

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17844

研究課題名(和文) 合理的分子設計に基づく逆フォトクロミック分子の創製

研究課題名(英文) Development of a novel negative photochromic compound with the rational molecular design

研究代表者

波多野 さや佳 (Hatano, Sayaka)

広島大学・理学研究科・助教

研究者番号：30648689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000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、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を開拓して今までにない機能性材料へと展開させることを目的として、逆フォトクロミズムを示す分子骨格の検討を行った。

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 species is more stable than colorless one and 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 develop of a novel negative photochromic compound with a rational molecular design.

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

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。大多数のフォトクロミック分子は、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。一方で、光により消色する“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を示す分子骨格が明確になれば、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。



図1. 逆フォトクロミズム

多くのジアリールエテン誘導体は、閉環体(着色体)よりも開環体(消色体)の方が安定なために、紫外光照射により消色体から着色体に変化する通常のフォトクロミズムを示すが、その戻り反応過程では、可視領域の光を照射することによって結合が切れることで共役長が減少するために、消色反応が起こる(図2)。つまり、逆フォトクロミズムを生じさせるためには消色体よりも着色体が安定であり、なおかつ、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ことになる。

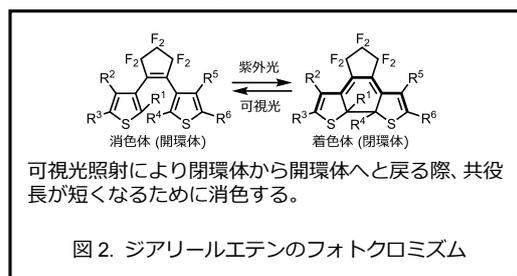


図2. ジアリールエテンのフォトクロミズム

ノルボルナジエン(NBD)は光照射により二重結合部位の結合組み換えが起こることで、クアドリシクラン(QC)と呼ばれる多環状炭化水素へと変化し、触媒または熱的に元のNBDに戻ることが報告されている(図3)。この系では、光照射によりNBDの2つの二重結合が開裂して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。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エネルギー移動に起因する吸収が長波長領域に現れることも報告されている(*J.*

Photochem. **1985**, 29, 27.)。この際、光照射によって生成するQCではそのような吸収は見られず、NBDよりも短波長領域にのみ吸収帯が現れる。つまり、NBD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出来るフォトクロミック分子として応用可能であると言える。

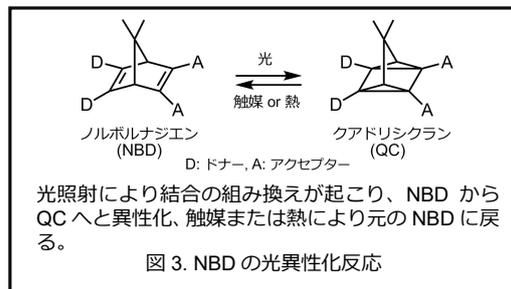


図3. NBDの光異性化反応

2. 研究の目的

本研究では、逆フォトクロミズムを示すことが期待されるノルボルナジエン誘導体のフォトクロミック挙動に及ぼす置換基効果を精査して、逆フォトクロミック分子の合理的な分子設計と創製手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

逆フォトクロミック分子の分子設計に関する知見を得るために、(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。

- 量子化学計算による逆フォトクロミック分子として適切なドナー性・アクセプター性置換基の検討
- 設計した分子の合成
- フォトクロミック挙動の検討

4. 研究成果

<量子化学計算による逆フォトクロミック分子として適切なドナー性・アクセプター性置換基の検討>

量子化学計算(DFT: B3LYP/6-31G(d))を行い、適切な置換基の検討を試みた(図4)。

No	アクセプター (A)	波長[nm]*1		$\Delta E_{(QC-NBD)}$ [kJ mol ⁻¹]
		NBD	QC	
I	CN	532	254	98.1
II	COOMe	487	258	90.7
III	NO ₂	693	340	88.0
IV	CONHPh	526	310	45.6
V	COPh	533	398	100.5

*ドナー(D): p-メトキシベンゼン
*1: 最も長波長側の振動子強度に対応する波長

可視光領域に吸収; NBD: 有り, QC: なし
→ 逆フォトクロミズム
 $\Delta E_{(QC-NBD)}$ 値: 大, 高い置換基の導入
→ 熱戻り着色反応速度の高速化

図4. DFT (B3LYP/6-31G(d)) 計算結果

過去の研究報告に基づき (*Chem. Lett.* **1987**, *16*, 195.)、ドナー性置換基としては *p*-メトキシベンゼンを用い、アクセプター性置換基の検討を行った。その結果、照射前の NBD では可視光領域に振動子強度を有するのに対し、光異性体の QC では、可視光領域には振動子強度が存在しないことがわかった。この結果は、NBD 誘導体が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により、“逆フォトクロミズム”を示すことを支持していると言える。また、QC と NBD とのエネルギー差 $\Delta E_{(QC-NBD)}$ 値も、アクセプター性置換基に依存することが判明した。つまり、アクセプター性置換基により、熱戻り着色反応の速度を制御することが可能であると言える。さらに、別途行った DFT 計算結果より、嵩高い置換基 (例えば *tert*-ブチル基) を導入することでも $\Delta E_{(QC-NBD)}$ 値が増大することがわかった。以上の結果および合成方法を踏まえ、本研究ではまず、ドナー性置換基として *p*-メトキシベンゼン、アクセプター性置換基として -COPh 基 (V) を導入した化合物 **9NBD** を設計した (図 5)。

<目的化合物 **9NBD** の合成>

目的化合物 **9NBD** の合成スキームを図 5 に示す。Grignard 試薬を用いたカップリング反応 (化合物 **5** → 化合物 **6**)、化合物 **6** の分子内環化反応を経てシクロペンタジエン誘導體 **7** を合成した。続いて、別途合成予定のアルキン誘導體 **8** との Diels-Alder 反応により、化合物 **9NBD** の合成に成功した。

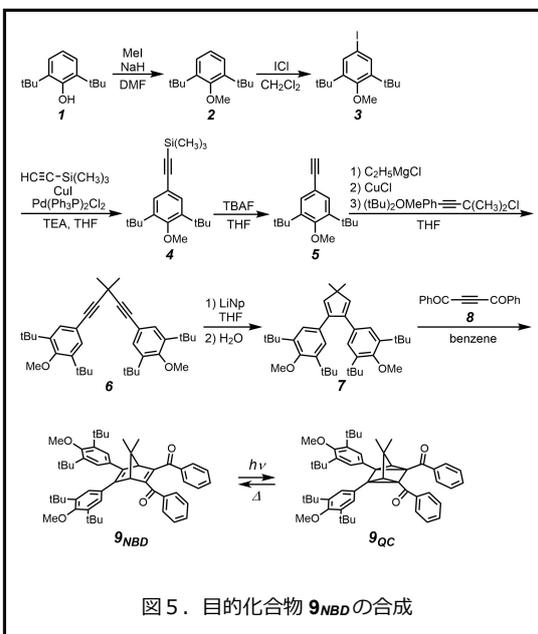


図 5. 目的化合物 **9NBD** の合成

<目的化合物 **9NBD** のフォトクロミック挙動の検討>

目的化合物 **9NBD** のフォトクロミック特性を検討した。照射によって生じた QC 誘導體から NBD 誘導體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、および照射前の NBD 誘導體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 6 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 誘導體から着色体の NBD 誘導體に約 10 分程度で戻っていると見える。この結果から、新たに分子設計を行って合成した NBD 誘導體が期待通り、逆フォトクロミズムを示すこと、つまり、NBD 誘導體を用いることで、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。

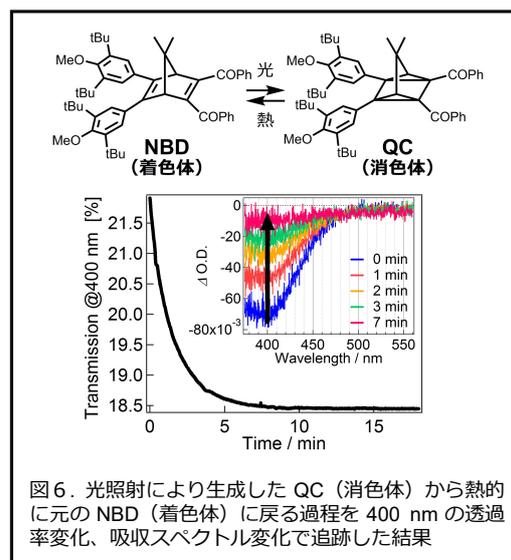


図 6. 照射により生成した QC (消色体) から熱的に元の NBD (着色体) に戻る過程を 400 nm の透過率変化、吸収スペクトル変化で追跡した結果

しかし、これら新規 NBD 誘導體は、(1) QC への光異性化率が極めて低い、(2) NBD 誘導體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。

