

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550014

研究課題名(和文) 他波長光活性置換基の導入によるフォトクロミズムの機能制御とその変化過程の動的観察

研究課題名(英文) Control of Photochromism by Appended Photoreactive Group and Its Dynamical Observation

研究代表者

関根 あき子 (Sekine, Akiko)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：40226650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：現代の科学では、物質固有の結晶構造を制御することは非常に困難である。そこで、本研究では、望みの反応性・物性を持つ構造のフォトクロミック物質を創るために、他波長光活性置換基を導入した新規化合物を作製し、光照射により構造を変化させることで、フォトクロミズムの結晶内反応環境を変化させ、機能制御する戦略を立てて実験を行ったところ、これに成功した。さらに、制御が成功した理由について3次元構造から直接解明した。この結果は、記録材料などの応用が期待されているフォトクロミック材料の開発に役立つと期待できる。

研究成果の概要(英文)：It is difficult to change the photochromic properties in the crystal, because they depend on the initial structures of the compounds. One of our challenges is to create new crystalline materials that have in-situ control of photochromism. Thus, we designed and synthesized new hybrid type cobaloxime complexes using photochromic compounds. In the crystals, photochromism changed dynamically in association with the crystalline-state photoisomerization of cobaloxime complexes and retaining a single crystal form. In this study, new photochromic complexes and the relationships between the structure-dependent photochromic moiety and the isomerization reaction of such complexes in the crystalline state were investigated. As a result, the photochromic moieties were modified by the crystalline-state photoisomerization of cyanoethyl group, which successfully enabled the in-situ control of photochromism. This result is expected to contribute to the future development of photochromic materials.

研究分野：X線結晶化学

キーワード：フォトクロミズム 結晶相反応 固相光反応

1. 研究開始当初の背景

有機フォトクロミック化合物は、記録材料などの応用が期待され、多くの研究者が研究しているところである。我々もこれまでに、よく知られている有機フォトクロミック化合物のうちの一つであるサリチリデンアニリンの一連の誘導体について、フォトクロミック反応性・物性と結晶構造の相関について研究してきた。その結果、サリチリデンアニリン誘導体結晶の3次元構造と、フォトクロミック反応性、着色体の寿命との間には相関関係があることが明らかになった。すなわち、フォトクロミック反応性及び着色体の寿命は結晶構造依存であることが解明されたわけである。しかし、残念ながら望みのフォトクロミック物質を創ろうにも、現代の科学では、物質の結晶構造を予測したり制御したりすることは非常に困難であり、それぞれの物質固有の初期構造に由来する反応性・物性を変えることはできないという欠点がある。

そこで、本研究では、単結晶を保持したまま異性化反応する他波長光活性置換基を導入することにより、結晶構造を変化させ、フォトクロミック部位の周囲の反応環境を変えるという全く新しい戦略で、フォトクロミズムの機能制御を可能にできないかと考えた。

2. 研究の目的

他波長光活性置換基を導入することによりデュアル光反応性フォトクロミック錯体結晶を作り、他波長の光照射により光活性置換基を結晶状態で異性化反応させ、これに誘起して起こる結晶内の環境変化により、フォトクロミック分子の反応環境を変えることで、フォトクロミック反応性を制御したり、フォトクロミック物性を制御することにチャレンジする。

3. 研究の方法

まず、紫外光で光異性化反応するフォトクロミック反応基と他波長すなわち可視光で光異性化反応するアルキル基を併せ持つデュアルモードの新規コバルト錯体を合成し、単結晶を作製する。フォトクロミック反応基としては、サリチリデンアニリン誘導体またはアゾベンゼン誘導体を用い、アルキル基としては、シアノエチル基またはシアノプロピル基を用いて合成する。

次に、可視光照射でアルキル基の結晶相光異性化反応をさせることにより、結晶中のフォトクロミック反応部位周囲の結晶環境を変化させる。この際、反応後の構造を直接解析できるようにするため、単結晶状態を保持したままアルキル基の光異性化反応が進行するような最適条件を探す。結晶格子を保持しているかどうか、及び光異性化反応の進行具合は、単結晶X線構造解析により明らかにする。可視光照射時間を徐々に増やすことにより徐々に結晶内環境を変化させ、それぞれ

の結晶において、フォトクロミズムの寿命変化を測定する。寿命の変化がなぜ起こったかをアルキル基の光異性化前と異性化後の結晶構造の詳細な構造の違いを解析することにより、直接3次元で明らかにする。

さらに、フォトクロミック反応基として、異性化反応の際にトランス体からシス体へと構造変化の大きいアゾベンゼン誘導体を用いた錯体についてもそれぞれ作製して同様に調べてみる。

