

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26540126

研究課題名(和文) フリップ・フロップ応答を示すフォトクロミック反応系の開発

研究課題名(英文) Development of Flip-flop Photochromic Reaction System

研究代表者

石黒 勝也 (Ishiguro, Katsuya)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40202981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,400,000円

研究成果の概要(和文)：外部刺激によりONとOFFを振動するようなフリップ・フロップ反応の実現を目指し、2位にカルボン酸を導入したノルボルナジエン(N)-クアドリシクラン(Q)光クロミック系について検討した。両者の間でpKaで2程度の酸性度の差をもつ基質を見出し、水と有機溶媒の二層系において、Nが水層で直接光照射を受け、異性化したQが有機層に選択的に溶解するような光反応が実現されたが、有機層に溶解させた光増感剤の存在によりQがNに戻る反応については、2つの層への十分な分配率の差が得られるような溶媒中では実現できなかった。現在、有機層での増感による逆反応を達成できる基質や増感剤・溶媒系について検討中である。

研究成果の概要(英文)：Flip-flop is a fundamental building block of digital electronics, in which two stable states can be switched by an external trigger pulse. Realization of flip-flop reactions may be an interesting challenge in chemistry, and such reactions may be designed using norbornadiene (N) & quadricyclane (Q) photochromic systems substituted with carboxylic acid. If a two-phase system consisting an aqueous layer with appropriate pH for solving only N and an organic layer solving Q and the photosensitizer is irradiated, N in aqueous phase is selectively isomerized to Q while Q in organic phase is sensitized resulting in the reverse isomerization to N. The acidity of a substituted N with carboxylic acid was found to have an acidity higher than that of the quadricyclane counterpart by about 2 pKa, and sufficient difference in solubility in two phases could be achieved. Study of the sensitized reverse reaction in organic phase is currently in progress.

研究分野：有機反応化学

キーワード：フリップ・フロップ フォトクロミズム 光異性化

1. 研究開始当初の背景

フォトクロミズムとは“単一の化学種が光の作用により吸収スペクトルの異なる2つの状態間を可逆的に異性化する現象”であるが、正反応と逆反応では異なる波長の光が必要であり、同一の波長のパルス光を照射しても On 状態と Off 状態の間を往復する振動は起きない。このような「振動フォトクロミズム」が実現すれば、電子回路において同一の外部刺激に対して状態の変化を導く Flip-flop 回路に相当するような反応を化学的に実現することとなる。

申請者は、以前に光化学反応の機構的研究を行う中で、パルス光を用いた場合には、連続光を照射した場合とは全く異なる速度論的效果があることに気付き、総説にまとめた経緯がある(引用文献)。ここから導かれる興味深い事象は、パルス光を1回あてる度に状態が変化するという、写像としての特性が化学反応系に現われる点にある。例えば、A/Bの2成分のフォトクロミック反応系において、両者が吸収する光を照射しても、正/逆反応が同時に進行するだけならば光定常状態(PSS)の濃度比に近づいていくだけで、パルス光を用いても Flip-flop 型の応答は期待できないが、パルス光の照射時間よりも遅い状態変化が介在する場合、光定常状態と異なる状態を作り出すことができると考えられる。そこで、デジタル回路において重要なテーマである論理式と分子エレクトロニクス等で問題となる写像としての化学反応の関連について考え、本反応系の設計に至った。

ノルボルナジエン(N)-クアドリシクラン(Q)光異性化系は、光エネルギーを化学エネルギーで貯蔵する分子として注目され、太陽光を利用するために長波長まで吸収帯をもつ分子の開発や、効率よくエネルギーを引き出すための触媒反応等の検討が活発になされてきた。また、クアドリシクランは非常に歪みエネルギーの大きな分子であり、一電子を奪われることによりラジカルカチオン種が開環して、ノルボルナジエンへの異性化がホール移動連鎖反応により進行することが知られている。高歪み化合物であるクアドリシクランのラジカルカチオン種が安定構造となるかどうかについては古くより興味を持たれていたが、申請者は、時間分解ESRによりこのラジカルカチオン種の観測に初めて成功し、マイクロ秒以上の寿命をもつことを明らかにした(引用文献)。一連の研究の過程において、長波長まで吸収帯をもち光異性化が高効率で進行する電子供与基と受容基が置換したノルボルナジエンから生成するクアドリシクランについては、ラジカルカチオン種が不安定となり、瞬時に開環することを知見として得ている。従って、この