<今後の展望>

適切なドナー性・アクセプター性置換基の検討を行って、これまでの研究成果から明らかとなった以下の課題を克服する新規 NBD 誘導體を探究し、それら誘導體のフォトクロミック挙動を系統的に明らかにする。

- ・光異性化率の向上
- ・簡便な合成経路の構築
- ・長波長領域に大きな吸光係数を有する NBD 誘導體の設計

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 6 件)

(1) H. Dushanee M. Sriyathne, Sujan K. Sarkar, Sayaka Hatano, Manabu Abe, Anna D. Gudmundsdottir, “Photolysis of 3,5-diphenylisoxazole in argon matrices”, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3638. DOI: 10.1002/poc.3638 (査読有)

(2) Yasuyuki Nakamura, Tasuku Ogihara, Sayaka Hatano, Manabu Abe, Shigeru Yamago, “Control of the termination mechanism in radical polymerization by viscosity: Selective disproportionation in viscous media”, *Chem. –Eur. J.* **2017**, *23*, 1299. DOI: 10.1002/chem.201605645 (査読有)

(3) Jianhuai Ye, Sayaka Hatano, Manabu Abe, Ryohei Kishi, Yusuke Murata, Masayoshi Nakano, Waldemar Adam, “A Puckered Singlet Cyclopentane-1,3-diyl: Detection of the Third Isomer in Homolysis”, *Chem. –Eur. J.* **2016**, *22*, 2299. DOI: 10.1002/chem.201504855 (査読有)

(4) Kousei Kanahara, MD Mizanur Rahman Badal, Sayaka Hatano, Manabu Abe, Shuhei Higashibayashi, Naoto Takashina, Hidehiro Sakurai, “Intra- and Intermolecular Reactivity of Triplet Sumanenetrione”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1612. DOI: 10.1246/bcsj.20150230 (査読有)

(5) Yasuyuki Omokawa, Sayaka Hatano, Manabu Abe, “Electron-spin resonance (ESR) characterization of quintet spin-state bis-nitroxide-bearing cyclopentane-1,3-diyl diradicals”, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 116. DOI: 10.1002/poc.3381 (査読有)

(6) Katsuya Mutoh, Yuki Nakagawa, Sayaka Hatano, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, “Entropy-controlled biradical-quinoid isomerization of a p-conjugated delocalized biradical”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1151. DOI: 10.1039/c4cp04606d (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

(1) 波多野 さや佳、下川 知恵、安倍 学、“Strategy for Establishment of Negative Photochromic Molecules with the Rational Designs”、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)

(2) 波多野 さや佳、“合理的分子設計に基づく逆フォトクロミック分子の開発”、新学術領

域・高次複合光応答分子システムの開拓と学理の学理の構築 第 5 回若手セミナー、2017 年 1 月 21 日、大阪大学豊中キャンパス基礎工学部国際棟 (大阪府・豊中市)

(3) 波多野 さや佳、下川 知恵、安倍 学、“合理的分子設計に基づく新規逆フォトクロミック分子に関する研究”、2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 7 日、東京大学駒場第一キャンパス (東京都・目黒区)

(4) 波多野 さや佳、“合理的分子設計に基づく逆フォトクロミック分子の創製”、第十一回有機元素化学セミナー、2016 年 6 月 4 日、京都大学宇治キャンパス (京都府・宇治市)

(5) Sayaka Hatano、“Strategy for construction of novel negative photochromic compound with the rational molecular design”, The 26th IUPAC Symposium on Photochemistry, 2016 年 4 月 4 日、大阪市中央公会堂 (大阪府・大阪市)

(6) 波多野 さや佳、下川 知恵、安倍 学、“合理的分子設計に基づく逆フォトクロミック分子の開発”、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 26 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)

(7) Chie Shimokawa, Sayaka Hatano, Manabu Abe, “Development of a fast spin-state switching system triggered by photolysis”, 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2015), 2015 年 12 月 17 日、ハワイコンベンションセンター (ホノルル・アメリカ)

(8) 下川 知恵、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開発”、2015 年光化学討論会、2015 年 9 月 11 日、大阪市立大学 杉本キャンパス (大阪府・大阪市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波多野 さや佳 (HATANO, Sayaka)
広島大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：30648689