

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655123

研究課題名（和文） フォトクロミズムと酸塩基反応の協同効果による溶解性の制御

研究課題名（英文） Control of solubility aided by co-operative work of acid-base reaction and photochromism

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）：フェナントロリンを分子の両外側に持つジアリールエテンについて、開環体がシュウ酸と塩を形成して凝集し、閉環体が塩を形成せずに溶解する現象を詳しく調べた。その結果、シュウ酸だけが特異的に相互作用して凝集・沈殿することが明らかになった。フォトクロミズムによって酸の濃度を制御できるスピロピランを加えた系を構築した。プロトン濃度の変化に伴い、吸収極大波長の可逆ファインチューニングが実現できた。

研究成果の概要（英文）：We have examined a phenomenon that the open form of a diarylethene having two phenanthroline groups outside the molecule forms a salt with oxalic acid which results in the precipitation, but its closed form does not form a salt with oxalic acid. We concluded it forms precipitation only with oxalic acid.

We added a spiroopyran which can generate a proton in solution by the photochromic reaction. We have succeeded in construction of a system that can show the fine-tuning of the absorption wavelength by photoirradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光物性・フォトクロミズム・酸塩基反応

## 1. 研究開始当初の背景

ジアリールエテンは、現在立教大学の入江正浩教授が 1988 年に発表して以来、世界中のフォトクロミズム研究者が用いるようになった日本発のフォトクロミック化合物である。申請者のグループでも 1995 年くらいから、それまでのフルギド以外にジアリールエテンの研究を開始した。主にジアステレオ選択的光環化反応を起こすフォトクロミック系の構築のためのテンプレートとしてジアリールエテンを用いてきた。これらの化合物は、環化部位のヘキサトリエンの配座を固定する工夫を分子内に持たせたものである。研究開始に先立ち、錯形成あるいは塩の形成

が可能な部位を持つジアリールエテン **1** を合成した。キラルなジカルボン酸などと錯形成させて、ヘキサトリエン部位の立体構造を制御しようと考えたからである。その最初の段階として、化合物 **1** とシュウ酸を溶媒中で混合したところ、塩が析出し白色の沈殿が生じた。そこに紫外光を照射すると、沈殿が溶けると同時に青く着色した。すなわち、無色の開環体の塩は溶解度がきわめて小さいが、固体状態でも光反応を起こして閉環し、生じた閉環体の塩は溶媒に溶解する。このような、開環状態と閉環状態で溶媒への溶解度が大きく異なる系は報告されておらず、きわめて興味深い系である。

このようなスイッチングの系は、吸収スペクトルの大きな変化、蛍光のオンオフ、円二色性や旋光度の変化、などの旧来からよく知られている光学的なものに加えて、結晶形の違いによる撥水性・親水性の変化、金属蒸着性の変化などの、物質との相互作用のスイッチングが知られているが、溶解度の可逆的变化については研究開始時点で報告がなかった。このような系は、光によって溶液中の微粒子の形成・溶解を制御できるので、光の散乱を制御したり、物質の膜透過や輸送を制御したりすることにつながる概念である。

## 2. 研究の目的

(1) どのような有機酸と塩を形成し、光反応に伴って溶解度の変化を引き起こすかを明らかにする。同時に、析出した塩の構造を、種々の機器分析手法を塚手明らかにする。次に、どのような媒体中でこの現象が観測されるか、その範囲を検討する。まず溶媒の種類を検討し、その後ポリマーやゲルなど固体媒体中で凝集が起きるか検討し、この現象の一般性と特殊性を検証する。

(2) 酸の有無によって吸収スペクトルが変化することを利用して、酸の放出・取り込みが光によって行えるフォトクロミック分子を用い、**1**の環化着色体の可視部の吸収を光照射によってファインチューニングできる系を構築する。

## 3. 研究の方法

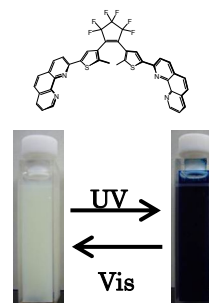
(1) 化合物**1**がどのような酸と相互作用して無色体の凝集が起き、紫外光照射によって着色体になると溶解するか、また着色体の吸収極大波長の長波長化が起きるか、を調べる。特に、この現象が起きることがわかっているシュウ酸と、同様にサイズが小さいスクアリン酸について集中的に調べる。また、化合物**1**の類縁体を合成し、この現象の一般性と特殊性を確認する。

(2) 光の散乱・透過を光で制御できる系の構築を目指す。また、酸の放出・取り込みを光照射によって行えるフォトクロミックなスピロピランを用いて系内のプロトン濃度を制御し、**1**の環化着色体の吸収帯のファインチューニングを行う。

## 4. 研究成果

(1) フェナントロリンを分子の両外側に有するジアリールエテン**1**について、開環体がシュウ酸と塩を形成して凝集・沈殿し、閉環体が塩を形成せずに溶解する現象を詳しく調べた。まず、二塩基酸の種類を変えて試したところ、マロン酸、コハク酸、スクアリン酸はNMRからフェナントロリンと相互作用を

示していることは確認できたが、凝集・沈殿を起こすことはなかった。従って、シュウ酸だけが**1**と特異的に相互作用して凝集・沈殿することが明らかになった。



(2) フェナントロリン以外の配位子をもつ化合物を合成した。9-フェニルフェナントロリン、ピピリジン、および2-(2-インドリル)ピリジル基を両側に有する化合物を合成した。しかしこれらは、シュウ酸および他のカルボン酸と凝集・沈殿の現象を示さなかった。従って、この現象は、**1**とシュウ酸との間の特異的な現象であることが明らかになった。

(3) **1**の着色体は、強酸が存在するとその吸収極大が大きく長波長化する。そこで、プロトンの発生を制御できるスピロピランを**1**と共存させ、スピロピランのフォトクロミズムによって系内のプロトン濃度を増減させられる系を作った。その結果、スピロピランのフォトクロミズムによって酸の濃度が増加すると、**1**の着色体の吸収極大が8nm長波長化し、熱によって元に戻ると吸収波長も元に戻った。これにより、光による吸収極大波長の可逆ファインチューニングが可能になった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計12件)

(1) M. Fukagawa, I. Kawamura, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Enantioselective Photochromism of Diarylethenes in Human Serum Albumin”, Chem. -Eur. J., 査読有, in press.

DOI: 10.1002/chem.201301459.

(2) M. Kose, E. Orhan, K. Suzuki, A. Tutar, C. S. Ünlü, Y. Yokoyama, “Preparation and photochromic properties of 2,3-bis(aryl)benz[f]indenones”, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 査読有, 257, 50-53 (2013).

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.012>

(3) H. Ogawa, K. Takagi, T. Ubukata, A. Okamoto, N. Yonezawa, S. Delbaere, Y. Yokoyama, “Bisarylindenols: fixation of conformation leads to exceptional properties of photochromism based on  $6\pi$ -electrocyclization”, *Chem. Commun.*, 査読有, 48, 11838–11840 (2012). DOI: 10.1039/C2CC35793C

(4) T. Ubukata, S. Fujii, K. Arimatsu, Y. Yokoyama, “Phototriggered micromanufacturing using photoresponsive amorphous spirooxazine films”, *J. Mater. Chem.*, 査読有, 22, 14410–14417 (2012). DOI: 10.1039/C2JM32149A

(5) T. Ubukata, S. Yamamoto, Y. Moriya, S. Fujii, Y. Yokoyama, “Photo-triggered Surface Relief of Polystyrene Films – Highly Photo-sensitive Formation by the Addition of a Benzophenone Derivative”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 25, 675–678 (2012). [https://www.jstage.jst.go.jp/article/photopolymer/25/5/25\\_675/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/photopolymer/25/5/25_675/_pdf)

(6) T. Ubukata, Y. Moriya, Y. Yokoyama, “Facile one-step photopatterning of polystyrene films”, *Polym. J.*, 査読有, 44, 966–972 (2012). doi:10.1038/pj.2012.40

(7) S. Delbaere, J. Berthet, T. Shiozawa, Y. Yokoyama, “Photochromic C2-Symmetric Chiral Diarylethene: From the Initial State to the Final State”, *J. Org. Chem.*, 査読有, 77, 1853–1859 (2012). doi.org/10.1021/jo202466g

(8) K. Suzuki, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Dual-Mode Fluorescence Switching of Photochromic Bisthiazolylcoumarin”, *Chem. Commun.*, 査読有, 48, 765–767 (2012). DOI: 10.1039/c1cc16516j

(9) S. Uehara, Y. Hiromoto, S. Minkovska, K. Suzuki, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Photochromic behavior of a bisthienylethene bearing Cu(I)-1,10-phenanthroline complexes”, *Dyes and Pigments*, 査読有, 92, 861–867 (2012). doi:10.1016/j.dyepig.2011.04.003

(10) T. Gushiken, S. Ujiie, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Alkoxyphenyl-Substituted Symmetric Liquid Crystalline Diamantane Derivatives”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 84, 269–282 (2011). doi:10.1246/bcsj.20100259

(11) M. Kose, C. Y. Sekerci, 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, 58–61 (2011). doi:10.1016/j.jphotochem.2011.01.016

(12) Y. Yokoyama, T. Hasegawa, T. Ubukata, “Highly diastereoselective photochromic ring closure of bisbenzothienylethenes possessing dual fluorinated stereocontroller”, *Dyes and Pigments*, 査読有, 89, 223–229 (2011). doi:10.1016/j.dyepig.2010.03.008

[学会発表] (計 38 件)

(1) Y. Yokoyama, “Control of Stereochemistry in Photochromism based on  $6\pi$ -Electrocyclization”, 7th International Symposium on Photochromism (招待講演), 2013, Berlin, Germany.

(2) Y. Yokoyama, T. Shiozawa, Y. Tani, H. Ogawa, M. Fukagawa, “Chirality Control in Photochromism based on  $6\pi$ -Electrocyclization”, Molecular Chirality 2013, Kyoto, Japan.

(3) Y. Yokoyama, “Stereoselectivity in Photochromism based on  $6\pi$ -Electrocyclization”, 1st JF-Symponia (招待講演), 2013, 相模原.

(4) 横山 泰, “Control of Stereochemistry in Photochromism of Hexatriene Systems”, NAIST・AGU・YNU 三大学共同セミナー (招待講演), 2013, Kyoto, Japan.

(5) M. Fukagawa, I. Kawamura, T. Ubukata, Y. Yokoyama, “Enantioselective Photochromism of Diarylethene Derivatives in Human Serum Albumin”, 7th PHENICS International Network Symposium, 2012, Nantes, France.

(6) Y. Yokoyama, “Activities of the Central Ethene Unit of Hexatriene – Cyclohexadiene Photochromes”, 7th PHENICS International Network Symposium, 2012, Nantes, France.

(7) Y. Yokoyama, H. Ogawa, K. Takagi, T. Ubukata, A. Okamoto, N. Yonezawa, S. Delbaere, “Bisarylindenols: Thermally Irreversible Photochromism with Unprecedented High Performance”, 12th International Kyoto Congress on Organic Chemistry, 2012, Kyoto, Japan.

(8) 横山 泰, “ヘキサトリエン系フォトクロミズムの立体制御と機能制御”, 第6回スマート分子材料研究室講演会「分子組織構造による光電子機能創成」(招待講演), 2012, 札幌.

(9) 横山 泰, “有機フォトクロミズムー光による分子の構造・物性・機能のスイッチー”, 横浜国立大学平成24年度第3回学術

ディスクコース (招待講演), 2012, 横浜.

(10) K. Suzuki, T. Ubukata, Y. Yokoyama,  
“Dual-Mode Fluorescent Switching of  
Photochromic Bisthiazolylcoumarin”, The  
24th IUPAC Symposium on Photochemistry,  
2012, Coimbra, Portugal.

(11) 横山 泰・深川真衣, “ヒト血清アル  
ブミンをテンプレートとする不斉フォトク  
ロミック反応”, 第8回バイオオプティクス  
研究会 (招待講演), 2011, 相模原.

(12) Y. Yokoyama, “Perfect Control of  
Stereochemistry in the Photochromism  
Based on  $6\pi$ -Electrocyclization”, The  
8th Korea-Japan Symposium on Frontier  
Photoscience (招待講演), 2011, Seoul,  
Korea.

(13) Y. Yokoyama, “Stereochemical  
Control of Photochromic Reactions and  
Properties”, Russian-French Joint  
Symposium on Organic Photochromes (招待  
講演), 2011, Chernogolovka, Russia.

(14) Y. Yokoyama, “Perfect Control of the  
Stereochemistry of Photochromic  $6\pi$ -  
Electrocyclization”, 2nd Annual World  
Congress of Catalytic Asymmetric  
Synthesis, 2011, Beijing, China.

[図書] (計4件)

(1) M. Irie, Y. Yokoyama, T. Seki 他,  
Springer Verlag, “New Frontiers in  
Photochromism”, 2013, 137-159.

(2) 横山 泰 他, 共立出版, “最先端材料  
システム One Point 8 フォトクロミズム”,  
2012, 1-12.

(3) 横山 泰, シーエムシー出版, 「フォト  
クロミズムの新展開と光メカニカル機能材  
料」(入江正浩・関隆広監修)、第2章1, “ $6$   
 $\pi$ 電子環状反応に基づくフォトクロミズ  
ムの高性能化”, 2011, 87-95.

(4) Y. Yokoyama, T. Gushiken, T. Ubukata,  
Wiley-VCH, “Molecular Switches”, 2nd Ed,  
Ed by B. L. Feringa and W. Browne, Chapter  
3, “Fulgides and Related Compounds”,  
2011, 81-95.

[その他]

ホームページ等

Yokoyama Lab.

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

## 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