

令和元年6月18日現在

機関番号：14603

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26107006

研究課題名(和文) 界面分子協調システムによる高次光子利用反応系の構築

研究課題名(英文) Interfacial Photosynergetic Reaction Systems

研究代表者

河合 壯 (KAWAI, Tsuyoshi)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：40221197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 72,000,000円

研究成果の概要(和文)：1光子1分子の制限を大きく超克する分子システムの構築を目指し新しい光反応系構築に取り組んだ。ターアリーレン骨格の誘導化により、光照射に伴って強酸や超強酸が自発的に形成する光酸発生剤や、ルイス酸性カルボカチオンの光形成により向山アルドール反応を誘起することに初めて成功した。また酸化反応によるターアリーレンの連鎖反応効率を100000%まで高め、この反応を光酸化反応により開始させ、3000%以上の光反応量子収率に成功するなど、高次複合励起の代表例とも言える反応システムの構築に成功した当初目的を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光子の有効利用はエネルギーや情報の損失が少ない光加工、光情報変換、光物質変換さらには光エネルギー変換のために極めて重要であり、そのための学理構築が本研究の目指すところである。本研究では100%の光反応量子収率を大きく超え、1000%あるいは3000%以上の実効反応量子収率に到達する反応系を提示した。本研究では従来の常識である1光子1分子の反応量論を大きく超克する反応系に多数成功しており、損失の少ない情報伝達、変換媒体としての光利用の学理を大きく発展させた。

研究成果の概要(英文)：We worked on the construction of new photochemical reaction systems, which greatly overcome the one photon per molecule limitation of the classic photochemical systems. By derivatization of the terarylene skeleton, we succeeded most photosensitive Photo-Acid Generators, PAGs and even Photo-Lewis Acid Generator, PLAG, for the first time. The Mukaiyama-Aldol reaction was successfully triggered by the PLAG with effective photochemical quantum yield over 1000%. The efficiency of oxidative cyclo-reversion reaction of terarylene was much improved upto 100000%. We finally succeeded to demonstrate photochemical quantum yield higher than 3000%. Present study was conducted far beyond the initial target and we delivered many of typical examples of innovative photosynergetic molecular systems.

研究分野：有機光化学

キーワード：フォトクロミズム 光酸発生剤 光連鎖反応 超高感度反応 高効率光子利用

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子の光電子励起とその緩和過程に関する科学は、多様な光反応分子や自然界の光生命現象の理解などの基盤となる学術分野として発展し、更にエネルギー変換や環境技術への貢献に向けて研究が進められている。社会実装の視点から関連分野を俯瞰すると、レジスト材料、光印刷技術や光封止材料など今日の産業や社会システムを支える基幹技術の一隅を占める光反応材料に関する技術とその学理はその重要性が広く共有されている。近年、光反応材料をもとに各種の医療技術や3Dプリンタ等などの新しい産業技術などが発展しつつあり、従来技術の改良や高性能化に留まらず、革新的な光反応材料システムの探索と新たな学理の深化が求められている。例えば光反応材料の光トリガーとして利用されている非イオン型光酸発生剤の反応量子収率は過去約10年間において33%から35%へと改善されたにすぎない(M. Shirai et al., J. Photopolym. Sci. Tech., 2003, 16, 701 & P. Singh et al., J. Org. Chem., 2012, 77, 10557)。一方で、より高度な研究ターゲットとされてきた可逆光反応を示すフォトクロミック分子材料においては、入江らのジアリールエテンや、その後の本申請者らの研究等がブレークスルーとなり高い反応性を示す分子の開発が進められ、80%程度以上の反応量子収率を示す分子材料は容易に設計可能となっている。これらフォトクロミック分子材料分野で得られた先進的な知見をイノベーションに展開する新しい視点からの研究が期待されている。たとえば光物質輸送など新しい光機能が提案されているが未だに原理実証にとどまっており、高反応性と機能性の両立を通じたイノベーションへの展開の基盤となる新しい研究アプローチが求められている。

2. 研究の目的

100%の光閉環反応量子収率を有するフォトクロミック分子反応系および逆方向反応を電気化学酸化により2500%という超高クーロン効率で誘起することに成功してきた。さらに、金属/半導体複合ナノ結晶における効率的な電荷分離現象を見出してきた。これらを組み合わせることで、従来のプラズモン励起光化学反応において期待されてきた光の吸収効率を上げるアンテナ効果にとどまらず、1光子の励起により多数の分子が共同的反応する革新的な超高効率光反応系が可能になると期待される。このような高効率反応系は、レジスト剤等の光硬化樹脂場で産業応用されている光反応材料システムや、マイクロメートルスケールの液体流束制御システムとして社会実装も視野に入れた応用展開の可能性が期待される。本研究では、光反応分子系と金属/半導体複合ナノ結晶およびナノロッドとの組み合わせによる超分子システムを構築し、界面での高効率光誘起電荷分離を利用して、10000%を超える超高光反応量子収率を有する超高感度反応系を開拓する。さらにその応用展開として高効率光子利用システムを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、(A) 複合ナノ結晶表面へのフォトクロミック分子の集積化、(B) 高効率電荷移動型フォトクロミック反応系の構築、(C) 高効率光反応材料としての機能性実証などに取り組んだ。複合ナノ結晶表面へのフォトクロミック分子の集積化としては、CdTe ナノ結晶の表面へのフォトクロミック分子の固定化と、フォトクロミック反応の検証および連鎖異性化反応性の実証に成功した。高効率電荷移動型フォトクロミック分子としてその置換基効果や骨格構造と連鎖反応性との相関を検討し、高効率電荷移動異性化反応の高効率化に成功した。高効率光反応材料としての機能性実証としては、光酸発生剤としての高感度化に成功し、さらに光ヒドライド発生剤さらには光ルイス酸発生剤への展開をはかった。また高感度X線感受性を見出し、X線検出材料としての機能性実証に取り組んだ。

4. 研究成果

これまでジアリールエテン誘導体のフォトクロミック分子であるターアラーレン誘導を基盤に、1分子/1光子の制限を大きく超克する分子システムの構築を目指してきた。1

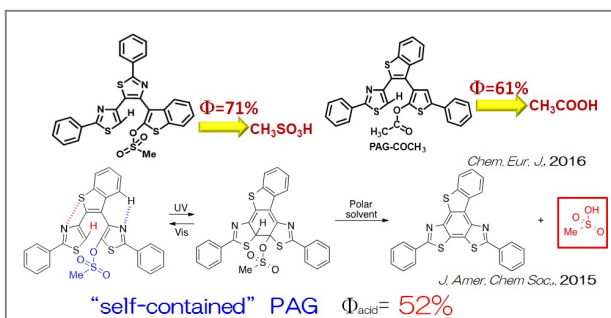


図1. 高感度光酸発生剤の例

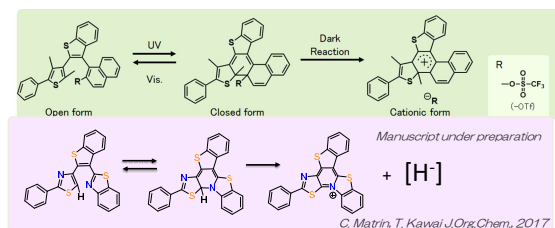


図2. 光ルイス酸発生剤(上)と光ヒドライド発生剤(下)の基本構造と反応スキーム

光子により2つの励起子を形成する励起子分裂における光反応量子収率が200%を上限とするのに対して、光により連鎖反応を誘起する反応系では反応量子収率は10000%にも近づくことが可能である。このように光子と分子の量論比が1を大幅に超える系では、光反応によって形成する活性種による連鎖反応が介在する。光酸発生剤は、フォトポリマーシステムなどで広く利用されている代表的な光連鎖反応開始剤であるが、素過程である光酸発生反応の量子収率は30%程度にとどまっており、大幅な向上が期待されている。本研究では図1に示すようにターアリーレン骨格に強酸エステルを導入することにより閉環体から強酸が自発的に形成する光酸発生反応を考案し、その有効性の実証に取り組んだ。その結果、エポキシモノマーの酸触媒重合を最大71%の反応量子収率での光開始することに成功し、光酸発生剤としては最高感度を実現した。これらの研究の一部はA03 班阿部グループとの共同研究として推進した。図1の分子では光閉環反応中心となる炭素原子の片方にプロトンを導入することで光閉環反応に伴ってプロトン自体を供給することが可能な“Self-Contained”な光酸発生剤であることも大きな特徴である。さらに図2(上)に示したメチル基置換化合物においてはカルボカチオンの光形成が可能で、そのルイス酸性により向山アルドール反応を誘起することに初めて成功した。最大の実効反応量子収率が1000%を超える可能性が示された。この場合、反応中間体にラジカルが介在しないことが特徴で、広範なルイス酸触媒反応を誘起することが可能である。また、光反応を利用し炭素-窒素原子間の単結合形成を誘起することにより図2(下)に示すヒドリド発生剤にも成功した。

光閉環反応を一方、ターアリーレンの開環反応が、酸化剤により誘起されることおよびその反応が図3に示す連鎖酸化異性化機構で進むことを見出した。特に顕著な置換基効果を発見した。すなわち反応中心炭素原子上にメチル基に代わってフェニル基を導入することで、連鎖反応効率を1000%から100000%まで高めることに成功した(図3

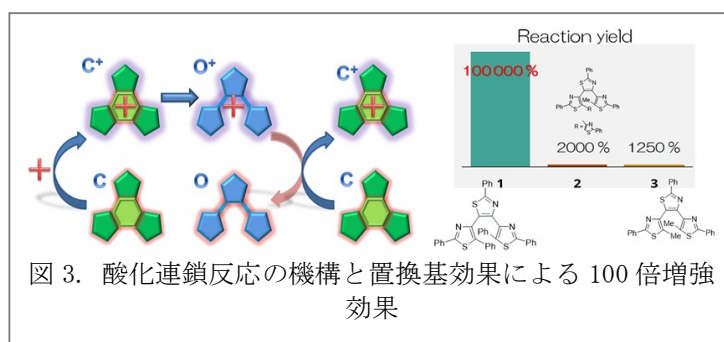


図3. 酸化連鎖反応の機構と置換基効果による100倍増強効果

右)。さらにこの反応を光酸化反応により開始させ、3000%以上の光反応量子収率に成功した。また量子ドットとの組み合わせによっても光誘起電子移動により連鎖酸化異性化反応を誘起することにも成功した。また、X線照射によっても異性化反応が進行することが見出され、これを利用した高感度X線検出の可能性を示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 98 件)

- ① T. Miyake, Y. Hashimoto, S. Jinnai, R. Oketani, S. Higashida, *Effect of Substituents on TiO₂ Photocatalytic Oxidation of trans-Stilbenes*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 92, 1, 55-60, 2019, DOI:10.1246/bcsj.20180223, 査読有り
- ② M. Louis, R. Sathy, J. Kumar, S. Katao, R. Guillot, T. Nakashima, C. Allain, T. Kawai, R. Metivier, *Mechano-Responsive Circularly Polarized Luminescence of Organic Solid-State Chiral Emitters*, Chem. Sci., 10, 3, 843-847, 2019, DOI:10.1039/c8sc04026e, 査読有り
- ③ Y. Hashimoto, T. Nakashima, M. Yamada, J. Yuasa, G. Rapenne, T. Kawai, *Hierarchical Emergence and Dynamic Control of Chirality in a Photoresponsive Dinuclear Complex*, J. Phys. Chem. Lett., 9, 9, 2151-2157, 2018, DOI:10.1021/acs.jpcllett.8b00690, 査読有り
- ④ Y. Hashimoto, T. Nakashima, J. Kuno, M. Yamada, T. Kawai, *Dynamic Modulation of Circularly Polarized Luminescence in Photoresponsive Assemblies*, Chem. Nano. Mat., 4, 8, 815-820, 2018, DOI:10.1002/cnma.201800124, 査読有り
- ⑤ R. Sathy, R. Metivier, A. Brosseau, T. Kawai, T. Nakashima, *Impact of Optical Purity on Light Harvesting Property in Supramolecular Nanofibers*, J. Phys. Chem. Lett., 9, 16, 4516-4521, 2018, DOI:10.1021/acs.jpcllett.8b02015, 査読有り
- ⑥ C. Martin, M. Minamide, J. Calupitan, R. Asato, J. Kuno, T. Nakashima, G. Rapenne, T. Kawai, *Terarylenes as Photoactivatable Hydride Donors*, J. Org. Chem., 83, 22, 13700-13706, 2018, DOI:10.1021/acs.joc.8b01877, 査読有り
- ⑦ H. Nakano, R. Ichikawa, H. Ukai, A. Kitano, *Photoinduced Shape Changes of Mixed Molecular Glass Particles Containing Azobenzene-based Photochromic Amorphous Molecular Materials Fixed in Agar Gel*, J. Phys. Chem. B, 122, 31, 7775-7781, 2018, DOI:10.1021/acs.jpcc.8b03651 査読有り
- ⑧ T. B. Yan, T. Kawai, J. Yuasa, *Ligand-to-Ligand Interactions That Direct Formation of*

- D2-Symmetrical Alternating Circular Helicate*. J. Amer. Chem. Soc., 140, 10, 3683-3689, 2018, DOI:10.1021/jacs.7b12663, 査読有り
- ⑨ R. Li, T. Nakashima, T. Kawai, *A Self-Contained Photoacid Generator for Super Acid Based on Photochromic Terarylene*, Chem. Commun., 53, 31, 4339-4341, 2017, DOI:10.1039/c7cc01635b, 査読有り
- ⑩ R. Sethy, J. Kumar, R. Metivier, K. Nakatani, N. M. T. Mecheri, A. Subhakumar, K.G. Thomas, T. Kawai, T. Nakashima, *Enantioselective Light Harvesting with Perylene-diimide Guests on Self-Assembled Chiral Naphthalenediimide Nanofibers*, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 47, 15053-15057, 2017, DOI:10.1002/anie.201707160, 査読有り
- ⑪ T. Yamaguchi, T. Nakagawa, T. Ozeki, M. Fukuda, M. Morimoto, S. Takami, *Thermal Decomposition Product of 1,2-Bis(2-methyl-1-benzofuran-3-yl) perfluorocyclopentene*, Tetrahedron Lett., 58, 47, 4447-4449, 2017, DOI:10.1016/j.tetlet.2017.10.017, 査読有り
- ⑫ Y. Hashimoto, T. Kawai, T. Nakashima, *Photoswitching of intramolecular chiral stack in a helical tetrathiazole*, Chem. Commun., 52, 29, 5171-5174, 2016, DOI:10.1039/c6cc01277a, 査読有り
- ⑬ J. P. Calupitan, T. Nakashima, Y. Hashimoto, T. Kawai, *Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a *pai*-Extended Photochromic Terarylene* Chem. Eur. J., 22, 29, 10002-10008, 2016, DOI:10.1002/chem.201600708, 査読有り
- ⑭ R. Li, T. Nakashima, R. Kanazawa, O. Galangau, T. Kawai, *Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes*, Chem. Eur. J., 22, 45, 16250-16257, 2016, DOI:10.1002/chem.201603768, 査読有り
- ⑮ T. Nakashima, K. Tsuchie, R. Kanazawa, R. Li, S. Iijima, O. Galangau, H. Nakagawa, K. Mutoh, Y. Kobayash, J. Abe, T. Kawai, *Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone*, J. Amer. Chem. Soc., 137, 22, 7023-7026, 2015, DOI:10.1021/jacs.5b02826, 査読有り
- ⑯ J. Kumar, T. Nakashima, T. Kawai, *Circularly Polarized Luminescence in Chiral Molecules and Supramolecular Assemblies*, J. Phys. Chem. Lett., 6, 17, 3445-3452, 2015, DOI:10.1021/acs.jpcllett.5b01452, 査読有り
- ⑰ R. Li, T. Nakashima, O. Galangau, S. Iijima, R. Kanazawa, T. Kawai, *Photon-Quantitative 6-Electrocyclization of a Diarylbenzo[*b*]thiophene in Polar Medium*, Chem. Asian J., 10, 8, 1725-1730, 2015, DOI:10.1002/asia.201500328, 査読有り
- ⑱ O. Galangau, T. Nakashima, F. Maurel, T. Kawai, *Substituent Effects on the Photochromic Properties of Benzothiophene-Based Derivatives*, Chem. Eur. J., 21, 23, 8471-8482, 2015, DOI:10.1002/chem.201500647, 査読有り
- ⑲ T. Nakashima, K. Imamura, K. Yamamoto, Y. Kimura, S. Katao, Y. Hashimoto, T. Kawai, *Synthesis, Structure and Properties of *a,b*-Linked Oligothiazoles with Controlled Sequence*, Chem. Eur. J., 20, 42, 13722-13729, 2014, DOI:10.1002/chem.201403791, 査読有り

他 79 件

[学会発表] (計 431 件)

- ① T. KAWAI, *Enhancement of Circularly Polarized Luminescence in Aggregated States*, 16th International Conference on Chiroptical Spectroscopy 2017, 2017, 招待講演
- ② 河合 壯, *Development of Highly Sensitive Photoresponsive Molecular Materials*, 日本化学会第 97 年会, 2017, 依頼講演
- ③ 河合 壯, *Photosynergetic enhancement of circularly polarized luminescence and switching*, First Workshop on Photo-active Nanomaterials with Cooperative and Synergetic Responses, 2017, 招待講演
- ④ 河合 壯, *高感度フォトクロミッターアリレンの開発*, 日本学術振興会 情報科学用有機材料第 142 委員会合同研究会, 2016, 依頼講演
- ⑤ 河合 壯, *Toward Quantative Use of Light with Photochromic Compounds*, PHENICS Meeting Toward an international laboratory between France&Japan on Photochemistry, 2016, 招待講演
- ⑥ 河合 壯, *Highly Sensitive Photo- and Electro-Isomerization of Triangle Terarylenes*, International Conference on Multi-responsive Photochrome, 2016, 招待講演
- ⑦ 河合 壯, *Development of high order photosynergetic systems based on interfacial molecules*, 1st International Symposium on Photosynergetics, 2016, 依頼講演
- ⑧ 河合 壯, *Efficient Photo- and Electro-Chromic Reactions of Photochromic Terarylenes*, 2nd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials, 2016, 基調講演
- ⑨ 河合 壯, *Highly Sensitive Photo- and Electro-Isomerization of Triangle Terarylenes*,

- International Symposium on Photochromism 2016 (ISOP2016), 2016, 招待講演
- ⑩ 河合 壯, *Efficient Isomerization Reactions of Photochromic Terarylenes*, The 12th Asian Photochemistry Conference, 2016, 招待講演
 - ⑪ 中野英之, *Photomechanical Behaviors Observed for Azobenzene-based Photochromic Amorphous Molecular Materials*, The 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2016, 基調講演
 - ⑫ 東田卓, *TiO₂ 光触媒を用いた芳香族化合物の有機合成への適用*, 第 35 回固体・表面光化学討論会, 2016
 - ⑬ 河合 壯, *Photosensitive Photochromic terarylenes and their potential applications*, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015, 招待講演
 - ⑭ 河合 壯, *新学術領域 高次複合光応答分子システムの 開拓と学理の構築*, フォトクロミック分子開発から 高次複合光応答システムへ, 第 9 回物性科学領域横断研究会, 2015, 依頼講演
 - ⑮ H. Nakano, *Mechanofluorochromism and Aggregation Induced Emission Observed for 4-(Diarylamino)benzaldehyde Analogues*, The 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2015, 招待講演
 - ⑯ 河合 壯, *Highly sensitive photochromic molecules*, XV International Krutyn Summer School 2014, 2014, 招待講演
 - ⑰ 河合 壯, *Solid State Circularly Polarized Luminescence in Chiral Europium (III) Complexes*, The 11th Asian Photochemistry Conference, 2014, 招待講演
 - ⑱ 河合 壯, *分子超構造における増強円偏光蛍光と応用展開*, 日本化学会第 95 回年会, 2014, 招待講演
 - ⑲ H. Nakano, *Mechanofluorochromism Observed for Emitting Amorphous Molecular Materials*, The 10th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP-2014), 2014, 招待講演
- 他 412 件

[産業財産権]

- 出願状況 (計 6 件)
- ①名称: 新規化合物、該化合物を含有する光酸発生剤、及び該光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物
発明者: 河合 壯, 中嶋 琢也, Ruiji Li, 清水 大椰
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学
種類: 特願
番号: 2017-012576
出願年: 2017 年
国内外の別: 国内
他 5 件

- 取得状況 (計 3 件)
- ①名称: フォトクロミック化合物、追記型光記録分子材料、表示材料及び蛍光ラベル材料
発明者: 河合 壯, 田口 正晃, 中川 哲也, 福本 紗世, 中嶋 琢也
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学
種類: 特許
番号: 第 5700400 号
取得年: 2015 年
国内外の別: 国内
他 2 件

[その他]

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/kawai/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 中野 英之
ローマ字氏名: NAKANO, Hidayuki
所属研究機関名: 室蘭工業大学
部局名: 大学院工学研究科

職名：教授
研究者番号（8桁）：00222167

研究分担者氏名：東田 卓
ローマ字氏名：HIGASHIDA Suguru
所属研究機関名：大阪府立大学工業高等専門学校
部局名：環境物質化学コース
職名：教授
研究者番号（8桁）：00208745

研究分担者氏名：高見 静香
ローマ字氏名：TAKAMI Shidzuka
所属研究機関名：新居浜工業高等専門学校
部局名：環境材料工学科
職名：教授
研究者番号（8桁）：70398098

研究分担者氏名：谷藤 尚貴
ローマ字氏名：TANIFUJI Naoki
所属研究機関名：米子工業高等専門学校
部局名：物質工学科
職名：准教授
研究者番号（8桁）：80423549

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：中嶋 琢也
ローマ字氏名：(NAKASHIMA, Yakuya)
研究協力者氏名：湯浅 順平
ローマ字氏名：(YUASA Jyunpei)
研究協力者氏名：山田 美穂子
ローマ字氏名：(YAMADA Mihoko)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。