ような基質に光電子移動の増感剤を用いた場合、電子移動によるラジカルカチオンの開環から溶媒カゴ中での逆電子移動が速やかに進行し、通常は電子移動反応では用いることが少ない無極性溶媒中でも反応が可能となることを見出している。

こうした電子供与基と受容基が置換したノルボルナジエン-クアドリシクランの反応系を用いて、Flip-flop フォトクロミズムを実現する試みについては、以前に均一溶液中でレーザーのパルス光を用いて行うことを検討したが、強力なレーザー光を用いても溶液中のノルボルナジエン分子を1パルスの光で全て異性化させる、また、増感剤が励起している寿命の間にクアドリシクランを全て開環させることは不可能であり、実現は困難であった。しかしながら、ノルボルナジエンとクアドリシクランを全く別の相に存在させ、光照射により一方向の反応を完全に進行させてから、光があたらない時間に相間の物質移動が起き、改めて光照射ができるような反応系ができれば、振動を起こすことが可能となる。

また、申請者は、電子受容基であるエステルを置換基としてもつノルボルナジエン-クアドリシクラン系について研究をしており、これをカルボン酸に変えたとき、酸性度の違いにより pH を調整した水層への溶解度が変化し、油層への物質移動が起きる反応系が実現できる可能性があると考えた。

2. 研究の目的

上記のような背景から、本研究は、電子供与基と受容基が置換したノルボルナジエン(N)-クアドリシクラン(Q)光異性化系の優れたフォトクロミック特性を用い、また、このカルボン酸誘導体が異性化に伴い酸性度が大きく変化することを利用して、直接光異性化(水層)と光増感剤を用いた電子移動異性化(油層)に「異性化による水/油層間の物質移動」を適応させ、Flip-flop フォトクロミズムを実現することを目的とした。

3. 研究の方法

N-Q 光異性化系は、Q が長波長領域に吸収をもたないため、直接の光照射では N のみを異性化させることができ、また、一電子酸化型増感剤の存在下では逆反応のみを進行させることができる。カルボン酸を導入した誘導体は、N の方が弱冠強酸であると考えられることから、水と有機溶媒の2層系を用い、水層の pH を調整することで N のみが中和されて水層に溶解し、水層では N の直接吸収による Q への光異性化が進行し、また、Q から N へは増感反応によりラジカルカチオン中間体を経る電子移動反応により進行するた

め、油層のみに溶解する増感剤を用いて選択的に逆反応を進行させることが可能と考えられる。このような反応系に必要な基質・溶媒系・増感反応について検討する。

(1) 基質

これまでの研究で、ノルボルナジエンの2, 3-位に電子受容基としてエステル基、5, 6-位に電子供与基としてフェニル基が置換したノルボルナジエンが光照射に都合の良い波長で効率よく異性化し、また、そのクアドリシクランが光電子移動により定量的に開環することがわかっており、この構造を基本として、2-位をカルボン酸とし、3-位に様々な置換基を導入した基質を合成し、ノルボルナジエンとクアドリシクランでカルボン酸のpKa値にどのように差が生じるかを検討した。

