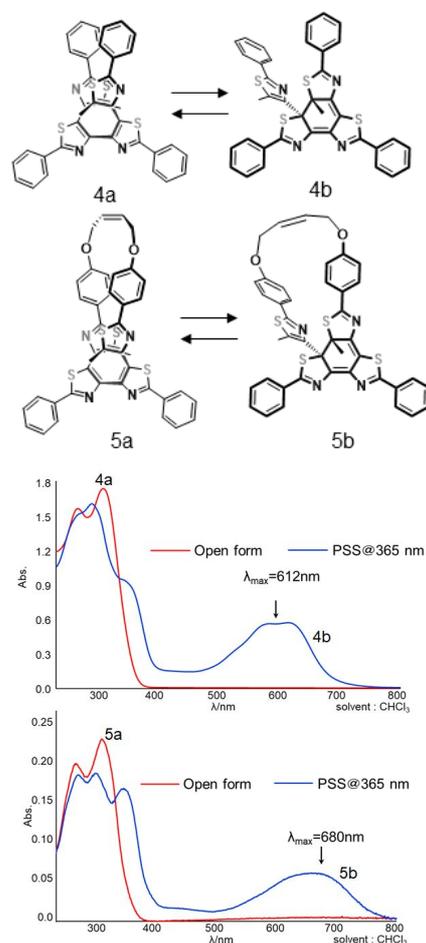
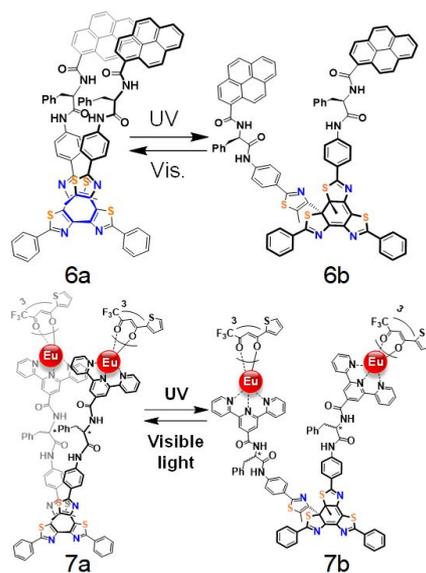


図 3.4 および 5 のフォトクロミック反応とスペクトル変化



- 3) Nakashima, T.; Kajiki, Y.; Fukumoto, S.; Taguchi, M.; Hirota, S.; Kawai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19877-19883.
- 4) Nakashima, T.; Yamamoto, K.; Kawai, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16972-16980.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 件)

- Martin, C. J.; Rapenne, G.; Nakashima, T.; Kawai, T., Recent progress in development of photoacid generators. *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, *34*, 41-51. (査読有)
doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2018.01.003
- Martin, C. J.; Minamide, M.; Dela Cruz Calupitan, J. P.; Asato, R.; Kuno, J.; Nakashima, T.; Rapenne, G.; Kawai, T., Terarylenes as Photoactivatable Hydride Donors. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13700-13706. (査読有)
doi: 10.1021/acs.joc.8b01877
- Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Yamada, M.; Yuasa, J.; Rapenne, G.; Kawai, T., Hierarchical Emergence and Dynamic Control of Chirality in a Photoresponsive Dinuclear Complex. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2151-2157. (査読有)
doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b00690
- Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kuno, J.; Yamada, M.; Kawai, T., Dynamic Modulation of Circularly Polarized Luminescence in Photoresponsive Assemblies. *ChemNanoMat* **2018**, *4*, 815-820. (査読有)
doi: 10.1002/cnma.201800124
- Calupitan, J. P. D. C.; Guillermet, O.; Galangau, O.; Yengui, M.; Echeverría, J.; Bouju, X.; Nakashima, T.; Rapenne, G.; Coratger, R.; Kawai, T., Adsorption of Terarylenes on Ag(111) and NaCl(001)/Ag(111): A Scanning Tunneling Microscopy and Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5978-5991. (査読有)
doi: 10.1021/acs.jpcc.7b11122
- Calupitan, J. P. D. C.; Galangau, O.; Guillermet, O.; Coratger, R.; Nakashima, T.; Rapenne, G.; Kawai, T., Synthesis and Photochromism of Chloro- and tert-Butyl-Functionalized Terarylene Derivatives for Surface Deposition. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2451-2461. (査読有)
doi: 10.1002/ejoc.201601657
- Li, R.; Nakashima, T.; Kawai, T. A self-contained photoacid generator for super acid based on photochromic terarylene. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 4339-4341. (査読有)
doi: 10.1039/C7CC01635B
- Kanazawa, R.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photophysical Properties of a Terarylene Photoswitch with a Donor-Acceptor Conjugated Bridging Unit. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 1638-1646. (査読有)
doi: 10.1021/acs.jpca.7b00296
- Li, R.; Nakashima, T.; Kanazawa, R.; Galangau, O.; Kawai, T. Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16250-16257. (査読有)
doi: 10.1002/chem.201603768
- Iijima, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. Stereoselective Photoreaction in P-Stereogenic Dithiazolylbenzo[B]Phosphole Chalcogenides. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 10048-10055. (査読有)
doi: 10.1039/C6NJ02446G
- Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Shimizu, D.; Kawai, T. Photoswitching of an Intramolecular Chiral Stack in a Helical Tetrathiazole. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5171-5174. (査読有)
doi: 10.1039/C6CC01277A
- Galangau, O.; Delbaere, S.; Ratel-Ramond, N.; Rapenne, G.; Li, R. J.; Calupitan, J. P. D.; Nakashima, T.; Kawai, T. Dual Photochemical Bond Cleavage for a Diarylethene-Based Phototrigger Containing Both Methanolic and Acetic Sources. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11282-11290. (査読有)
doi: 10.1021/acs.joc.6b02256
- Calupitan, J. P.; Nakashima, T.; Hashimoto, Y.; Kawai, T. Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a Pi-Extended Photochromic Terarylene. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10002-10008. (査読有)
doi: 10.1002/chem.201600708
- Nakashima, T.; Tsuchie, K.; Kanazawa, R.; Li, R.; Iijima, S.; Galangau, O.; Nakagawa, H.; Mutoh, K.; Kobayashi, Y.; Abe, J.; Kawai, T. Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7023-7026. (査読有)
doi: 10.1021/jacs.5b02826
- Li, R.; Nakashima, T.; Galangau, O.; Iijima, S.; Kanazawa, R.; Kawai, T. Photon-Quantitative 6πai-Electrocyclization of a Diarylbenzo[B]Thiophene in Polar Medium. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1725-1730. (査読有)

doi: 10.1002/asia.201500328

Galangau, O.; Nakashima, T.; Maurel, F.; Kawai, T. Substituent Effects on the Photochromic Properties of Benzothiophene-Based Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8471-8482. (査読有)

doi: 10.1002/chem.201500647

[学会発表](計 20 件)

西大地, MEAISONNEUVE Stephane, XIE Juan, 中嶋琢也, 河合壯, -シクロデキストリンをベースとしたターアリーレン 7 量体の合成と異性化特性, 日本化学会第 9 9 春季年会, 甲南大学 (兵庫県神戸市) 2019 年 3 月 19 日

山本孟, 朝戸良輔, 水津了, Jan Patrick Calupitan, 中嶋琢也, 河合 壯, 半導体ナノ粒子表面におけるフォトクロミック分子の増幅的酸化反応系の構築, 2018 年光化学討論会, 関西学院大学 (兵庫県西宮市) 2018 年 9 月 7 日

松岡志織, 中嶋琢也, 河合壯, 環状テトラアリーレンの合成と光反応, 2018 年光化学討論会, 関西学院大学 (兵庫県西宮市) 2018 年 9 月 7 日

Asato, R.; Calupitan, J. P.; Okada, G.; Nakashima, T.; Kawaguchi, N.; Yanagida, T.; Rapenne, G.; Kawai, T. X-Ray Induced Amplified Cycloreversion of Photochromic Terarylene, 27th IUPAC Photochemistry, Dublin (Ireland) 2018 年 7 月 12 日

松岡詩織, 橋元祐一郎, 中嶋琢也, 河合壯, Synthesis and Characterization of Photochromic Cyclic Tetra-arylenes, 日本化学会第 9 8 春季年会, 日本大学 (千葉県船橋市) 2018 年 3 月 21 日

Nakashima, T. Circularly polarized luminescence in chiral self-assembled molecular systems, 2017 年光化学討論会, 東北大学 (宮城県仙台市) 2017 年 9 月 4 日

橋元祐一郎, 中嶋琢也, 山田美久, 湯浅順平, 河合壯, Photo-Switching of Circularly Polarized Luminescence in a Dinuclear Europium Complex, 2017 年光化学討論会, 東北大学(宮城県仙台市) 2017 年 9 月 4 日

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Yamada, M.; Kawai, T. Photochromic dinuclear europium (III) complex, The 28th International Conference on Photochemistry, Strasbourg (France) 2017 年 7 月 17 日

Nakashima, T. Emergence and Control of Circularly Polarized Luminescence through Supramolecular Interactions, Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials, 分子科学研究所 (愛知県岡崎市) 2017 年 6 月 25 日

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photo-switching of Circularly Polarized Luminescence Based on Photochromic Foldamer, 日本化学会第 9 7 春季年会, 慶応大学 (神奈川県横浜市) 2017 年 3 月 17 日

中嶋琢也, キラル自己組織化分子システムからの円偏光発光制御, 日本化学会第 9 7 春季年会, 慶応大学 (神奈川県横浜市) 2017 年 3 月 16 日

Nakashima, T. Circularly Polarized Luminescence in Soft Materials, IUMRS-ICYRAM2016, Bangalore (India), 2016 年 12 月 12 日

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photo-control of Circularly Polarized luminescence with Photochromic Tetra-thiazole, 9th Asian Photochemistry Conference, 南洋理工大学 (Singapore), 2016 年 12 月 7 日

Nakashima, T. Emergence and Control of Circularly Polarized Luminescence through Hierarchical Structural Control in Chiral Dye Systems, 9th Asian Photochemistry Conference, 南洋理工大学 (Singapore), 2016 年 12 月 7 日

藤原昂平, 中嶋琢也, 河合壯, フォトクロミックターアリーレンの熱消色反応における反応点置換基の効果, 第 6 回化学フェスタ, タワーホール船堀 (東京) 2016 年 11 月 15 日

橋元祐一郎, 中嶋琢也, 河合壯, フォトクロミックテトラアリーレンによるピレンの発光特性制御, 第 6 回化学フェスタ, タワーホール船堀 (東京) 2016 年 11 月 15 日

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photoswitching of an intramolecular chiral stack in a photochromic tetra-arylene, 2016 年光化学討論会, 東京大学 (東京都) 2016 年 9 月 6 日

Nakashima, T.; Hashimoto, Y.; Kawai, T. Switching of Circularly Polarized Luminescence with Light, The 26th IUPAC international symposium on photochemistry, 大阪市中央公会堂 (大阪市) 2016 年 4 月 5 日

藤原昂平, 中嶋琢也, 河合壯, ターアリーレンの熱消色反応における置換基効果, 同志社大学 (京都府京田辺市) 2016 年 3 月 24 日

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kawai, T. Dynamic Control of Intramolecular π -Stacking with Photochromic Tetra-arylene, 2015 年光化学討論会, 大阪市立大学 (大阪市) 2015 年 9 月 9 日

[その他]

ホームページ等

http://mswebs.naist.jp/LABs/kawai/Personal/nakashima%20HP/index_nakashima.html

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。