

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17067011  
 研究課題名（和文） フォトクロミックスイッチングユニットによる $\pi$ 共役分子鎖の光機能化

研究課題名（英文） Study for photoresponsible  $\pi$ -conjugated molecular wire based on photochromic switching units

研究代表者  
 河合 壯 (KAWAI TSUYOSHI)  
 奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授  
 研究者番号：40221197

研究成果の概要：フォトクロミック分子による $\pi$ 共役系スイッチングを目指して、さまざまな $\pi$ 共役系を有するフォトクロミック分子の開発とその評価を行った。フォトクロミックターアリーレンの中央のアリール部に対して $\pi$ 共役ユニットを導入したところ、 $\pi$ 共役系の拡張に伴って吸収の長波長シフトが見出された。さらにフォトクロミック反応前後の吸収波長はそれぞれの構造における $\pi$ 共役系の広がりに対応して変化することが見出され、ターアリーレン系フォトクロミック分子において $\pi$ 共役系の方向切り替えが可能であることが明らかになった。一方、光により $\pi$ 共役分子ワイヤーの形成を目指して、光照射に伴って安定な芳香族ユニットが形成する新しい光化学反応の開発に成功した。この分子では光反応後に形成する中間体から、自発的にメタノールが脱離し、安定な芳香族分子を形成し、さらに $\pi$ スタックによる超分子集合体を形成することが見出された。類似の反応は従来は酸素などの酸化剤の存在が必要であったが、脱離ユニットを安定なアルコールとすることで、自発的な光脱離反応が可能となった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	5,700,000	0	5,700,000
2006年度	11,400,000	0	11,400,000
2007年度	5,200,000	0	5,200,000
2008年度	3,500,000	0	3,500,000
総計	25,800,000	0	25,800,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光スイッチ、共役高分子、ナノ材料、光物性、フォトクロミック

## 1. 研究開始当初の背景

フォトクロミック分子は光照射により可逆な分子構造変化に伴う色変化を示す有機分子である。生体内ではロドプシンやイエロータンパクなどさまざまな光応答性タンパクにおいてフォトクロミックユニットが利用されている。これらの光応答性のタンパクではロドプシンやクマリンなどのフォト

クロミックユニットの光異性化が光の検出に利用されており、光反応後に自発的に速やかにもとの基底状態へともどる熱反応が進行することで次の光信号の入力に備えるという高速熱退色性を有している。

一方、主鎖に広がった $\pi$ 共役電子系を有する導電性高分子は特徴的なキャリア伝導性、電気化学特性、線形および非線形光学特性さらには発光特性など特異な性質を示すこと

から基礎科学的に興味を持たれ、さらには有機 EL やコンデンサなどの実用化が進められてきた。これらの導電性高分子の特異な物性は主鎖上の  $\pi$  共役電子系の広がりや高次構造さらには主鎖間の相互作用に強く依存する。例えば電気伝導率やキャリア輸送・注入特性などは  $\pi$  共役系の広がり大きく依存すると考えられており、発光素子やトランジスタなどエレクトロニクス素子などの性能や特性も主鎖上の  $\pi$  共役系の 1 次あるいは高次構造さらには超階層構造に大きく依存する。このことから  $\pi$  共役系の主鎖構造や主鎖の集積構造を外部摂動により制御できれば多様な物性制御が可能となり革新的なメモリ・スイッチング材料の実現が期待される。

## 2. 研究の目的

光レセプター機能を有するフォトクロミック分子ユニットは光照射により可逆的に分子構造を変え、これに伴って分子内の  $\pi$  共役系の連結様式が大きく変化することが知られている。本研究では、 $\pi$  共役系からなる分子鎖にフォトクロミック分子ユニットを導入し、電子・光物性が光照射によって可逆制御可能な分子メモリシステムを開発する。

## 3. 研究の手法

本研究では図 1 に示す、複雑な光スイッチングが可能なターアリーレン系フォトクロミック分子を取り上げ、 $\pi$  共役系のスイッチングに向けたスイッチングユニットの開発と  $\pi$  共役系の光制御による物性制御について検討を行った。具体的には、図 2 に示す 1~4 の一連のフォトクロミック分子を合成し、フォトクロミック反応特性、熱開環反応性の系統的な評価を行った。また、光脱離性置換機を有する新しいスイッチングユニットの開発にも取り組んだ。

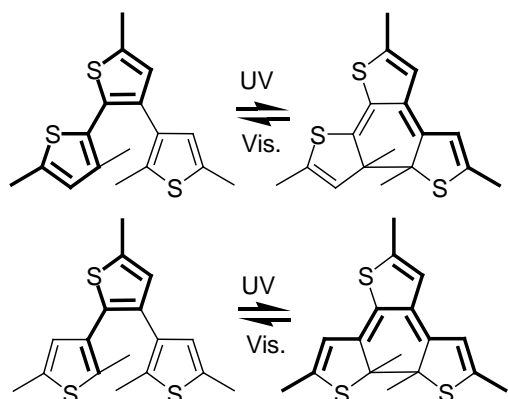
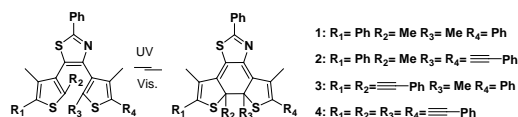


図 1. ターアリーレン系フォトクロミック分子の光スイッチングによる  $\pi$  共役切替



- 1:  $R_1 = \text{Ph}$   $R_2 = \text{Me}$   $R_3 = \text{Me}$   $R_4 = \text{Ph}$
- 2:  $R_1 = \text{Ph}$   $R_2 = \text{Me}$   $R_3 = R_4 = \text{---Ph}$
- 3:  $R_1 = R_2 = \text{---Ph}$   $R_3 = \text{Me}$   $R_4 = \text{Ph}$
- 4:  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{---Ph}$

図 2. チアゾール基を導入したターアリーレン誘導體

## 4. 研究の成果

化合物 1~4 はフェニルチアゾール、ジフェニルエチニルチオフェン、およびフェニルチオフェンユニットにより構成される。いずれのターアリーレン誘導體も紫外光ならびに可視光照射により可逆的なフォトクロミック反応を示した。特に、化合物 1 においては、単結晶状態においても高いフォトクロミック反応性を示した。X 線構造解析の結果、結晶格子中の分子が光閉環反応に適合した立体構造を有していることが見出された。

表 1. 化合物 1~4 の熱消色反応におけるアレニウスパラメータ

	$E_a$ /kJmol <sup>-1</sup>	$A$ /10 <sup>11</sup> s <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ (k <sup>-1</sup> ) at 20 °C
1	92	0.16	14 days
2	83	1.4	94 min
3	91	18	51 min
4	83	930	5.4 s

化合物 1~4 の比較により、その着色状態（閉環体）の熱安定性において特徴的な傾向が見出された。1~4 の着色状態を紫外光照射により形成させ、暗所状態において種々の温度における熱消色反応の速度論解析を行った。表 1 に得られた熱力学パラメータを示す。 $E_a$  および  $A$  はそれぞれ閉環体から開環体への熱反応における活性化エネルギーならびに頻度因子を意味する。置換基  $R_1$ ~ $R_4$  の違いにより、消色速度が大きく変化した。ターチオフェン誘導體の一つをチアゾールにより置換した化合物 1 は対応するターチオフェン誘導體よりも大きな熱安定性を示した。これは、チアゾールの低い芳香族安定化エネルギーにより着色状態の熱安定性が高くなることに対応するものと思われる。化合物 1 の一つのチオフェンユニットを、ジフェニルエチニルチオフェンユニットで置換した化合物 2、3 において、室温消色速度  $2 \sim 4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  を示した。さらに、二つのユニットを置換した

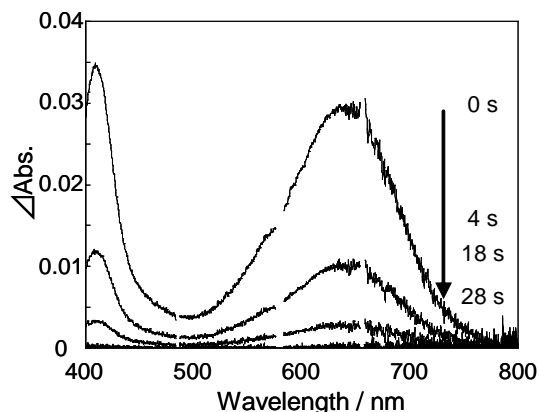


図 3. 化合物 4 の熱開環反応に伴う、吸収スペクトル変化 (室温)

化合物 4 においては、室温熱消色速度は  $0.24 \text{ sec}^{-1}$  となった。すなわち、一つのジフェニルエチニルチオフェンユニットを導入することにより、 $10^3$  のオーダーで熱消色反応速度を制御できることを見出した。このような特性は、反応点炭素に導入された剛直な  $\pi$  共役ユニットの効果の寄与が大きいものと考察している。特に、化合物 4 は室温において  $5.4 \text{ sec}$  という短い半減期を示し、図 3 に示すように 30 秒後にはほとんど無色状態へと戻った。このような素早い消色反応は、着色性に優れたヘキサトリエン系のフォトクロミック分子においてはこれまで実現されておらず、優れた調光材料として期待される。また、光による記録、熱による消去というプロセスにより高いスイッチングコントラストでの  $\pi$  共役鎖の切替えが期待される。

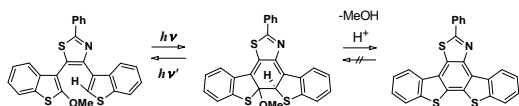


図 4 非可逆型スイッチング分子 5 の構造と反応

さらに図 4 に示す新しいスイッチングユニット 5 を合成した。この分子では、光化学反応に伴ってメタノールが脱離し、安定な多環芳香族ユニットが形成する。このため照射後は選択的に蛍光発光性が観測される。また、照射後には沈殿が形成した。この現象は光形成した平面性分子の  $\pi$  スタックによる超分子集合体を形成することを示している。新しい分子スイッチング材料として蛍光発光特性や分子会合特性を制御可能な興味深い特性を有することが明らかになった。

## 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 18 件)

(1) S. Kawai, T. Nakashima, Y. Kutsunugi, H. Nakagawa, H. Nakano, T. Kawai: Photochromic Amorphous Molecular Materials Based on Dibenzothienylthiazole Structure, *Journal of Materials Chemistry*, in press, 査読有

(2) Y. Kutsunugi, S. Kawai, T. Nakashima, T. Kawai: Photochromic Properties of Terarylene Derivatives Having  $\pi$ -Conjugation Unit on Their Central Aromatic Ring, *New Journal of Chemistry*, in press, 査読有

(3) H. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, T. Kawai: Synthesis and Photochemical Reactions of Photochromic Terarylene Having Leaving Methoxy Group, *Organic Letters*, 11, 1475-1478, 2009, 査読有

(4) H. Tsumatori, T. Nakashima, J. Yuasa, T. Kawai: Enhanced Circularly Polarized Emission of Chiral Dimer of  $\pi$ -Conjugated Perylene in Opaque Film, *Synthetic Metals*, in press, 査読有

(5) T. Nakashima, K. Miyamura, T. Sakai, T. Kawai: Photo-, Solvent-, and Ion-Controlled Multichromism of Imidazolium-Substituted Diarylethenes, *Chemistry A-European Journal of Chemistry*, 15, 1977-1984, 2009, 査読有

(6) T. Nakashima, M. Goto, S. Kawai, T. Kawai: Photomodulation of Ionic Interaction and Reactivity: Reversible Photoconversion between Imidazolium and Imidazolinium, *Journal of American Chemical Society*, 130, 14570-14575, 2008, 査読有

(7) T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai: Photo-Responsive Europium(III) Complex Based on Photochromic Reaction, *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 5096-5103, 2008, 査読有

(8) Z. Kin, H. Kajii, Y. Hasegawa, T. Kawai and Y. Ohmori: Optical and Electroluminescent Properties of Samarium Complex-Based Organic Light-Emitting Diodes, *Thin Solid Films*, 516, 2735-2738, 2008, 査読有

(9) S.Tanaka, M. Toba, T. Nakashima, I.Hiromitsu, T.Kawai, K.Yoshino: Photoelectron Spectroscopy Study of Photoresponsive Change in Electronic Structure of Amorphous Photochromic Diarylethene Film, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 1215-1218, 2008, 査読有

(10) M. Toba, T. Terashima, T. Nakashima and T. Kawai: Electrochemical Preparation of a  $\pi$ -Conjugated Polymer Having Imidazole Group and Its pH-responsive Functionality, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 1371-1373, 2008, 査読有

(11) Y. Nonoguchi, T. Nakashima and T. Kawai: Size- and Temperature-Dependent Emission Properties of Zinc-blende CdTe Nanocrystals in Ionic Liquid, *Journal of Physical Chemistry, C*, 111, 11811-11815, 2007, 査読有

(12) T. Kawai, A. Kubota, K. Kawamura, H. Tsumatori and T. Nakashima: Single Molecule Fluorescence Auto Correlation Measurement on Anisotropic Molecular Diffusion in Nematic Liquid Crystal, *Thin Solid Films*, 516, 2666-2669, 2008, 査読有

(13) S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, M. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka and T. Kawai: Novel Photochromic Molecules Based on 4,5-Dithienyl Thiazole with Fast Thermal Bleaching Rate, *Chemistry of Materials*, 19, 3479-3483, 2007, 査読有

(14) T. Kawai, K. Kawamura, H. Tsumatori, M. Ishikawa, M. Naito, M. Fujiki and T. Nakashima: Circularly Polarized Luminescence of a Fluorescent Chiral Binaphthylene-perylenebiscarboxydiimide Dimer, *ChemPhysChem*, 8, 1465-1468, 2007, 査読有

(15) T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai: Photochromism of Thiazole-Containing Triangle Terarylenes, *European Journal of Organic Chemistry*, 3212-3218, 2007, 査読有

(16) T. Nakagawa, K. Atsumi, T. Nakashima, Y. Hasegawa and T. Kawai: Reversible Luminescence Modulation in Photochromic Europium(III) Complex Having Triangle Terthiazole Ligands, *Chemistry Letters*, 36, 372-373, 2007, 査読有

有

(17) T. Kawai, Y. Nakashima, M. Irie: A Novel Photoresponsive  $\pi$ -Conjugated Polymer Based on Diarylethene and Its Photoswitching Effects in Electrical Conductivity, *Advanced Materials*, 17,309-314, 2005, 査読有

(18) T. Kawai, Y. Nakashima, T. Kunitake and M. Irie: Photon-Mode Modulation of Fluorescence and Electrical Current with a Photochromic Conducting Polymer, *Current Applied Physics*, 5,139-142, 2005, 査読有

〔その他〕

ホームページ

<http://www.choukaisou.com/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河合 壯 (KAWAI TSUYOSHI)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授  
研究者番号：40221197

### (2) 研究分担者

長谷川 靖哉 (HASEGAWA YASUCHIKA)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授  
研究者番号：80324797

湯浅 順平 (YUASA JUNPEI)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教  
研究者番号：00508044

中嶋 琢也 (NAKASHIMA TAKUYA)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教  
研究者番号：70379543

### (3) 連携研究者

田中 仙君 (TANAKA SENKU)  
島根大学・総合科学研究支援センター・教務職員  
研究者番号：20397855