4. 研究成果

フォトクロミック化合物サリチリデンアミノピリジン誘導体であるサリチリデン-tert-ブチル-3アミノピリジン(3SAP)、サリチリデン-tert-ブチル-4アミノピリジン(4SAP)をそれぞれ配位子とする2種の2-シアノエチルコバルトキシム錯体を合成し、結晶を作製した。紫外光によりサリチリデンアミノピリジン部位を異性化させることができ、一方、可視光により2-シアノエチル基を異性化させることが可能で、2種の光反応を波長制御することに成功した。また最適な光反応条件を見つけることにより、単結晶状態を保ったまま2-シアノエチル錯体から1-シアノエチル錯体へ光異性化させることができた。そこで、可視光照射前の2-シアノエチル錯体結晶におけるサリチリデンアミノピリジンの着色体の退色速度と、可視光照射後の1-シアノエチル錯体へ異性化させた結晶におけるサリチリデンアミノピリジンのフォトクロミズムの退色速度をそれぞれ測定し、寿命を求めたところ、可視光照射時間が経つにつれ1-シアノエチル錯体が生成していき、これに伴って3SAPでは、寿命が短くなっていく(Fig.1)のに対して、4SAPでは寿命が長くなっていくことがわかり、他波長光活性置換基の光異性化により、フォトクロミズムの寿命の制御に成功した。

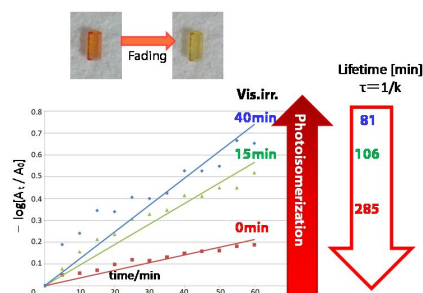


Fig.1 3SAP 錯体の着色体の寿命の変化

さらに、可視光照射後に寿命が短く変化した理由を解明するために、可視光照射前後のX線結晶構造解析を行ったところ、これらの3次元構造より、結晶中においてサリチリデンアミノピリジンに隣接している分子のシアノエチル基が異性化することにより、サリチリデンアミノピリジンの反応部位の周囲

の空間が広がったことにより、元のエノール体に戻りやすくなったためであることが明らかになった。可視光照射後に寿命が長くなった錯体に関して可視光照射前後のX線結晶構造解析を行ったところ、その逆に、結晶中においてシアノエチル基が異性化することにより、サリチリデンアミノピリジンの反応部位の周囲の空間が狭くなっており、これにより元のエノール体に戻りにくくなったため、寿命が長くなったと考えられる。

さらに、置換基の炭素鎖を伸ばした3-シアノプロピル基に置き換えた錯体でも同様に、フォトクロミズムの寿命を縮めたり、伸ばしたりすることに成功した。

また、フォトクロミック化合物であるアゾベンゼン誘導体についても、その固相光反応性を制御を目的に実験した。アゾベンゼン誘導体である4-アミノアゾベンゼンと3-フェニルアゾピリジンをそれぞれ配位させた2-シアノエチルコバロキシム錯体を新規に合成した。この2種の新規錯体は、紫外光で光反応するアゾベンゼン誘導体と可視光で光反応するシアノエチル基を併せ持つ新規デュアル錯体である。4-アミノアゾベンゼン単体は固相中ではフォトクロミズムを示さなかったが、新規錯体の結晶中にて可視光を照射してシアノエチル基を光異性化反応させた結晶を作成した後は、紫外光照射により固相中で4-アミノアゾベンゼンをトランス-シス光異性化させることに成功した。3-フェニルアゾピリジンを用いた新規錯体についても同様の結果が得られた。2-シアノエチルコバロキシム錯体の可視光照射前後の結晶構造解析結果から、2-シアノエチルコバロキシム錯体の結晶相光異性化反応により結晶中の空間環境が変化し、自由空間が増加していることが明らかとなった。

さらに、2-シアノエチル基を3-シアノエチル基に置き換えた錯体も合成して同様の実験を行ったところ、3-シアノエチル基の光異性化後は、アゾベンゼン誘導体のトランス-シス固相異性化反応速度が増大していることが明らかになった。このように固相光異性化反応性を変化させることができた理由は、X線結晶構造解析による3次元構造から、結晶中の自由空間が増加したことにより、アゾベンゼン誘導体が異性化し易い環境に変化したためであると考えられる。

以上の結果より、他波長で光反応する置換基を導入することにより、その結晶相光反応によってフォトクロミック反応基周囲の結晶環境を変化させることで、フォトクロミック反応性を変化させることが可能になった。

本研究では、フォトクロミズムの寿命の制御、反応性の制御に成功しただけでなく、その要因が原子レベルで解明されたので、これらの結果は、今後の新たな光機能性材料の設計に有効に役立たせることができると期待される。

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 2 件)

1) Hiroki Yamagiwa, Akiko Sekine
Different Photochromic Rates of Azopyridine Derivatives in New Dual Photoisomeric Cobaloxime Complex Crystals,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, **86**, 1028-1034 (2013)
doi:10.1246/bcsj.20130136

2) Akiko Sekine, Hiroki Yamagiwa, Hidehiro Uekusa
Novel Solid-state Photochromic Reaction of Azobenzene Derivative Controlled by Appended Photoreactive Group,
Chem. Lett., 査読有, **41**, 795-797(2012)
doi:10.1246/cl.2012.795

[学会発表](計 17 件)

