

高速光スイッチ分子の進展



阿部 二郎

青山学院大学理工学部化学・生命科学科
[252-5258] 相模原市中央区淵野辺 5-10-1 J棟
506室
教授, 工学博士.
専門は機能性分子材料, 分子スピン材料の合成
および物性化学.

1. はじめに

近年、フォトクロミズムを利用して物質の光学特性、電気特性、磁気特性、形状などを光によって可逆的に制御する研究が活発に進められている¹⁾。フォトクロミズムとは、「光の作用により単一の化学種が、分子量を変えずに色の異なる二つの異性体を可逆的に生成する現象」をいう^{2)~4)}。一方の異性体Aに特定の波長の光を照射すると、結合様式あるいは電子状態が変化し、分子構造の異なる他方の異性体Bに変換し、その結果、吸収スペクトルが変化することで色が変化する。光生成した異性体Bは、別の波長の光照射、あるいは熱的に元の分子構造の異性体Aに戻り、色も元に戻る。ジアリールエテン⁵⁾やフルギド⁶⁾のように異性体Bが熱的に安定なP型フォトクロミック分子では、光を作用させない限り、室温下では異性体Bの状態を長時間保つことができる。一方で、アゾベンゼン、スピロピラン⁷⁾、ヘキサアリールビイミダゾール (HABI)⁸⁾のように異性体Bが熱的に不安定なT型フォトクロミック分子の場合には、光を作用させなくても熱反応により異性体Aに戻ることから、光照射のON、OFFだけで物質の透過率、屈折率、反射率、蛍光強度などを可逆的にスイッチすることができる。

フォトクロミック分子は自然界ではさまざまな機能の発現を調節する光スイッチとして重要な役割を担っている。脊椎動物の視細胞中にはフォトクロミック分子であるレチナールを発色団にもつ光感受性タンパク質であるロドプシンが、植物の光形態形成を司るフォトクロミック分子としてはフィトクロムが存在している。視覚や光形態形成では、これらのフォトクロミック分子が光を吸収してオレフィン部位の分子構造変化が誘起されることが引き金となっている。高速発消色フォトクロミック反応を利用している系としては、バクテリオロドプシン (bR)^{9),10)}やチャネルロドプシン (ChR)^{11),12)}のイオン輸送過程が知られている。bRは高度好塩菌の細胞膜に存在する膜タンパク質で、ロドプシンと同じく発色団としてレチナールをもつ。単量体の分子量は約26,000で、それが三量体を単位に6方晶系の二次元結晶として、紫膜と呼ばれるパッチを形

成している。bR中のレチナールはLys216とシッフ塩基結合 ($-CH=N-$) を形成しており、シッフ塩基はプロトン化 ($-CH=NH^+$) している。bRが光を吸収すると、all-trans レチナールは13-cis レチナールへ光異性化、シッフ塩基のプロトンが酸性アミノ酸残基へ移動、細胞外へプロトン放出、シッフ塩基の再プロトン化を経て、再度、最初のall-trans レチナールへ戻ることで、細胞質側から細胞外側へ一つのプロトンを能動輸送する。好塩菌はプロトン輸送によって生まれた電気化学的ポテンシャル差を利用してATP合成、鞭毛の回転、イオンの輸送などを行う。また、緑藻類の一種のクラミドモナスの眼点に分布するChRは可視光に応答して陽イオンを透過させ、膜電位を制御することにより走光性を制御している。ChRを遺伝子工学的にニューロンに導入・発現させることで、標的とするニューロンを光刺激により興奮または抑制することができる。光感受性タンパク質であるChRを用いた神経科学分野における光遺伝学 (オプトジェネティクス) の研究は飛躍的に発展している。特筆すべきことに、bRやChRのイオン輸送過程はサイクル反応であり、bRの光反応サイクルは約20ミリ秒程度である。このように、ロドプシンファミリータンパク質はまさに光駆動型の高速イオンポンプであり、フォトクロミズムにともなう可逆的な高速分子構造変化を巧みに利用して光エネルギー変換を行っている。

T型フォトクロミック分子の熱消色反応速度をミリ秒からナノ秒程度にまで高速化することにより、その応用範囲は格段に広がる。これまではもっぱらフォトクロミズムの分子構造変化や色変化を利用した光応答システムが研究されてきたが、ロドプシンファミリータンパク質が行っているような光駆動分子ポンプを実現することができれば、これまでにない新しいタイプの光エネルギー変換システムの構築が可能になる。さらに、全光型論理回路、超解像蛍光顕微鏡、実時間光情報処理などへの応用も期待できる。本稿では、高速熱消色反応を示すフォトクロミック分子の分子設計戦略と現状について概説する。

2. スピロピランから派生した
フォトクロミック分子

代表的フォトクロミック分子の一つであるスピロピランは二つの異なるヘテロ環ユニットから構成されている。一つはベンゾピランユニットで、他方はインドリン環ユニットであるが、これら二つのユニットはスピロ炭素原子を共有して結合されており、互いに直交した立体配置をとっている。Beckerらはスピロピランの研究を進めている過程で、**図1**に示すベンゾピランがフォトクロミズムを示すことを見いだした¹³⁾。無色のベンゾピランに紫外光を照射すると、スピロピランのフォトクロミズムと同様にC-O結合が切れて開環体が生成することで赤色に発色し、熱あるいは可視光照射で閉環体に戻る。スピロピラン類の発色体は双性イオン構造をとるのに対して、ベンゾピラン類の発色体はカルボニル基をもつ中性構造をとることが特徴である。

ベンゾピラン誘導体であるナフトピラン¹⁴⁾ (**図2**)は熱消色反応速度が比較的速く、繰り返し耐久性も高いために調光レンズへの応用に向けた研究が行われている。ナフトピランに紫外光を照射すると、発色体として二種類の異性体 *transoid-cis* (TC) 体と *transoid-trans* (TT) 体、および無色の AL (allenyl naphthol) 体を生じる¹⁵⁾。AL体は熱的に不安定であり低温条件下でのみ観測される。光反応の主生成物であるTC体は熱反応により速やかに元の閉環構造をもつ消色体に戻るが、TT体は熱的に安定であり長寿命であるため、熱消色反応過程はこれらに対応する速い減衰成分と遅い減衰成分の二成分を含む。もちろん置換基に依存することは言

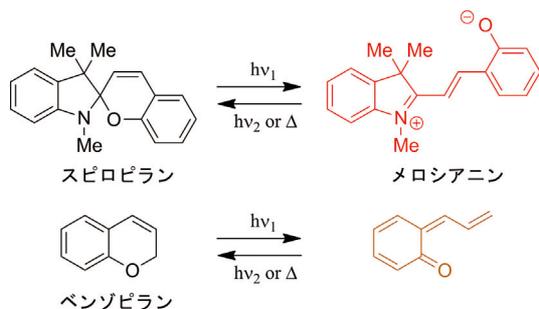


図1 スピロピランおよびベンゾピランのフォトクロミズム

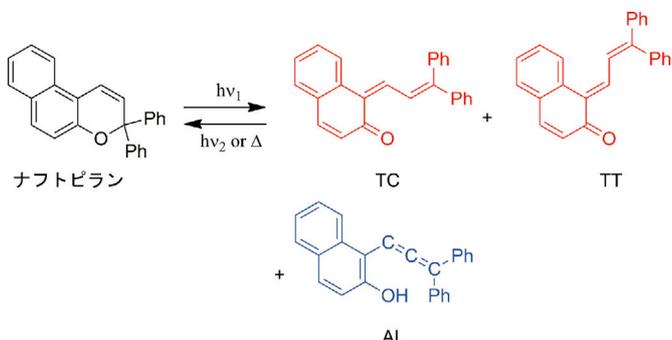


図2 ナフトピランのフォトクロミズム

うまでもないが、TC体は数分から数十分で閉環体に戻るのに対して、TT体が完全に消失するまでには暗中で数十分から数時間を要する。すなわち、光定常状態に達した後に紫外光照射をやめると、TC体が比較的速やかに閉環体に戻ることで発色濃度は20%程度にまで退色するが、熱的に安定なTT体が残存するためにうっすらと発色した状態が長く続く。TT体はTC体を経由して閉環体に戻るが、可視光照射により *trans-cis* 光異性化が起こり、TC体に異性化することで熱消色反応が加速される¹⁶⁾。したがって、紫外光照射をやめると同時に可視光を連続照射した場合、TT体はTC体に光異性化するために、暗中よりも速やかに退色する。

図3に示すナフトピランの5,6位にインデノ基を縮環させたインデノ縮合ナフトピランでは開環体のπ共役が広がることで、モル吸光係数の増大をとともう吸収極大波長の長波長シフトと、TC体の立体的不安定性増大に起因する熱消色反応の大幅な高速化が達成された¹⁷⁾。また、長寿命のTT体の生成を抑制するためにピラン部位の4位の炭素とベンゼン部位の5位の炭素を架橋する方法がSousaらによって提案され、新しいタイプの縮環型ベンゾピランが合成された¹⁸⁾。アセトニトリル溶液に室温で紫外光を照射しても溶液の色は無色のままで発色を目視することはできない。これは熱消色反応速度が大きいことを示唆しているが、発色体は300~650 nmまでの幅広い波長領域に吸収帯を有し、すべての波長領域で単一成分の指数関数的減衰を示す。すなわち、発色体はTC体の1種類のみであり、巧みな分子設計によりTT体の生成を抑制することに成功した。特筆すべきことは、発色体の室温での半減期はアセトニトリル溶液中で650マイクロ秒と従来のナフトピラン類と比較して大幅に高速化されたことである。しかし、ナフトピラン類では熱消色反応のさらなる高速化は困難であると考えられる。

スピロピランに紫外光を照射すると、数ピコ秒でC-O結合の開裂が起こり、引き続きマイクロ秒の時間領域でC=C結合周りの *cis-trans* 熱異性化が起きることでメロシアンを生成する。発色体であるメロシアンは、*trans-cis* 熱異性化を起こした後に閉環反応によりスピロピランに戻るため、消色反応は比較的遅いものになる。たとえば、スピロピランのニトロ誘導体である6-nitroBIPSでは、発色体の半減期は室温アセトニトリル溶液中で4分48秒である。Raymoらはメロシ

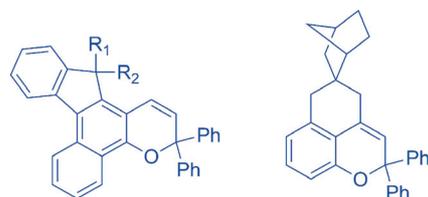


図3 高速熱消色反応を示すベンゾピラン誘導体

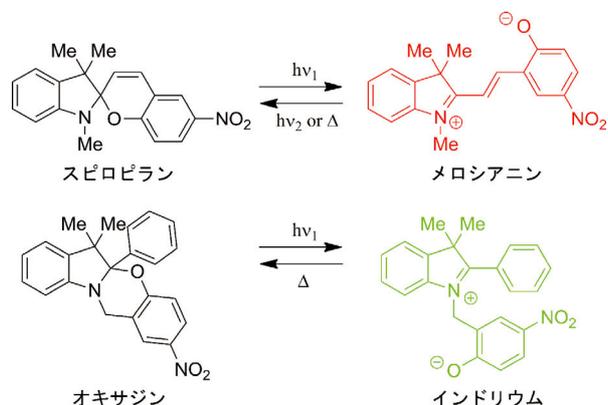


図4 6-nitroBIPSおよび[1,3]オキサジンのフォトクロミズム

アニンが有するC=C結合を生成し得ない発色体を合理的に分子設計することで、熱消色反応の高速化を図った¹⁹⁾。図4に示す無色の[1,3]オキサジンは紫外光を吸収することで、スピロピランと同様にC-O結合の開裂が起こり、*p*-ニトロフェノレート部位を有するインドリウムを生成する。発色体であるインドリウムは440 nmに吸収極大をもち、室温アセトニトリル中の半減期が15ナノ秒という高速熱消色反応を示す。スピロピラン類縁体で、消色反応がここまで高速化することは驚嘆に値する。もちろん、ここまで消色反応速度が高速化すると発色体の存在を目視することは困難であり、調光レンズ材料への応用は難しいが、その一方で、屈折率の高速変調が要求される高速フォトニックデバイスへの応用が期待される。Raymoらは蛍光発色団を導入した数種類のオキサジン誘導体を報告しており、蛍光強度の高速スイッチを試みている。蛍光性フォトクロミック化合物は光の回折限界を超える超解像蛍光顕微鏡観察に利用することができる。このように、Raymoらが開発したフォトクロミックオキサジンは、酸素存在下でも高い安定性を有し、熱消色反応の大幅な高速化が実現されているが、フォトクロミック反応の量子収率は約0.1であり改善の余地が残されている。

3. 架橋型イミダゾール二量体の高速フォトクロミズム

図5に示すイミダゾール二量体であるHABI（ヘキサアリアルビイミダゾール）のフォトクロミズムの発色反応は二つのイミダゾール環を結ぶC-N結合の光解離によるTPIR（トリフェニルイミダゾリルラジカル）の生成反応であり、消色反応は発色反応により生成したTPIR間のラジカル再結合反応である⁸⁾。ラジカル再結合反応は熱反応であり、光照射により促進されることはなく、熱反応によってのみ消色する典型的なT型フォトクロミック分子である。溶液中におけるTPIRからHABIへの戻り反応は、半減期が濃度に依存する二次反応に従う熱反応であることから、TPIRが消失して

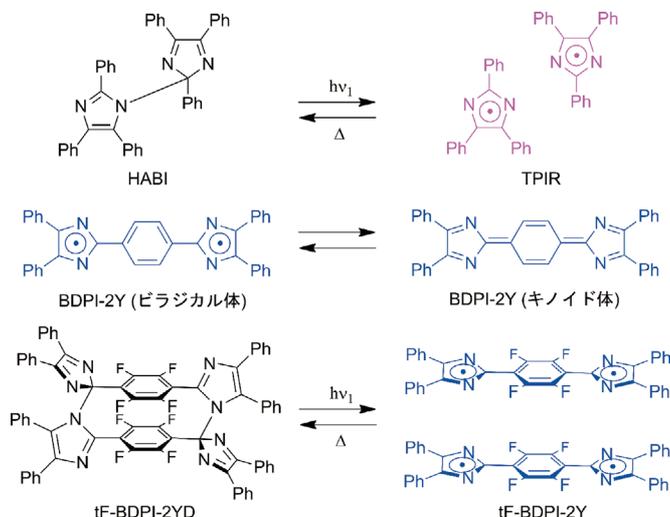


図5 HABIのフォトクロミズム、BDPI-2Yの熱平衡、およびtF-BDPI-2YDのフォトクロミズム

完全に消色するまでには室温では数分の時間を要する。不對電子をもつラジカルは通常、反応性が高いために、生成するとすぐにほかの化学種との間で反応を起こし安定な分子やイオンとなる。TPIRも同様である。たとえばアルコールなどのプロトン供与性溶媒中では溶媒からのプロトン引き抜き反応によりTPIRはトリフェニルイミダゾールに還元されてしまう。また高分子マトリックス中でも、HABIの光照射により生成したTPIRはラジカル反応により徐々に失活してしまうために、光に応答して可逆的に色を変える調光材料には不向きとされていた。ところが、DuPont社はHABIの光ラジカル発生機能とTPIRのラジカル反応性を利用して、高感度光ラジカル重合開始剤として実用化に成功した。中でもDylux[®]はDuPont社が改良研究を重ねた末、製品化に成功した代表的な感光材料であり、ホログラムやフォトレジストに応用されている。

分子内に二つのイミダゾリルラジカル部位を有するBDPI-2Yは、二つの不對電子をもつビラジカル構造と不對電子をもたないキノイド構造の熱平衡として存在している²⁰⁾。室温ではビラジカル構造の寄与が小さいために、TPIRに見られるような分子間ラジカル二量体反応は起こらない。一方で、菊地らはBDPI-2Yの中央のフェニル基の水素原子をすべてフッ素原子に置換したtF-BDPI-2Yでは分子間ラジカル二量体反応によりtF-BDPI-2YDを生成することを見いだした²¹⁾。これはフッ素原子の導入によりビラジカル性が増大したことに起因しており、このことは密度汎関数法による電子状態計算や電子スピン共鳴からも支持された。tF-BDPI-2Yの二量体であるtF-BDPI-2YDでは、イミダゾール環同士はHABIと同様にC-N結合により結合している。無色のtF-BDPI-2YDを有機溶媒に溶解させて紫外光を照射すると、溶液の色は瞬時に無色から青紫色に発色する。この溶液を暗所に室温で一晩放置すると溶液の

色は次第に薄くなり、やがては完全に無色に戻る熱消色型のフォトクロミズムを示す。熱消色反応は溶液中に拡散した二分子間のラジカル再結合反応であるため二次の反応速度式に従う。

二つのイミダゾール環を架橋することで、TPIRの媒体中への散逸が抑制され、高速なラジカル再結合反応を示す高速熱消色フォトクロミック分子の創出が期待される。tF-BDPI-2YDの分子構造に着想を得て開発された化合物が、**図6**に示す岩堀らによって合成された二つのTPIRをナフタレンの1位と8位に配したナフタレン架橋型イミダゾール二量体 $1,8\text{-bisTPI-naphthalene}$ である^{22),23)}。ナフタレン架橋型イミダゾール二量体に紫外光を照射することで生成する発色体のラジカル二量化反応は一次の反応速度式に従い、室温ベンゼン溶液中における発色体の半減期は730ミリ秒と大幅に高速化した。このようなナフタレン架橋型イミダゾール二量体の溶液に室温で紫外線を照射すると、光が当たっている部分のみ緑色に発色し、光を遮ると速やかに消色する高速熱消色反応が観測される。その理由としては、高速熱消色フォトクロミック分子に要求される理想的な性質、すなわち大きな光反応量子収率と大きなモル吸光係数、および大きな消色反応速度の実現が挙げられる。このように高い発色濃度と高速な消色反応

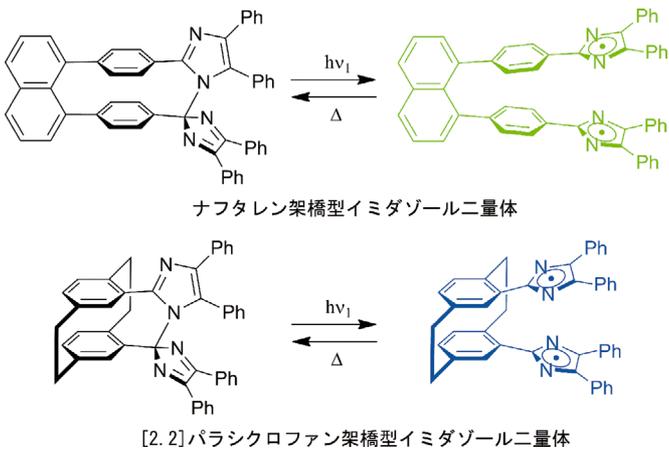


図6 高速フォトクロミズムを示すイミダゾール二量体

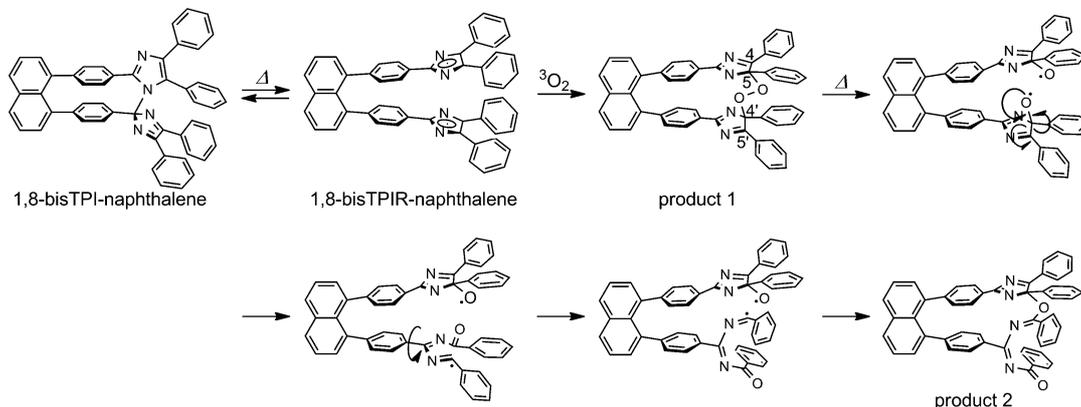


図8 1,8-bisTPI-naphthaleneと酸素分子との反応

速度を併せもつ高速フォトクロミック分子はこれまでに類を見ず、従来のT型フォトクロミック分子の概念を覆すものとなった。

一方で、 $1,8\text{-bisTPI-naphthalene}$ は室温でも熱励起により微量のピラジカルが生成しており、このピラジカルと溶存酸素との反応により酸素付加体 (product 1) が生成することが見いだされた。**図7** (b)には単結晶X線構造解析により得られた酸素付加体の分子構造を示すが、興味深いことに、この酸素付加体は片方のイミダゾール環が開裂したproduct 2 (**図7** (c))に熱分解することが見いだされた²⁴⁾。これらの反応スキームを**図8**に示す。HABIの発色体であるTPIRが酸素分子と反応して、徐々にフォトクロミック特性が失活することは古くから指摘されてきたが、その反応生成物については言及されてこなかった。HABIの発見から半世紀の時を経て、ようやくその一端が明らかにされた。また、この酸素付加体はロフィンの化学発光機構とも深くかかわっていることから興味深い反応と言える。

図9に示すナフタレン架橋型イミダゾール二量体誘導体は1,1'-ビナフチル構造に由来する軸不斉を有するキラル分子である。ラセミ体の溶液から得られた結晶中には、二つのエナンチオマーが1:1で存在することが単結晶X線構造解析により明らかになった²⁵⁾。キラルカムによる光学分割で得られた各エナンチオマーの消色体と発色体の円二色性 (CD) スペクトルを**図9**に示す。CDスペクトル測定中には、発色体の濃度を一定に保つ必要があるため、発色体のスペクトルは熱消色反応速度が抑えられる200 Kで測定したものである。消色体のCDスペクトルでは400 nmよりも短波長側にコッ

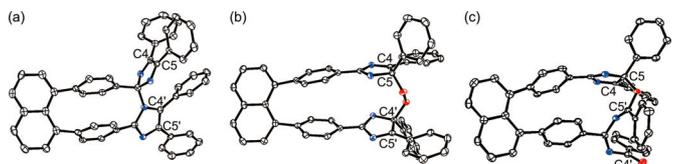


図7 (a) $1,8\text{-bisTPI-naphthalene}$, (b) product 1, (c) product 2の分子構造のORTEP図

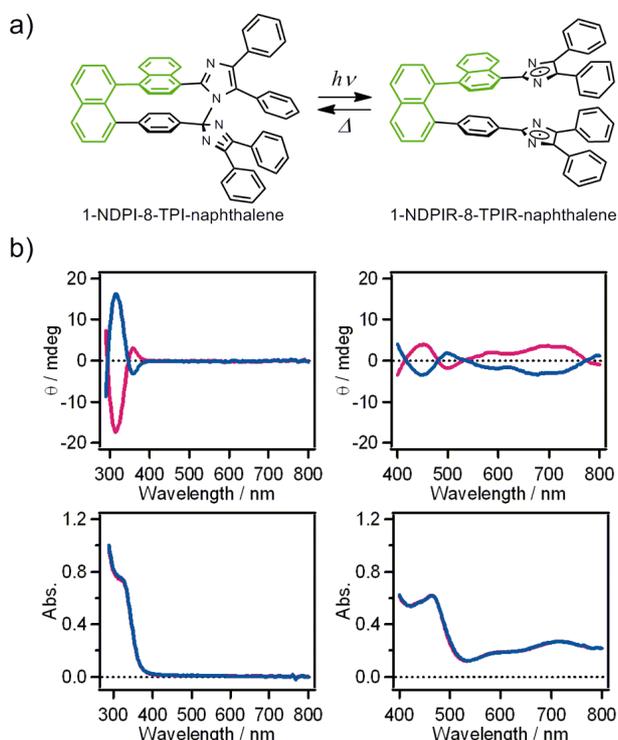


図9 (a) キラルナフタレン架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミズム, (b) 【左】各エナンチオマー消色体のCDスペクトル(上段)と紫外可視吸収スペクトル(下段), 【右】各エナンチオマー発色体のCDスペクトルと紫外可視吸収スペクトル(トルエン溶液, 濃度: 3.5×10^{-5} M)

トン効果が観測された。このCDスペクトルは軸不斉を有するピナフチル誘導体のCDスペクトルと類似していることから、1,1'-ピナフチル骨格由来であると言える。一方で、発色体のCDスペクトルは、ラジカル吸収が存在する可視光領域にコットン効果を示していることから、発色体のスペクトルに見られるコットン効果は、ラジカル間の励起子相互作用に由来すると考えられる。つまり、軸不斉を有する1,1'-ピナフチル骨格のキラリティーが、ラジカル間の励起子相互作用を誘起していることが示唆された²⁵⁾。このように、ナフタレン架橋型イミダゾール二量体は、フォトクロミック特性を利用することで、安定な光誘起キラルラジカル対を繰り返し生成することを可能とした初めてのフォトクロミック化合物である。また、ナフタレン架橋型イミダゾール二量体は高速なフォトクロミズムを示すことに加えて、消色体では反磁性体、発色体は常磁性を示すラジカルという特性をもっており、この特性を応用することにより磁気円二色性(MCD)の高速光スイッチングが可能となり、高速光変調素子への応用も期待できる。MCDとは、媒質に光の進行方向と平行な磁界を印加し、直線偏光を入射したとき、透過光が楕円偏光となる現象である。MCDは媒質の磁化に比例するので、負の磁化率を有する反磁性媒質中でも観測することは可能であるが、磁気モーメントを有する常磁性体や強磁性体の媒質中で大きくなる。とくに、磁界中に磁性材料を

配置した構造を有するファラデー素子は、入射した直線偏光の偏光面が45度回転するように作られており、偏光子、検光子とともに光アイソレータ(光を一方向だけに伝える光学素子)を構成している。

架橋型イミダゾール二量体の熱消色反応速度のさらなる高速化を意図して合理的に設計された化合物が、TPIRの散逸を抑制する新たな架橋基として [2.2] パラシクロファン骨格を採用した [2.2] パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体である(図6)²⁶⁾。この化合物も、HABIやナフタレン架橋型イミダゾール二量体と同様に、二つのイミダゾール環同士はC-N結合により結合している。結晶、溶液中、ポリマー中のいずれにおいても紫外光を照射すると無色から青色に発色し、光を遮ると瞬時に無色に戻る高速熱消色反応を示す。図10(a)にナノ秒レーザーフラッシュフォトリス測定で得られた発色体の過渡吸収スペクトルを示す。発色体は350~1,000 nmに至る可視光全域から近赤外光域に至る幅広い吸収帯を有する。図10(b)には発色体の400 nmにおける吸光度の時間減衰を、図10(c)には発色体の半減期の温度依存性を示す。消色反応は一次の反応速度式に従い、ベンゼン溶液中における発色体の半減期は室温で33ミリ秒であり、ナフタレン架橋型イミダゾール二量体の発色体の半減期と比較して約22倍の高速化が達成された。[2.2] パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体は合成が比較的容易であり多様な誘導体の合成が可能である。これまでに、消色体の吸収がUVA領域や可視光域に見られる高感度誘導体^{27),28)}や、発色体の半減期が室温で33マイクロ秒と熱消色反応が1,000倍に高速化した誘導体²⁹⁾が開発されている。さらに、アクリレート基やメタクリレート基を導入したフォトクロミックモノマー誘導体のラジカル重合により、側鎖型フォトクロミックポリマーが合成されている³⁰⁾。尿素部位を導入した誘導体として光応答性水素結合型有機ゲル化剤や、水中で球状ベシクルやオリゴメラベシクルを形成する両親媒性誘導体³¹⁾も開発されている。これらのポリマーや有機ゲル、ベシクルでも高速発消色反応特性を示し、幅広い分野での応用が期待される。

[2.2] パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体の特徴は、高い分子設計自由度に加えて、ほぼ1に近い大きな光反応量子収率と優れた繰り返し耐久性にある。これまでのT型フォトクロミック分子には見られない優れた高速熱消色反応特性を利用することで、新たな高速光スイッチの用途が期待される。たとえば、透過率や屈折率の高速変調を利用することで干渉縞の高速形成と高速消去が可能となるが、筆者らは [2.2] パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体誘導体をポリマーにドープしたフォトクロミックフィルムを用いて、記録物体の動きに再生画像が実時間で追従する実時間動画(リアルタイム)ホログラムの実現に成功した。フォトトリフラクティブ効果を利用した実時間動画ホログラムはすでに報告

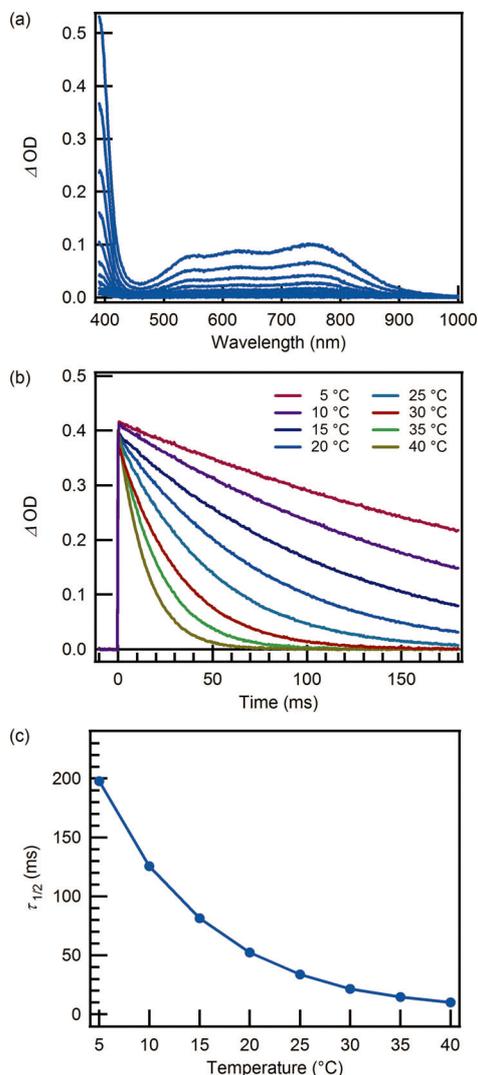


図10 [2.2] パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体の (a) 365 nmの紫外照射後、トルエン溶液の過渡吸収スペクトル (濃度: 2.1×10^{-4} M, 温度: 298 K, 測定間隔: 20 ミリ秒), (b) 各温度における400 nmの吸光度減衰過程 (濃度: 1.5×10^{-4} M), (c) 発色体半減期の温度依存性

されているが、フォトクロミズムを利用したホログラムの優位性は、フォトリフラクティブ効果のような電圧印加は不要で試料に電極を付ける必要がないことである。今後、さらに高機能化した架橋型イミダゾール二量体の幅広い分野での応用展開が期待されている。

4. おわりに

熱反応により消色体に戻るT型フォトクロミック分子の特徴は、光照射のON、OFFだけで物質の性質を可逆的に切り替えられることである。バクテリオロドプシンのような優れた熱消色反応速度と繰り返し耐久性を有するものは未だ少ないのが現状である。応用面を考えると眼鏡用調光レンズや紫外線チェッカー、セキュリティインクのような色変化を利用する用途が思い

浮かぶが、高速フォトクロミズムを積極的に活かすことで、これまでのフォトクロミック化合物では実現することが困難であった、あるいは想定していなかった応用領域の開拓が期待される。筆者の夢は、高速発消色反応を示す架橋型イミダゾール二量体を用いて、バクテリオロドプシンが行っているような光エネルギー変換や、浮遊物体の運動光制御を実現することである。

謝 辞

本稿で紹介した筆者らの研究成果の一部は文部科学省科学研究費特定領域研究「フォトクロミズムの攻くとメカニカル機能の創出」、基盤研究 (A)、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST、日本学術振興会日仏交流促進事業 (SAKURA)、NAIST先端研究連携事業の支援を受けて遂行した。本誌面を借りて篤く御礼申し上げます。

文 献

- 1) “フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料”, 入江正浩, 関隆広監修, シーエムシー出版 (2011)
- 2) “有機フォトクロミズムの化学”, 日本化学会編, 学会出版センター (1996)
- 3) “Organic Photochromic and Thermochemical Compounds”, J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, Eds., Plenum Press, New York (1999)
- 4) 横山 泰, 化学, **66**, 32 (2011)
- 5) M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000)
- 6) Y. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **100**, 1717 (2000)
- 7) E. Fischer and Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.*, 4522 (1952)
- 8) T. Hayashi and K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 565 (1960)
- 9) N. Hampp, *Chem. Rev.*, **100**, 1755 (2000)
- 10) 神取秀樹, 前田章夫, 蛋白質核酸酵素, **42**, 101 (1997)
- 11) 石塚 徹, 八尾 寛, 生物物理, **48**, 180 (2008)
- 12) H. E. Kato, F. Zhang, O. Yizhar, C. Ramakrishnan, T. Nishizawa, K. Hirata, J. Ito, Y. Aita, T. Tsukazaki, S. Hayashi, P. Hegemann, A. D. Maturana, R. Ishitani, K. Deisseroth, and O. Nureki, *Nature*, **482**, 369 (2012)
- 13) R. S. Becker and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5931 (1966)
- 14) N. W. Tyer and R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1289 (1970)
- 15) S. Delbaere, J. Micheau, and G. Vermeersch, *J. Org. Chem.*, **68**, 8968 (2003)
- 16) P. J. Coelho, M. A. Salvador, M. M. Oliveira, and L. M. Carvalho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **172**, 300 (2005)
- 17) S. Delbaere and G. Vermeersch, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **159**, 227 (2003)
- 18) C. M. Sousa, J. Pina, J. S. de Melo, J. Berthet, S. Delbaere, and P. J. Coelho, *Org. Lett.*, **13**, 4040 (2011)
- 19) M. Tomasulo, S. Sortino, and F. Raymo, *Org. Lett.*, **7**, 1109 (2005)
- 20) U. Mayer, H. Baumgärtel, and H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **78**, 303 (1966)
- 21) A. Kikuchi, F. Iwahori, and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6526 (2004)
- 22) F. Iwahori, S. Hatano, and J. Abe, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 20857 (2007)
- 23) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, and J. Abe, *Org. Lett.*, **10**, 3105 (2008)
- 24) S. Hatano and J. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5855 (2012)
- 25) S. Hatano, K. Fujita, N. Tamaoki, T. Kaneko, T. Nakashima, M. Naito, T. Kawai, and J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2680 (2011)
- 26) Y. Kishimoto and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4227 (2009)
- 27) K. Mutoh and J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 4650 (2011)
- 28) H. Yamashita and J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 13332 (2011)
- 29) Y. Harada, S. Hatano, A. Kimoto, and J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1112 (2010)
- 30) A. Kimoto, A. Tokita, T. Horino, T. Oshima, and J. Abe, *Macromolecules*, **43**, 3764 (2010)
- 31) K. Mutoh and J. Abe, *Chem. Comm.*, **47**, 8868 (2011)