

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550041

研究課題名(和文)スピロピラン類縁体の新規固相フォトクロミック反応の開拓

研究課題名(英文) Exploring new solid-state photochromism of spiropyranes

研究代表者

小川 桂一郎(OGAWA, Keiichiro)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：50114426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：スピロピラン類とその類縁体のフォトクロミズムは、溶液やポリマー中に限られ、固相では発現されないとされてきたが、申請者らは最近、固相でも低温ならばフォトクロミズムが発現することを見出した。さらに、類似の構造をもつクロメン類も、低温では固相フォトクロミズムを示すことを見出した。クロメン類の固相フォトクロミズムでは、安定な光着色体であるメロシアンニン体に加えて、不安定な光着色体の生成が定常状態拡散反射分光法によって確認され、それは非平面形配座であると推定した。

研究成果の概要(英文)：Spiropyranes and spirooxazines have long been believed to be photochromic only in solutions and in polymers, and non-photochromic in the solid state. We have shown that chromenes as well as spiropyranes and spirooxazines are generally photochromic even in the solid state and that their photoreactivity increases greatly as the temperature is lowered. In the solid-state photochromism of chromenes, in addition to stable planar merocyanine forms, unstable colored species, which are tentatively assigned to the non-planar cisoid-cisoid form, were observed.

研究分野：有機物理化学、有機結晶化学

キーワード：フォトクロミズム スピロピラン スピロオキサジン クロメン 固相光反応

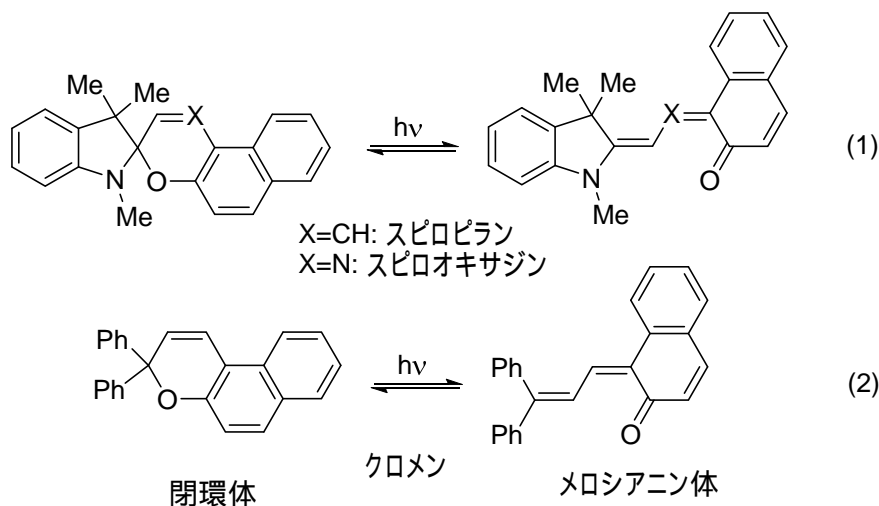
1. 研究開始当初の背景

光照射によって物質の色が可逆的に変化する現象はフォトクロミズムと呼ばれている。この現象は色彩の変化を伴うため、多くの化学者の興味を集め、100年以上昔からさまざまな化合物についての研究が報告されている。なかでも、スピロピラン類とスピロオキサジン類、およびクロメン類は、フォトクロミズムを示す代表的な化合物として知られ、反応機構などに関する基礎的な研究から、調光レンズへの利用など商品開発に至るまで、非常に幅広く研究されている。

これらの化合物の溶液に紫外光を照射すると、無色から青ないし紫色に変化し、光着色した溶液に可視光を照射するか、または暗所で放置すると、無色に戻る。このフォトクロミック反応は、式(1)、(2)に示すように、閉環

体の C-O 結合が開裂して、メロシアニン体と呼ばれる開環構造への変化であることが知られている。

これまでこのフォトクロミズムは、溶液あるいはポリマー中に限られ、固体中では発現しないとされていた。このことは多くの総説や成書にも明記されている。これに対して申請者らは最近、このフォトクロミズムが固体中でも少なくとも低温にすれば発現することを見だし、さらに、粉末試料の温度変化拡散反射スペクトル測定から、光反応による着色体の生成量が試料温度の低下とともに著しく増加することを明らかにした。



2. 研究の目的

本研究は、これまでほとんど研究されていないこれらの化合物群の固相フォトクロミック反応について、反応経路を明らかにするとともに、固相ならではの反応性を生かした、新たな特徴をもつフォトクロミック化合物の開発を目指すものである。

スピロピラン、スピロオキサジン、クロメン

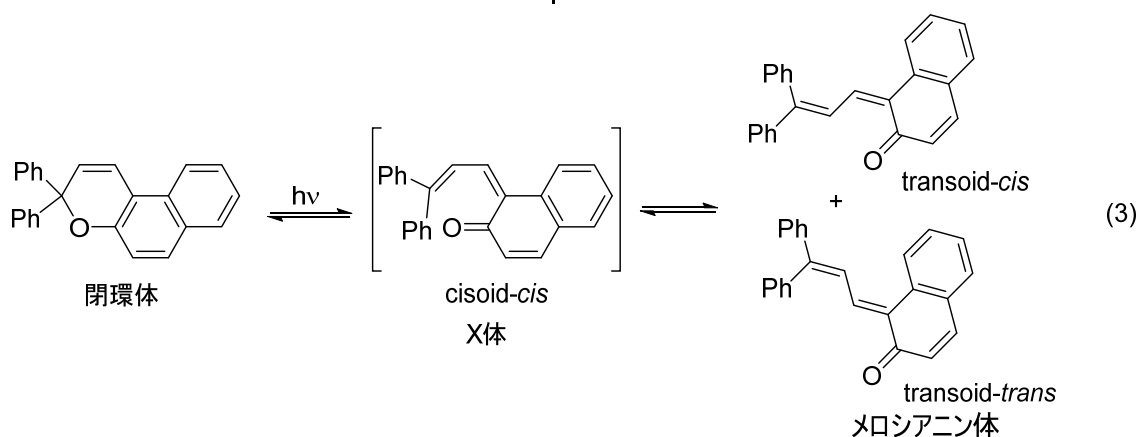
類のフォトクロミック反応では、いずれも安定な着色体はメロシアニン体であり、それには複数の幾何異性体が存在し得る。また、これらは閉環体から直接生成するのではなく、*cisoid-cis* 配座である不安定な非平面形中間体(X 体)を経由して生成することが知られている(式(3))。X 体は、非常に寿命が短く、これまで時間分解スペクトルによる観測が

数例報告されているのみである。

そこで、本研究では、スピロピラン類縁体の低温の固相光反応において、主たる着色体がX体となる例を探索し、以下の検討を行うこととした。

- (1) 固相光反応の経路を解明するため、温度変化拡散反射スペクトルを用いて、固体中に生成する複数の着色体を区別して観測し、固相反応固有の着色体であるX体の発生を確認する。

- (2) X体が拡散反射スペクトルで観測された化合物について、X体の光反応性を調べる。X体は通常は寿命が短いため、その光反応性は知られていない。これを調べることによって、これまで知られていなかった反応経路の解明につなげる。



3. 研究の方法

反応経路を解明するためには、固体中に生成する複数の着色体を区別して観測する必要がある。そのためには、可能な生成物の種類が少ない系を対象とする方が結果が分かりやすい。スピロピランおよびスピロオキサジンでは、開環体の2つの環外二重結合に幾何異性が生ずるのに対して、クロメンでは、開環体の末端オレフィン炭素の置換基が同一なので、幾何異性は一つの環外二重結合にのみ生ずる(式(3))。このため、クロメンのフォトクロミック反応で生じうる着色体の異性体の種類は、スピロピランおよびスピロオキサジンの半分となる。しかも、クロメンは、その誘導体が調光材料として実際に使用されており、フォトクロミック材料としての重要性が高い。そこで、主にクロメン類を対象として研究を進めた。

試料として、3,3-ジフェニル-3H-ナフト

[2,1-b]ピラン(1)、5,7-ジメトキシ-2,2-ジフェニル-3H-1-ベンゾピラン(2)、6,7-ジメトキシ-2,2-ジフェニル-2H-1-ベンゾピラン(3)を合成し、それらの粉末試料のフォトクロミック反応を、温度変化拡散反射スペクトルを用いて追跡した。

4. 研究成果

本研究に用いたクロメン類は固相において、室温では光着色を示さないものもあったが、いずれも低温ではフォトクロミック反応を示した。光着色の程度は、温度の低下とともに著しく増大した。これらのクロメン類のフォトクロミック反応の温度依存性が、スピロピラン類およびスピロオキサジン類と類似していることから、これらの一連の化合物群が、一般に、低温において固相フォトクロミズムを示すことが示された。

安定な光着色体であるメロシアニン体に

は、transoid-cis 配座と trasoid-trans 配座の 2 種類の平面形配座が存在するが、そのいずれもが生成していることが分かった。それに加えて、不安定な光着色体が、低温において、定常状態分光法の一つである拡散反射分光法によって観測された。その不安定光着色体は、非平面形の cisoid-cis 配座であると推定した。この不安定光着色体が生成することによって、低温での光着色反応が加速されていると考えられる。

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3件)

- 1) Hajime Kamebuchi, Masashi Okubo, Atsushi Okazawa, Masaya Enomoto, Jun Harada, Keiichiro Ogawa, Goro Maruta, Sadamu Takeda, Norimichi Kojima, Cyrille Train and Michel Verdaguer “A tricky water molecule coordinated to a verdazyl radical-iron(II) complex: a multitechnique approach” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9086-9095. DOI: 10.1039/C4CP00310A
- 2) Jun Harada and Keiichiro Ogawa, “What Molecules Are Likely or Unlikely To Undergo Pedal Motions in Crystals?” *Crystal Growth and Design*, **2014**, *14*, 5182-5188, DOI: 10.1021/cg500962y 査読有
- 3) Yasushi Seki, Atsushi Okazawa, Masaya Enomoto, Jun Harada, Keiichiro Ogawa, and Norimichi Kojima, “Altering Ferro- and Antiferromagnetic Couplings in One-Dimensional Chain Hexachlorodicuprate (II)_m (MV)[CuCl₃]₂ (MV=Mehtyl Viologen)” *Current Inorganic Chemistry*, **2013**, *3*, 94-100, DOI: 10.2174/18779441111303020004 査読有

[学会発表](計7件)

- 1) Keiichiro Ogawa, Keigo Ueki, and Jun Harada, “Solid-State Photochromism of Chromenes” The 27th European Crystallographic Meeting, August 6-12, 2012, Bergen, Norway.
- 2) K. Ogawa, M. Miura, M. Sakai, A. Uchida, and J. Harada, “Excited state proton transfer in 7-Hydroxyquinolines. Crucial role of intermolecular cyclic hydrogen bonding” The 21st International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, August 4-9, 2013, Oxford, UK.
- 3) 内田彩乃、豊田太郎、原田潤、小川桂一郎 「アゾベンゼン類の固相光反応」、2013年光化学討論会、2013年9月11-13日、愛媛大学(愛媛県松山市)
- 4) 羽賀悠史、小川桂一郎 「スチルベン類固体試料の光反応」、第23回有機結晶部会シンポジウム、2014年9月15-17日、東邦大学習志野キャンパス(千葉県習志野市)
- 5) 福田隆敏、小川桂一郎 「2-ヒドロキシピリジン類の固体状態におけるプロトン互変異性」第23回有機結晶部会シンポジウム、2014年9月15-17日、東邦大学習志野キャンパス(千葉県習志野市)
- 6) 小川桂一郎 「有機結晶に何を見るか」日本結晶学会平成26年度年会(招待講演)、2014年11月1-3日、東京大学農学部(東京都文京区)
- 7) Atushi Okazawa, Takayuki Ishida, Norimichi Kojima, Keiichiro Ogawa, “Syntheses and magnetic properties of transition-metal complexes with multi-chelating and high-spin radical ligands” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

小川 桂一郎 (OGAWA, Keiichiro)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号 50114426

(2) 研究分担者

原田 潤 (HARADA, Jun)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・

准教授

研究者番号 00313172