1) 河野翼、植草秀裕、関根あき子、コバロキシム錯体の光異性化を利用したスチルベン誘導体の光二量化反応の制御、
日本結晶学会平成26年度年会、2014年11月3日、東京大学 農学部 本郷キャンパス(東京)

2) 玉利翔、植草秀裕、関根あき子、新規デュアル光反応基を持つコバルト錯体を用いた trans-cis 固相光異性化反応の制御
第4回化学フェスタ2014、2014年10月16日、タワーホール船堀(東京)

3) 関根あき子、山崎裕太、植草秀裕
デュアル結晶相光反応におけるフォトクロミズムの制御、
第23回有機結晶シンポジウム、2014年9月17日、東邦大学 習志野キャンパス(千葉)

4) Akiko Sekine, Yuta Yamazaki, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa
Control of Photochromism in Crystalline-State in Dual Photoisomeric Complexes, IUCr (23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2014年8月9日、モンリオール国際会議場(カナダ)

5) Akiko Sekine, Yuta Yamazaki, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa
Dynamical Change of Photochromic Reactivities of Salicylideineaniline Derivatives in Dual Photoisomeric Crystals,

Joint Congress of ACTS-2014 and CGOM11,
2014年6月20日、奈良県新公会堂(奈良)

6) Akiko Sekine, Sayaka Ina, Hiroki Yamagiwa,
Yuta Yamazaki, Kohei Johmoto, Hidehiro
Uekusa,
Control of photochromism in dual photoreactive
crystal
AsCA2013, 2013年12月8-9日、The Hong
Kong University of Science and Technology,
Kowloon(香港)

7) Yuta Yamazaki, Hidehiro Uekusa, Akiko
Sekine
Dynamical changes of crystalline-state
photochromic reactivity of salicylideneaniline
derivatives induced by crystalline-state γ - α
photoisomerization of cobaloxime complexes
AsCA2013, 2013年12月8-9日、The Hong
Kong University of Science and Technology,
Kowloon(香港)

8) 山崎裕太、植草秀裕、関根あき子
結晶相 光異性化反応を利用したサリ
チリデンアニリン誘導体のホトクロミック
反応性制御
日本化学会第94春季年会、2014年3月28日、
名古屋大学 東山キャンパス(愛知)

9) 山崎裕太、植草秀裕、関根あき子
コバロキシム錯体の結晶相 光異性化
反応が誘起するサリチリデンアニリン誘導
体の結晶相ホトクロミズムの動的変化
日本結晶学会平成25年度年会、2013年10月
12日、熊本大学 黒髪南地区(熊本)

10) Akiko Sekine, Sayaka Ina, Kohei Johmoto,
Hidehiro Uekusa
Control of solid-state photochromic reactivity in
hybrid-type cobaloxime complex,
ICCOSS XXI(The 21st International Conference
on the Chemistry of the Organic Solid State),
2013年8月5日、オックスフォード大学(英
国)

11) 山崎裕太、関根あき子、植草秀裕
サリチリデンアニリン誘導体を配位子とし
た シアノプロピルコバロキシム錯体の
結晶構造とホトクロミズム
日本化学会第93春季年会、2013年3月25
日、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス
(滋賀)

12) Yuta Yamazaki, Akiko Sekine, Hidehiro
Uekusa
Crystal Structure and Photochromic Reactivity of
Cobaloxime with Salicylideneaniline Derivative
AsCA2012, 2012年12月3日、アデレード(オ
ーストラリア)

13) Hiroki Yamagiwa, Akiko Sekine, Hidehiro
Uekusa
Photoreactivity Change of an Azobenzene
Derivative in γ - α Photoswitching Cobaloxime
Complex
AsCA2012, 2012年12月3日、アデレード(オ
ーストラリア)

14) Akiko Sekine, Sayaka Ina, Hiroki Yamagiwa,
Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa
In-situ Control of Photochromism of Hybrid
Type Cobalt Complexes using Crystalline-State
Photoisomerization
AsCA2012, 2012年12月4日、アデレード(オ
ーストラリア)

15) 山崎裕太、関根あき子、植草秀裕
サリチリデンアニリン誘導体を配位子とし
たコバロキシム錯体のホトクロミズムと結
晶構造
第21回有機結晶シンポジウム、2012年11月
8-10日、東京工業大学 すすかけ台キャンパ
ス(神奈川)

16) 山際浩輝、関根あき子、植草秀裕
フォトスイッチング型コバロキシム錯体に
おけるアゾベンゼン誘導体の固相光反応性
変化
第21回有機結晶シンポジウム、2012年11月
10日、東京工業大学 すすかけ台キャンパス
(神奈川)

17) 山際浩輝、関根あき子、植草秀裕
コバロキシム錯体の シアノプロピル
光異性化を利用したアゾベンゼン誘導体の
固相光異性化変化
日本結晶学会平成24年度年会、2012年10月
26日、東北大学 片平キャンパス(宮城)

6. 研究組織

(1)研究代表者
関根 あき子(SEKINE AKIKO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 40226650

(2)研究分担者
()

研究者番号:

(3)連携研究者
()

研究者番号: