

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成9年度採択研究代表者

入江 正浩

(九州大学大学院工学研究科 教授)

「完全フォトクロミック反応系の構築」

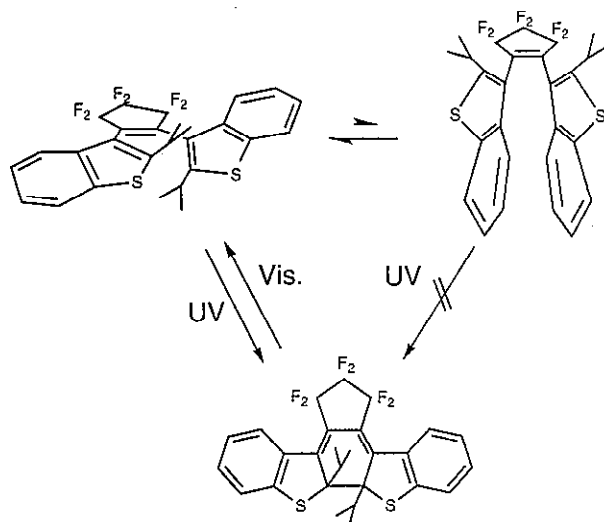
1. 研究実施の概要

熱安定フォトクロミックジアリールエテン分子群について、その極限性能（高効率性：主光反応量子収率=1、高選択性：副反応量子収率=0）の達成をめざしている。すなわち、ジアリールエテン分子系において、閉環反応量子収率が1に限りなく近い分子を設計・合成すること、また、光劣化の機構を解明して、その防止策を明らかにすることを目標とした。今年度は、前者では、嵩高い置換基の導入あるいは反応空間の規制により反応効率を向上させること、後者では、光劣化機構を劣化分子の単離・同定により解明することを試みた。

2. 研究実施内容

嵩高い置換基をもつジアリールエテン

ジアリールエテンには2つのコンフォメーション（アンチパラレルとパラレルコンフォメーション）が共存し、溶液中ではそれらが交替している。これら2つのコンフォメーションの内、アンチパラレルコンフォメーションの分子のみが光閉環反応する。この両者の存在比は、通常の2-メチルベンゾチオフェンをアリール基とするジアリールエテンにおいては、ほぼ1:1である。2位により嵩高い置換基を導入すれば、パラレルコンフォメーションをとりにくくなり、結果的にアンチパラレルコンフォメーションの割合が増大し、閉環反応量子収率が増大すると期待される。

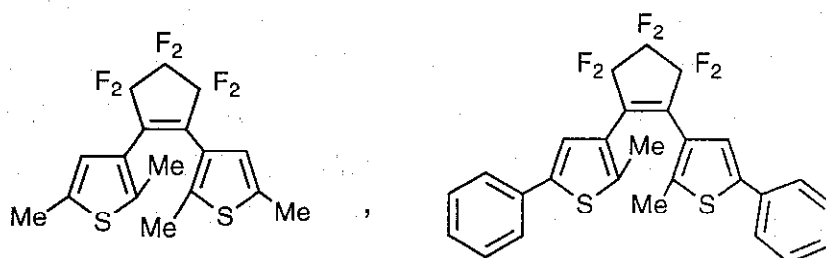


この目的で、ベンゾチオフェンの2位にイソプロピル基をもつビスベンゾチエニルエテンを合成した。パラレルとアンチパラレルの比は、NMR の測定から求めることができる。期待されたとうり、アンチパラレルコンフォメーションが 94%にまで増大した。閉環反応の量子収率を測定したところ、0.35 から 0.52 にまで増大することが認められた。

結晶フォトクロミズムの量子収率測定

ジアリールエテンのいくつかは、単結晶状態においてフォトクロミック反応する。これらの結晶においては、ジアリールエテンは光反応性をもつアンチパラレルコンフォメーションで配置されている。このことは、高効率でフォトクロミック反応が進行する可能性を示唆している。しかし、単結晶フォトクロミック反応の量子収率を定量的に測定した例はなく、まず、方法論の確立をめざした。

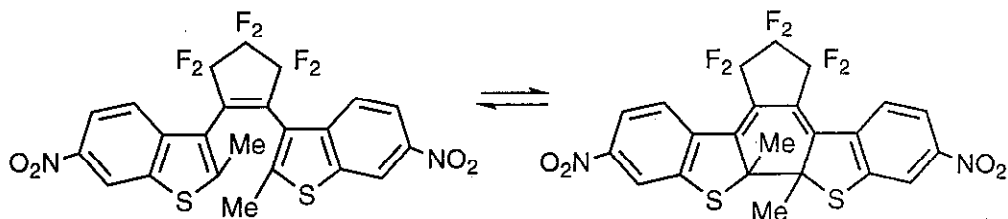
量子収率の測定には、偏光顕微鏡を用いることとした。結晶を紫外光により着色させたのち、顕微鏡下に置き、吸収スペクトルを測定する。ついで、その結晶を溶液に溶かし、反応分子数を求めると言う方法で単結晶それぞれの面での吸光係数を求めた。これらの値を元にして開環反応量子収率を測定した。測定した分子は以下の2つである。



開環量子収率は、いずれもヘキサン溶液とほぼ同様であった。このことは、結晶格子は、光反応を妨げてはいないことを示している。現在、閉環量子収率の測定にとりかかっている。

ビスベンゾチエニルエテン誘導体の単結晶フォトクロミズム

溶液中でのフォトクロミック反応において、最も高い繰り返し耐久性を示した分子はビスベンゾチエニルエテンである。この分子のフォトクロミック反応を、結晶状態において行わせることが出来れば、更なる耐久性の向上が期待される。しかし、この分子自身は、結晶状態においてはフォトクロミック反応性を示さない。そこで、ビスベンゾチエニルエテン誘導体のうち、どのような誘導体が結晶フォトクロミズムを示すかを探索した。その結果、次の分子が結晶フォトクロミズムを示すことを見出した。

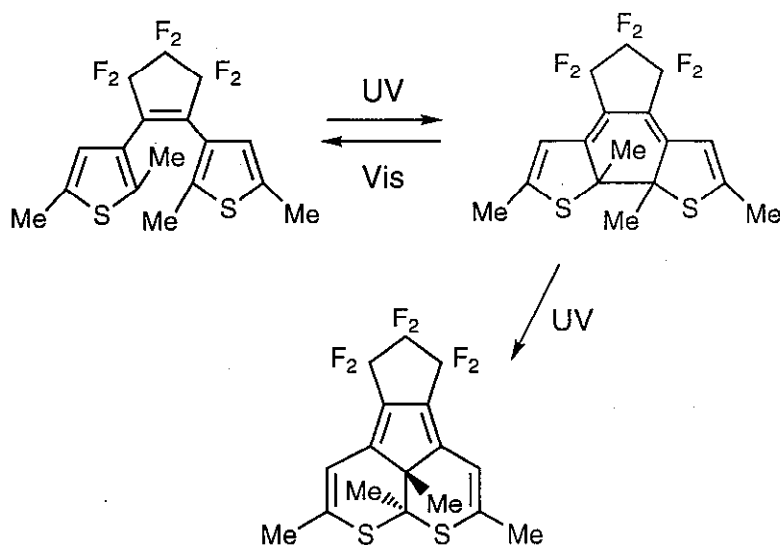


この分子の結晶フォトクロミズムを、偏光吸収スペクトル法、X線構造解析法などにより解析した。この単結晶フォトクロミズムの特徴は、偏光スペクトルが強い2色性を示したことである。偏光下において結晶を回転させると、結晶面に依存して黄色/青色あるいは、青色/緑色の2色性が観測された。この現象は、分子の遷移モーメントの結晶内分子配列の解析から説明できる。

この結晶材料は、期待されたとうり高い繰り返し耐久性を示し、1万回以上の繰り返し着色/退色が可能であった。

ジチエニルエテンの光劣化機構

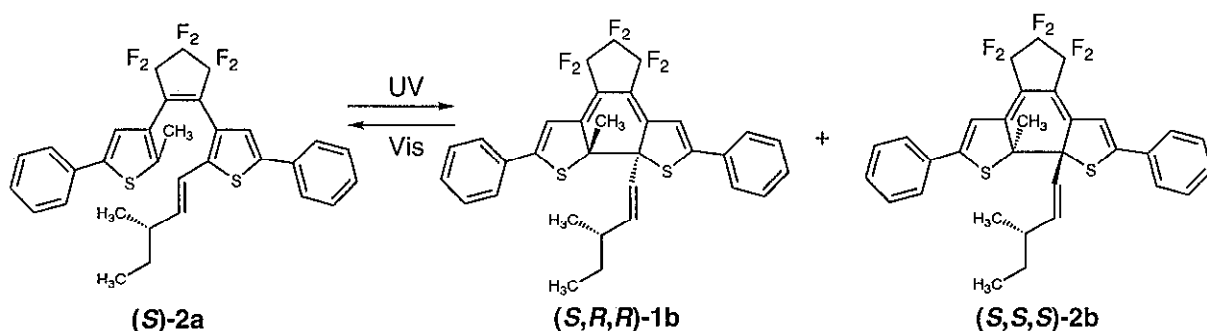
高光耐久性ジアリールエテンを構築するには、光劣化機構を解明することが必須である。この目的で、Bis (2,5-dimethylthiophen-3-yl) perfluorocyclopentene をヘキサンに溶解、アルゴン置換し、254nm 光を長時間照射したのち、HPLC により劣化生成物を単離し、その構造決定を行った。主たる劣化生成物は、1種類で、閉環体とよく似た吸収スペクトルを与え、なおかつ光反応性をもたなかった。構造決定は、最初 NMR で試みたが、確定した構造を求めることは出来なかった。そこで、大量分取を行い、結晶化させ、X線構造解析法により構造決定を行った。その結果、下記の構造をもつと同定された。この6員環構造の劣化生成物は、bis(2-methyl-5-phenylthiophen-3-yl) perfluorocyclopentene の場合においても認められ、ジチエニルエテン共通の劣化生成物と言える。



この生成機構は現在検討中である。なお、4位にメチル基を導入すると、この劣化生成物は現れなくなり、繰り返し耐久性の著しい向上が認められた。

光学活性置換基をもつジアリールエテンの結晶フォトクロミズム

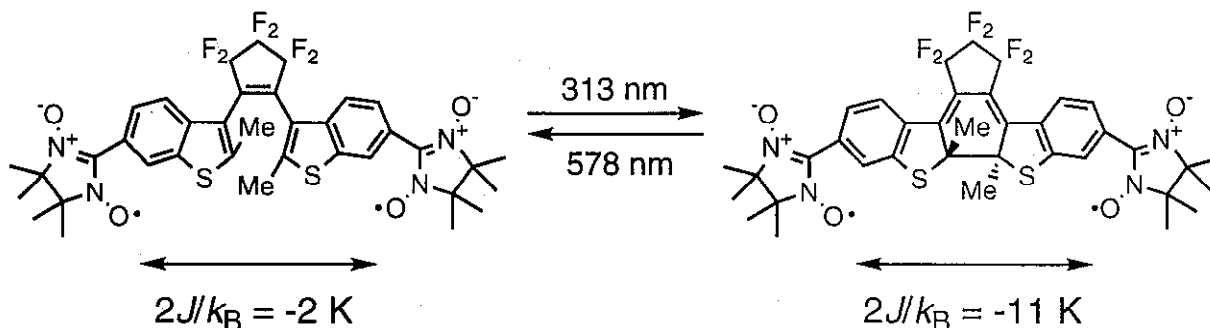
ジアリールエテンの閉環体は不斉であり、通常のジアリールエテンの閉環反応では、2つのエナンチオマーが等量生成する。この閉環反応に立体選択性をもたせることをめざして、光学活性置換基をもつジアリールエテンを合成した。



光学活性置換基の導入により結晶構造は不斉となることから、もし光閉環反応が結晶中においてトポケミカル的にすすめば、立体選択閉環反応が期待される。実際、この分子は結晶中において光閉環反応し、閉環体の構造を調べたところ、一方のジアステレオマーが優先的に生成していることが確認された。変換率が3%以下の時は、ほぼ99%以上、10%の変換でも95%以上の de (diastereomer excess) が認められた。このような、立体選択閉環反応は、溶液中でのフォトクロミック反応では認められず、結晶フォトクロミック反応系ではじめて見出された現象である。

分子内磁性相互作用の光制御

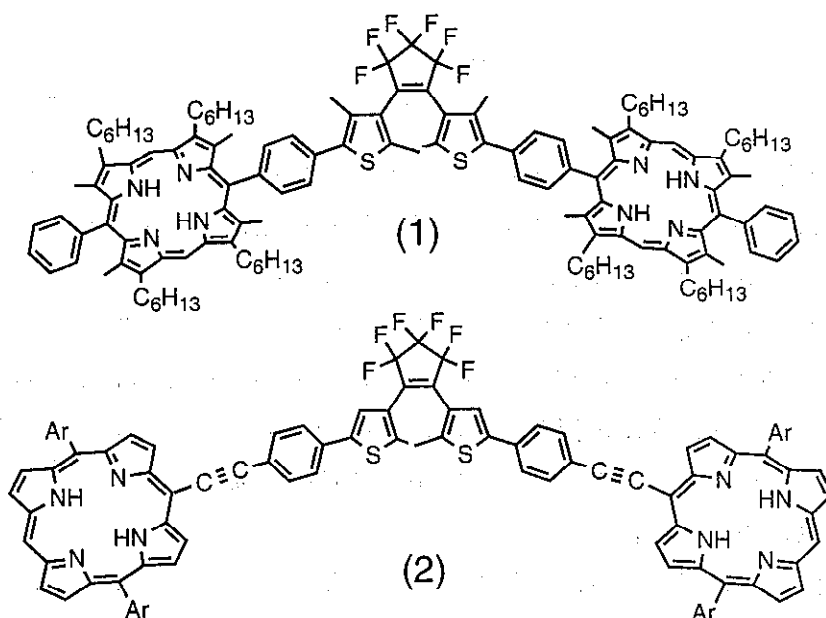
2つの磁性分子の相互作用は、それらを結合している部位の電子状態と幾何構造に依存する。そこで、ニトロニルニトロキシドを両末端に含む下記のビスベゾチエニルエテンを合成し、2つのラジカル分子内相互作用が、光閉環によりどのように変化するかを測定した。



その結果、開環体においては、相互作用は小さい ($2J/K_B = -2.2K$) が、閉環体になると増大する ($2J/K_B = -11.6K$) ことが認められた。

スイッチ機能をもつポルフィリン超分子

ジアリールエテンは、開環体においては2つのアリール基は共役系でつながっていないが、閉環体においては同一のポリエン構造に含まれることになる。すなわち、ジアリールエテン部位の光閉環/開環反応により、ポリエン構造の接続、切断が誘起される。このような機能をもつジアリールエテンを光スイッチ部とするポルフィリン超分子として次の分子を設計・合成した。これらの分子では、例えば一方のポルフィリンに Zn を、他方をフリーベースとすれば、エネルギー移動の測定が可能になる。



ポルフィリンと、ジアリールエテンとの距離が近い場合 (化合物 (1)) では、ジアリールエテン部位のフォトクロミック反応が認められなかったが、その距離を離すと (化合物 (2))、光閉環/開環反応が認められるようになった。更に、距離を離れた分子を合成し、エネルギー移動の光スイッチングを試みる予定である。

高速分光法による可逆光反応解析

フェムト秒高速分光装置の組立を終了し、測定を開始した。本装置は、200 fs 程度の高速光反応ダイナミクスを解析できる性能をもち、また、多パルス照射の機能ももつ。まず、bis (2-methyl-5-phenylthiophen-3-yl) perfluorocyclopentene について、その開環反応の時間分解スペクトル測定を行った。1.5 ps 程度の早い開環反応を認めた。詳しい速度論的解析をすすめている。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

○M.Irie, K.Uchida

Synthesis and Properties of Photochromic Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups

Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 985-996 (1998)

○K.Uchida, Y.Kido, T.Yamaguchi, M.Irie.

Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 2-(1-Benzothiophen-3-yl)-3-(2 or 3-thienyl)maleimide Derivatives

Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 1101-1108 (1998)

○K.Uchida, T.Ishikawa, M.Takeshita, M.Irie.

Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(thiazolyl)perfluorocyclopentene

Tetrahedron, 54, 6627-6638 (1998)

○M. Takeshita, M. Irie

Photoresponsive Tweezers for Alkali Metal Ions. Photochromic Diarylethenes Having Two Crown Ether Moieties

J. Org. Chem. 63, 6643-6649 (1998)

○M. Takeshita, N. Kato, S. Kawauchi, T. Imase, J. Watanabe, M. Irie

Photochromism of Dithienylethenes Included in Cyclodextrins

J. Org. Chem. 63, 9306-9313 (1998)

○M. Takeshita, M.Irie

Photoresponsive Cesium Ion Tweezers with a Photochromic Dithienylethene Tertahedron Lett. 39, 613-616 (1998)

○M. Takeshita, M.Irie

Reversible Fluorescence Intensity Change of a Diarylethene

Chem. Lett., 1123-1124 (1998)

○H. Nakashima, M. Irie

Synthesis of Polystyrene and Poly(alkyl methacrylate)s Having Photochromic Dithienylethene Pendant Groups

Polymer J. 30, 985-989 (1998)

○K. Uchida, M. Irie

Photochromic Reactions of Bis(2-thienyl)perfluorocyclopentenes

J. Inf. Recording, 24, 101-104 (1998)

○J.Hellmann, M.Hamano, O.Karthaus. K.Ijiro, M.Shimomura, M.Irie

Aggregation of Dendrimers with a Photochromic Dithienylethene Core Group

on the Mica Surface - Atomic Force Microscopic Imaging

Jpn. J. Appl. Phys. 37, L816-L819 (1998)

○H. Nakashima, M. Irie

Synthesis of Silsesquioxanes Having Photochromic Dithienylethene Pendant Groups

Macromol.Chem. Phys. 200, 683-692 (1999)

○K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie

Substituent Effect on the Coloration Quantum Yield of a Photochromic Bisbenzothienylethene

Chem. Lett. 63-64 (1999)

○M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo

Fatigue Resistant Properties of Photochromic Dithienylethenes: By-product Formation

Chem. Commun. 747-750 (1999)

○J. Am. Chem. Soc. 121, 2380-2386 (1999)

Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single Crystalline Phase

S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie

○科学と工業、72、274-282 (1998)

クロミズムの化学

内田欣吾、入江正浩

○高分子、47、449-452 (1998)

フォトクロミック分子材料 - 光メモリへの応用

入江正浩

他5件