

光スイッチング機能を持つ有機フォトクロミック化合物への 不斉概念の導入

Introduction of Chirality Concept to Organic Photochromic Compounds Possessing Photoswitching Functions

横山 泰

Yasushi YOKOYAMA

横浜国立大学工学部物質工学科 教授

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University
Professor of Chemistry

Introduction of binaphthol as a chiral auxiliary to thermally irreversible photochromic indolyfulgides resulted in the occurrence of diastereoselective photochromism. These compounds induced large and reversible change of optical rotation values, reversible control of pitch length of cholesteric liquid crystals, and showed complete on/off switching of luminescence by photoirradiation. Optical resolution of the cyclized form of a diarylethene was also performed, and their CD spectra and absolute structures were correlated.

1. 研究目的

フォトクロミズムとは、ある単一の化学種が、吸収スペクトルの大きな変化を伴って、複数の安定状態の間で可逆的に変換される現象の内、少なくとも一つの過程が光照射によって引き起こされるものをいう(図1)。

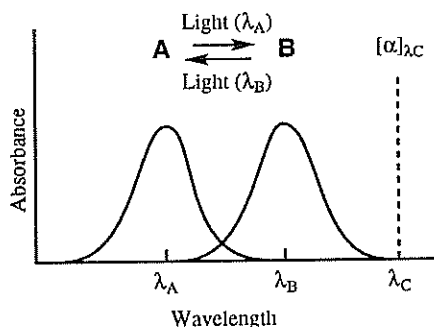


図1 フォトクロミズムの概念

Fig. 1. Concept of Photochromism

我々の研究グループは、ヘキサトリエンとシクロヘキサジエンの間の光による骨格変換反応によるフォトクロミズムの研究を続けている。以前、このフォトクロミック系には不斉な性質があることに気づき、本研究を開始するまでに、ヘ

キサトリエン系のラセン不斉のラセミ化を溶液中NMRで観測し[1]、また、この知見を元に分子設計を行った化合物に関して、ヘキサトリエン系のラセン不斉に基づくラセミ混合物を光学分割し、光学的に純粋な化合物はその不斉を保ったままフォトクロミズムを起こすことを明らかにしていた[2]。しかし、光学分割した化合物のラセン不斉は、光照射の繰り返しや熱処理によって徐々にラセミ化することもわかった。もし、ある固定した不斉要素を分子中に導入して、その不斉要素によってラセン不斉を制御すれば、ラセン不斉のラセミ化は起きない。本研究では、このような観点から、光によるヘキサトリエン部のシクロヘキサジエンへの環化がジアステレオ選択的に起きるような系を構築することをまず目指した。

我々が研究している化合物群は、光照射によってのみ構造変化が起きるので保存性に優れており、書き換え可能な記録材料としての応用が可能である[3,4]。しかし、光による記録と消去はできても、記録の光による読み出しが難しい。吸収スペクトルの違いを検出する方法では徐々に光反応が起き、記録が破壊されてしまう。そこで、

化合物に吸収のない波長で、何らかの物性変化を読み出すことが必要である。我々は、その物性変化として旋光度の変化を考え、フォトクロミズムに不斉概念を導入する研究を企画提案した。

2. 研究経過および研究成果

2. 1. ピナフトール縮合インドリルフルギドのジアステレオ選択的フォトクロミズム

我々が扱っている熱不可逆なフォトクロミック化合物は「フルギド」と称される。フルギド **1** は、光学分割に成功した化合物であり、フルギド **2** は、ラセン不斉のラセミ化が速く、光学分割できなかった化合物である[2,5]。1 と 2 のフォトクロミック反応による構造変化を図 2 に示す。

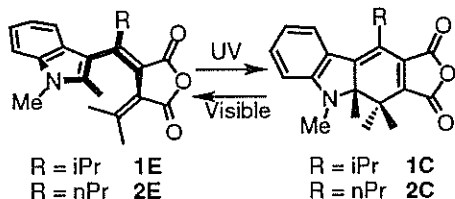


図 2 インドリルフルギドのフォトクロミズム
Fig. 2. Photochromism of Indolylfulgides

1 と 2 にピナフトールを縮合させ、フルギド **3** と **4** を得た。その構造は、**4C** の X 線結晶構造解析により確認した。

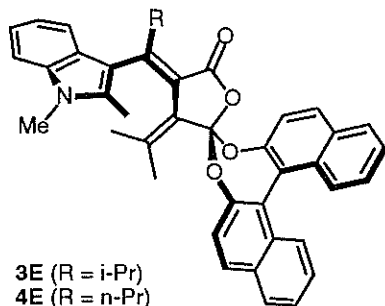


図 3 ピナフトール縮合インドリルフルギド
Fig. 3. Binaphthol-condensed Indolylfulgide

4E をトルエンに溶解し、366 nm の光を照射すると、全体の 86% が環化体 **4C** になった。この溶液に 495 nm の光を照射すると、すべて **4E** に

戻った。この反応をトルエン- d_6 中で行い、NMR で追跡した。その結果、**4E** はその比が 57/43 の 2 種類のジアステレオマーの混合物であった。当初、これはヘキサトリエンのラセン不斉部分の右巻、左巻のものであろうと考えていたが、半経験的分子軌道計算を行ってどのような配座異性体が安定か調べた結果、安定なものはすべてヘキサトリエンが右巻ラセンであり、インドール環が図 2 や図 3 のようになっているもの (**4E α**) がもっとも安定で、その次に安定なものはインドール環が 180 度回転したもの (**4E β**) であった。NMR ではこの二つが観測されたと考えられる。**4E α** と **4E β** の構造を図 4 に示す。

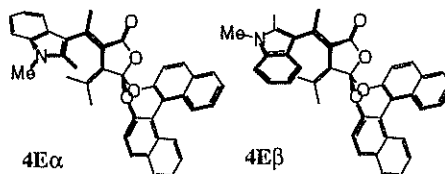


図 4 **4E** の二つの安定配座
Fig. 4. Two Stable Conformations of **4E**

この溶液に 366 nm の光を充分照射すると、わずかに残る **4E** 以外は **4C** になっており、しかもその 95% は単一の立体構造のものであった。

4E α と **4E β** の内、光照射によって環化するのは **4E α** であり、インドール上の環化位置の炭素が環化によって不斉炭素となる。左巻のジアステレオマーがほとんど存在しないので、**4E α** が環化して減少すると、**4E β** から **4E α** が供給され、これがさらに環化して、非常に高いジアステレオ選択性が発現したと考えられる。

この溶液に 495 nm の光を照射すると、ふたたび **4E α** と **4E β** の平衡混合物に戻ることが NMR で確認された。

同様の光によるジアステレオ選択的相互変換反応は、**3E** と **3C** の間でも観察された。フォトクロミック分子へのキラル修飾基の導入によって、90~96% de という高いジアステレオ選択性が観測されたのは初めてである。

3, 4 のフォトクロミズムに伴う旋光度の変化を調べた。その結果、比旋光度 ($[\alpha]_D$) の値は、トルエン中、3E では -543° 、3 の光定常状態では -122° であり、4E では -572° 、4 の光定常状態では -186° であった。その変化量は約 400° であり、かなり大きいことが明らかになった。

旋光度の変化は、溶液中だけでなくポリマーフィルム中에서도観測された。PMMA 中、紫外光と可視光の交互照射により、約 0.01° の可逆的な旋光度変化を達成することができ、このような概念で記録の非破壊読み出しが可能であることを示すことができた[6-8]。

2. 2. ビナフトール縮合インドリルフルギドのフォトクロミズムによる液晶の物性の可逆変化

ネマティック液晶性を示す分子に不斉因子をもたせるか、または不斉な分子をドーブすると、コレステリック液晶性を示すようになる。3, 4 はキラルな分子であるので、これをネマティック液晶にドーブしてコレステリック液晶とし、その状態で光照射してフォトクロミズムを起こさせれば、コレステリック液晶としての物性を可逆的に制御できると考えられる。コレステリック液晶は、分子が液晶として積層している面の中の分子の方向が、積層に伴って徐々にねじれて行く性質があり、そのねじれが 360° 回転するまでの層の厚みをピッチという。3, 4 のフォトクロミズムによって、このピッチの長さが変化することが期待された。ピッチの長さが光の波長程度であると、特定の波長の光が反射されるので、液晶が色づいて見える。ピッチを制御することで、反射光の波長を制御でき、従って液晶の色を制御できる。

ネマティック液晶である5CBに3あるいは4をドーブして、可視光と紫外光を交互に照射すると、ピッチの長さが可逆的に変化した。この変化の様子を図5に示す[9]。

ピッチの長さは光の波長より長いので、可視光の選択反射は見られなかった。

一方、光学分割したインドリルフルギド1を

ネマティック液晶にドーブし、フォトクロミズムを起こさせた場合にも液晶のピッチの可逆的な変化が観測された。しかし、その変化は3, 4の場合より小さかった[10]。

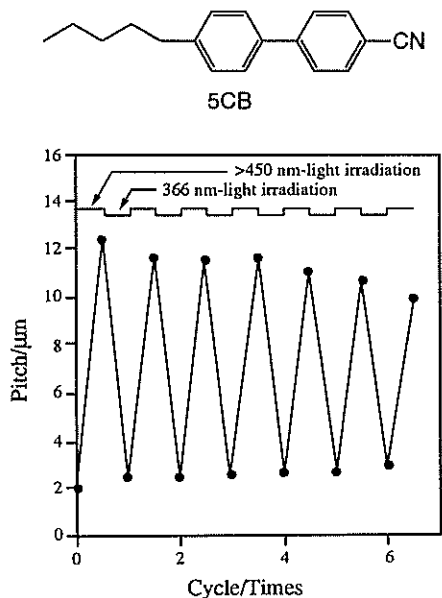


図5 4をドーブした5CBのコレステリックピッチのフォトクロミズムによる可逆的な変化
Fig. 5. Reversible Change of pitch of cholesteric phase by photochromism of 5CB doped with 4

2. 3. ビナフトール縮合インドリルフルギドのフォトクロミズムに伴う蛍光のオンオフ制御

これらの化合物に関して、不斉とは直接関係ないが大変重要な知見が得られた。フルギド4は、E体では光照射によって蛍光発光を示さないが、C体になると強く発光する。発光の波長は640 nmを中心としており、どの波長で励起しても同じ発光が見られた。4は可視光照射によってすべてE体になるので発光は完全に消失し、紫外光照射によって発光が観測されるようになる。このような蛍光の完全なオンオフ制御ができるフォトクロミック化合物は、4が初めてである。3も同様の挙動をするが、興味あることに3Cの発光強度は4Cの1/10位だった[11]。

2. 4. ジアリアルエテンのフォトクロミズムに

おける不斉

フルギドと同様，ヘキサトリエン-シクロヘキサジエン型の熱不可逆なフォトクロミズムを示す物質にジアリールエテンがある。

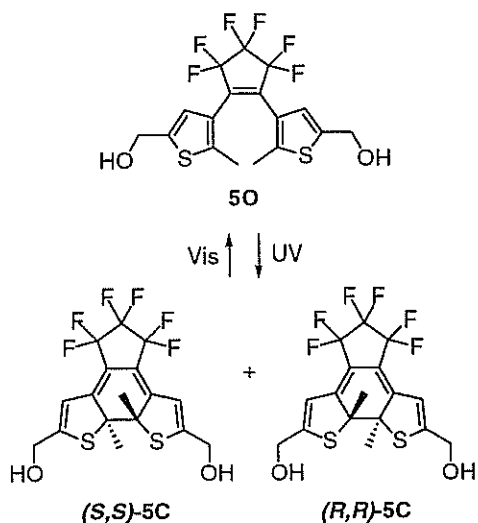


図6 ジチエニルエテン5のフォトクロミズム
Fig. 6. Photochromism of Dithienylethene 5

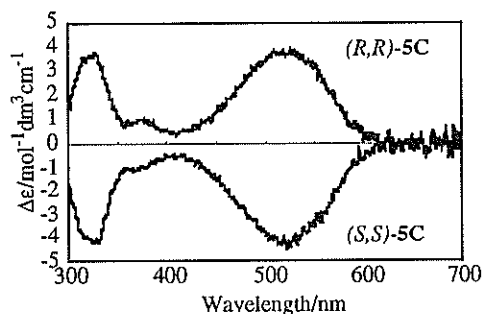


図7 ジチエニルエテン5のアセトニトリル中でのCDスペクトル
Fig. 7. CD spectra of Enantiomers of Dithienylethene 5 in Acetonitrile

我々はフルギドで得られた知見をジアリールエテンに拡張することとした。ジアリールエテンの不斉フォトクロミズムに関する基礎的知見を得るために，対称型ジチエニルエテン5の光環化体5Cの光学分割を行い，各々のCDスペクトルを測定した。さらに，片方のエナンチオマーの誘導体のX線結晶構造解析を行った。図6に5

の構造を，図7に5CのCDスペクトルを示す[12]。

3. 今後の課題と発展

熱不可逆なフォトクロミズムを示すフルギドの系に不斉概念を導入し，多くの成果を上げることができた。引き続きこの研究を進めると共に，ジアリールエテンの系にこの概念を拡張し，さらに多くの成果を出して行くつもりである。最終的には，旋光度変化の検出を非破壊読み出しの方法とする書き換え可能な光記録材料まで発展させたい[13,14]。本研究をここまで遂行できたのはひとえに，日産科学財団の援助によるものである。この援助により，関連する研究も引上げられるようにして進捗[15-20]，また著名な総説誌に関連分野のreviewを依頼されるまでになった[21]。心から感謝致します。ありがとうございました。

4. 参考文献 (本研究開始前の関連論文)

[1] Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1994**, 225. [2] Y. Yokoyama *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 785. [3] Y. Yokoyama *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1722. [4] F. Matsui, Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1994**, 1869.

5. 発表論文・著書等リスト

[5] Y. Yokoyama *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1605 (1996). [6] Y. Yokoyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3100 (1996). [7] Y. Yokoyama *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Sect. A, **297**, 85 (1997). [8] Y. Yokoyama *et al.*, *Enantiomer*, **3**, 123 (1998). [9] Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1997**, 687. [10] Y. Yokoyama *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, to be published. [11] Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1998**, 1093. [12] Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1997**, 321. [13] 横山 泰, *現代化学*, **1997** (12), 46. [14] 横山 泰, 匂坂俊也, *化学*, **53** (7), 74 (1998). [15] Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1996**, 355. [16] Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1996**, 587. [17] Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1996**, 1037. [18] F. Chaput, Y. Yokoyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **1998**, 359. [19] 横山 泰, 横山弥生, *染料と薬品*, **42**, 306 (1997). [20] 横山 泰, 匂坂俊也, *ファインケミカル*, **28**, 7 (1999). [21] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.*, to be published in April, 2000.