(2) 溶媒系

水と有機溶媒の二層系において、有機層の溶媒の選択と水層のpHを調整することで、出来る限り選択的にNが水層に、Qが有機層に分配されるような溶媒系を検討した。

(3) 増感反応

Qの増感反応は、芳香族ニトリル類やキノン類のような電子受容型増感剤を用いて光誘起一電子酸化を行い、こうした電子移動反応は一般的に極性溶媒中で行われるが、電子供与-受容型クアドリシクランの場合には、ベンゼンのような無極性溶媒中でも反応が進行することがわかっている。しかしながら、Qと増感剤だけによる均一溶液で起きる反応が、水との二層系で用いられる有機溶媒にそのまま適用できるとは限らず、また、増感剤が反応により生成するノルボルナジエンよりも圧倒的に強い吸収を持たなければならない等のような制約がある。こうした問題に対処できるような適切な増感剤と溶媒の組み合わせについて検討した。

4. 研究成果

(1) 基質

2位にカルボン酸を導入し、3位には、無置換体、カルボン酸、様々なアルキル基をもつエステル、アミド等を導入した多くのノルボルナジエン(N)とクアドリシクラン(Q)の酸性度について検討したところ、3位の置換基に依存して酸性度の違いが生じ、エステルの場合において両者の間でpKaで2程度の酸性度の差をもつ基質を見出した。

酸性度の差が大きくなる基質については計算化学からも検討し、pKaにより大きな差を生じる分子についても設計しており、現在その合成について検討中である。

(2) 溶媒系

水と有機溶媒の二層系では、酸のpKaに差

があっても、有機溶媒への溶解度が高く、水への溶解度が低い場合には有機溶媒に溶解してしまい、分配率に差が出ない例が数多く見出された。シクロヘキサンのような溶解度の低い無極性溶媒を用いることで、3位がエステルの基質について、Nでは8割以上が水層に、また、Qでは8割以上が有機層に溶解するような分配条件が達成された。水層に溶解したNの塩は、直接光照射により選択的に異性化し、生成したQはそのpHでカルボン酸に中和され、照射後に攪拌することで有機層に移動することが確認された。

(3) 増感反応

水との二層系で用いられる有機溶媒では、増感剤自身の溶解度や、基質であるQが溶解する濃度も限られるため、芳香族ニトリル類のような短寿命の励起一重項状態が酸化活性種となる増感剤では不利であり、ほとんど反応が進行しなかった。一方、寿命の長い励起三重項状態が反応するキノン類についても、水が混合した二層系ではアニオンラジカルのプロトン化による副反応の問題が生じ、また、電子移動の効率が悪いために溶媒からの水素引き抜き等が起きて反応がクリーンに進行せず、現在のところ実現できていない。

(4) 今後の展望

以上のように、効率よく光異性化が進行する電子供与-受容型ノルボルナジエン-クアドリシクラン反応系のカルボン酸誘導体において、ある程度大きな酸性度の差を示す基質が見出され、シクロヘキサンのような溶解度の低い無極性溶媒と水の二層系を用いることで、大部分のNが水層に溶解し、その光照射により異性化したQが有機層に移動するところまで反応が実現した。現在のところ、最終段階である有機層での光増感反応によりQがNに戻る反応において様々な制約に直面しており、残念ながらこの基質を用いる限りでは、水との二層系での十分な分配率の違いと増感反応の両方を満たすような有機溶媒はなく、基質の変更を余儀なくされている。計算化学による予測では、3位の置換基の電子求引性がpKaの差に重要であることが示唆され、また、水への溶解度を上げるためには、5, 6-位のフェニル基も変更が臨まれる。現在検討中のこうした基質の合成が成功すれば、Flip-flop フォトクロミズムの実現が期待される。

< 引用文献 >

石黒 勝也、澤木 泰彦、安定中間体効果と寄生平衡：光誘発反応を制御する重要な速度論的因子、有機合成化学協会誌、57 巻(10)、1999、856-866

Katsuya Ishiguro, Igor V. Khudyakov, Peter F. McGarry, Nicholas J. Turro, Heinz D. Roth, Time-Resolved ESR Study of the Quadricyclane Radical Cation, *J. Am. Chem.*

Soc., 1994, 116 (15), 6933-6934

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石黒 勝也 (ISHIGURO, Katsuya)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 40202981

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: