

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05546

研究課題名(和文) 不斉フォトクロミック分子を利用した円偏光センシング技術の開発

研究課題名(英文) Development of circularly polarized sensing technology applied with asymmetric photochromic molecules

研究代表者

澤田 剛 (Sawada, Tsuyoshi)

鹿児島大学・総合科学域総合研究学系・准教授

研究者番号：90240902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、生化学分析や情報伝達技術への応用が期待される円偏光センシング材料として、3種類の不斉PZ-DHP類を合成した。これらを光学分割し、DFT計算により絶対構造を推定した。可視光(波長550nm)の左右円偏光を照射して、[S]-、[R]-光学異性体の光異性化反応の速度差が観測されたことから、円偏光センシング材料としての可能性を確認した。またこれらを塗布する光基盤材料についての評価も行った。これらは、2019年度から2021年度までに7件の国内学会(2回は招待講演)、1冊の書籍にて報告し、2022年度に1件の国際学会、1件の国内学会、1報の学術論文として発表予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

円偏光は3Dディスプレイ技術などに応用されており、円偏光発光材料などの研究が活発に行われている。しかし、円偏光技術の発展のためには、円偏光の新しい検出技術の開発が不可欠であり、本研究では、光応答性を有する不斉な有機分子を円偏光センシング材料とすることで、円偏光を偏光フィルターなどによる減衰無しにダイレクトに捉える技術を研究した。その結果、研究代表者が合成した非対称ジヒドロピレン類を光学分割することで、ラセミ化が生じない[S]-、[R]センシング材料を開発し、これらが左右円偏光の照射に対して反応速度の差を生じることを確認した。この結果は新しい円偏光センシング技術の基礎となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research project, three asymmetric PZ-DHPs were synthesized as circularly polarized light (CPL) sensing materials with promising applications in biochemical analysis and information transfer technology. Optical resolution of these compounds was performed, and their absolute structures were estimated by DFT calculations. The potential of these compounds as CPL sensing materials was confirmed by the observation of the difference in the rate of photo-isomerization of the [S]- and [R]-enantiomers under irradiation of visible light (550 nm) with left- and right- CPL. We also evaluated photocatalytic materials to be applied to these compounds. These results were reported in 7 national conferences (2 invited lectures) and a scientific book from 2019 to 2021, and will be presented in 1 international conference, 1 national conference, and 1 scientific paper in 2022.

研究分野：分析化学、有機化学、

キーワード：円偏光 センサー フォトクロミズム ジヒドロピレン トリ-s-トリアジン

1. 研究開始当初の背景

円偏光は、電場の振動が伝播に伴って円を描く偏光であり、回転の向きによって右円偏光と左円偏光がある。例えば、甲虫の羽の反射光が円偏光を示したり^[1,2]、光合成植物のクロロフィルが光合成の効率向上のために、円偏光を利用しているなど^[3]、自然の中の様々な領域に円偏光が関与している。

また、現代社会において円偏光技術の利用により、高品質の3Dディスプレイの開発、光通信における情報損失の低減、また生体分子の詳細な構造解析などが期待されるため、円偏光発光素子の開発が注目されている^[3, 4]。

一方、現時点において円偏光の検出・解析は、円二色性(CD)分光分析を応用し、複数の偏光フィルターや光弾性変調機 (PEM) を組み合わせて行われている。そのため、低強度の円偏光の検出・分析は困難であり、簡便で高感度な新しい円偏光の検出・分析技術の開発は、将来、重要な課題となると予想される。

そこで、本研究では、円偏光を高感度で検出・評価できる新技術を開発するために、以下の段階的な目標を立てて、研究を遂行する。

(1) 非対称 PZ-DHP の合成と円偏光応答性の検討

各種の不斉 PZ-DHP 類を合成し、左右の円偏光に対する異性化挙動の応答性を明らかにする。

(2) 光触媒機能を有する TsTA 系有機半導体薄膜の合成

基板材料となる、TsTA ポリマーの有機薄膜を合成し、どのような半導体特性・光触媒機能を示すか、既存のグラフィティカルカーボンナイトライド (g-C₃N₄) 薄膜と比較して明らかにする。

(3) 円偏光センシング薄膜の形成と円偏光応答作用の評価

TsTA 系有機半導体薄膜の表面に不斉 PZ-DHP 類を添加し、円偏光照射によって、どのような光学特性、表面物性、電気的特性の変化を示すか、各種分析装置により評価する。

参考論文

[1] 木下、吉岡ら、構造色研究会 (<http://www.syoshi-lab.sakura.ne.jp>) .

[2] S. Caaveney, *Proc. Roy. Soc. Lond. B.* 178, 205 (1971).

[3] 中野ら, *Macromolecules*, 44 (19),pp7511-7519 (2011).

[4] 仕幸ら, *Phys. Rev. Lett.* , 110, 127201 (2013).

2. 研究の目的

[本研究の目的]

本研究では、高感度な円偏光検出・分析の基礎技術を開発することを目的としている。

[学術的独自性と創造性]

研究代表者は、これまでに PZ-DHP の光応答性と円偏光特性について研究している^[5,6]。

現在、不斉な蛍光分子や、らせん状ポリマー類^[3]を利用して、円偏光発光の高効率化を目指す研究例が大部分であり、円偏光発光分子の光応答性の研究例はごく限られている。

また、その一方で、研究代表者は TsTA 類の合成とポリマー化について研究しており^[7]、有機半導体材料として特許申請中^[8]である。

本研究は、これまで研究代表者が研究している円偏光応答性 PZ-DHP 類をセンシング分子に、TsTA 系有機半導体を基板として組み合わせることで、新しい円偏光のセンシング技術を開発する。

参考論文

[5] 澤田ら、2012年度基盤研究(C)(番号 24550120).

[6] 澤田ら、2015年度基盤研究(C)(番号 15K05612).

[7] 澤田ら、平成 26-27 年度 研究成果展開事業 A-STEP 探索タイプ (番号 AS262Z00827M).

[8] 澤田ら、特許公開 P2017-043511A, 2017.3.1.

3. 研究の方法

(1) 非対称 PZ-DHP の合成と円偏光応答性の検討(平成 31 年度～令和 1 年度)

様々な置換基を有する PZ-DHP 類を合成し、キラル HPLC にて光学分割を行う。さらに、円偏光応答性を評価する。

不斉 PZ-DHP 類は、報告した手法^[9]で合成し、様々な置換基の導入を行う。置換基として、R=H、C₆H₅ほか、各種の複素環類について検討する。光学分割に関しては、H31 年度に購入するセミ分取キラルカラム (YMC・Amylose-SA)、CD 検出器 (日本分光・CD-4095) が必須である。

円偏光応答性に関して、光学分割した PZ-DHP 溶液に、円偏光フィルターを透過した可視光を照射して、偏光の向きの違いによる光応答性の差を、紫外可視分光光度計 (UV-Vis)、CD スペクトルで評価する。

(2) 光触媒機能を有する TsTA 系有機半導体薄膜の合成 (平成 31 年度～令和 2 年度)

TsTA 骨格を基本構造とする有機半導体薄膜を合成する。TsTA ポリマー薄膜は、TsTA 誘導体^[10]の 1 次元ポリマー溶液を調製し、その後、液滴蒸発法により合成する。比較・対照物質となる、グラファイト状炭素(g-C₃N₄)薄膜^[11]は、既存の、炭酸グアニジンからの熱縮合で合成する。

得られた薄膜に関しては、X 線光電子分析装置 (XPS) や電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA)、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM)^[12] などを用いて、表面構造や電気的特性を分析し、半導体特性を評価するとともに、キセノンランプを光源として光触媒機能も検討する。

(3) 円偏光センシング薄膜の形成と円偏光応答作用の評価 (令和 2 年度後半～令和 3 年度)

不斉 PZ-DHP 類を TsTA 骨格を有する有機半導体薄膜の表面に添加し、円偏光を照射して、表面物性の変化を評価する。

R 体と S 体の PZ-DHP 類を、昇華法や液滴蒸発法などで TsTA 系有機半導体薄膜の上に添加し、円偏光フィルタを装備したキセノンランプで円偏光照射を行う。R 体と S 体を添付した薄膜表面の、光学特性や、表面解析、電気的性質を、XPS、EPMA、KFM、UV-Vis、蛍光光度計 (FL) などで分析・比較することで、円偏光による応答性の選択性を評価する。必要に応じて、市販の光電素子 (フォトダイオードなど) に不斉 PZ-DHP 類を添加して、表面物性・電気的特性を比較する。

また、大学連携研究設備ネットワークにより、円偏光ルミネセンス分析装置、電子スピン共鳴装置も利用する。以上の研究を行うことで、本研究期間内に、左右の円偏光照射によって TsTA 系有機半導体薄膜の表面の各種物性に、どのような変化の差異が生じるかを明らかにする。

なお、本研究期間内には、上記の円偏光センシング素子の円偏光の作用による物性変化までの研究を実施し、電気信号の増感など、実用化に直接、関与する研究は実施しない。

参考文献

[9] 澤田ら, *Can. J. Chem.*, 93(12), 1321-1325 (2015).

[10] 澤田ら, 第 28 回基礎有機化学討論会要旨集, p. 152 福岡 (2017).

[11] 相田ら, *Nature Mater.* 15, 1084 (2016).

[12] 久保ら, *PVSEC-27, 2TuPo.100*, Nov. 14 滋賀(2017)

4. 研究成果

不斉フォトクロミック分子を利用した円偏光センシング技術の開発に関して、平成 31 年度は、(1) 非対称 PZ-DHP の合成と円偏光応答性の検討、および、(2) 光触媒機能を有する TsTA 系有機半導体薄膜の合成を実施した。

(1) 非対称 PZ-DHP の合成と円偏光応答性の検討

2 種類の新フォトクロミック化合物を合成し、その 1 つの光学分割をおこなった。新しくジベンゾキノキサリン (DBQ) を縮環した DBQ-DHP を合成し、DBQ-DHP が、570nm, 443nm, 336nm に吸収極大を有すること、また 435nm 以上の可視光を照射することにより、DHP 部位の内部位が開環し、吸収波長が大きく変化することを見出した (最大吸収波長 255nm 379nm)。しかし、キラルカラム (YMC 社, Amylose-SA) による DBQ-DHP の光学分割ができなかった。そのため、新しくジメチルピラジン (DMPZ) を縮環した DMPZ-DHP を合成し、その光学分割を試みた結果、キラルカラムによる分割が可能であることを見出し、光学分割した DMPZ-DHP が、お互いに反転した CD スペクトルを示すことから、新しい円偏光フォトクロミック材料として有効であることが判明した。

(2) 光触媒機能を有する TsTA 系有機半導体薄膜の合成:

TsTA 系の薄膜合成において、その基本骨格となるメレムと関連化合物類の合成を行い、昇華による精製を行なった。さらにその固体 NMR、反射スペクトルなどを測定し、バンドギャップを Tauc プロットにより分析した。光触媒としての可能性について検討した。これらの結果は、1 件の書籍、4 回の国内学会 (2 回は招待講演、1 回は、学会が開催されなかったため、要旨集の発表のみ) にて報告した。

令和 2 年度は、(1) 非対称 PZ-DHP の合成と円偏光応答性の評価の続きを実施した。

① 非対称 PZ-DHP の合成:

2019 年度に 2 種類の新フォトクロミック化合物、ジベンゾキノキサリン (DBQ) を縮環した DBQ-DHP、ジメチルピラジン (DMPZ) を縮環した DMPZ-DHP の 2 種類の DHP を合成したが、キラルカラムによる光学分割が不十分であったが、より大きな置換基を有する非対称なフェニルメチルピラジン環を縮環した PhMPZ-DHP を合成し、光学異性体の分離能を検討した。さらにキラルカラムをダイセル製 CHIRALPAC IA に変更することで、分離能の向上を得るとともに、DBQ-DHP の光学分離を達成した。光学分割した DBQ-DHP, DMPZ-DHP, PhMPZ-DHP に関して、CD スペクトルを測定した。その結果、DBQ-DHP は、595nm, 436nm, 413nm, 325nm, 266nm に CD 極大を有しており、DMPZ-DHP は、495nm, 401nm, 326nm, 259nm に、PhMPZ-DHP は、539nm, 508nm, 409nm, 384nm, 324nm, 270nm に CD 極大を有していることが判明した。

② 円偏光応答性の評価:

PZ-DHP 類の光学異性体の光応答性を検討した結果、それぞれ 450nm 以上の光照射により DHP ユニットの中心の結合が開裂し、メタシクロファンジエン構造(MCD)に異性化することを見出した。この時、CD スペクトルも UV-Vis スペクトル同様に光異性化挙動により変化し、254nm の波長の紫外光照射により元に戻ることを確認した。さらに 5-10 回の光異性化サイクルを経てもラセミ化は進行せず、CD 活性を維持することを見出した。また、それぞれの光学異性体は CD スペクトル活性を示すため、右円偏光と左円偏光に対する吸収の差を示すことが判明した。これらの結果は、2 回の国内学会にて報告した。

2021 年度は、(3) 円偏光センシング薄膜の形成と円偏光応答作用の評価を実施した。

(3) 円偏光センシング薄膜の形成と円偏光応答作用の評価

光学分割した不斉 PZ-DHP 類が左右円偏光に対して示すモル円二色性とモル吸光係数の比 ($\Delta\epsilon/\epsilon$) は Kuhn の異方性因子 (g) と定義されるが、PZ-DHP 類の g 因子は $0.8 e^{-3} \sim 1.2 e^{-3}$ だった。不斉な PZ-DHP 類の液膜に、 10°C で、円偏光フィルターにより発生した波長 550nm の左右円偏光を照射した結果、 g 因子の大きな光学異性体は、光異性化反応の進行が早いことを見出した。このことは、円偏光センシング薄膜としての可能性を示唆している。

これらの結果は、2021 年度に 1 件の国内学会にて報告し、2022 年度前半に 1 件の国際学会、1 件の国内学会、1 報の学術論文として発表予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Sawada, S. Kubo, K. Nanamura	4. 巻 -
2. 論文標題 Photoresponsivity of asymmetrical dihydropyrene under circularly polarized light irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tetlet.2022.153880	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 澤田 剛、七村和彰、久保臣悟
2. 発表標題 光応答性ピラジノジヒドロピレン類の合成と円偏光評価
3. 学会等名 日本化学会九州支部秋期研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 七村和彰、澤田 剛
2. 発表標題 光応答性分子に対するNMR測定
3. 学会等名 2020年度機器・分析技術研究会オンライン
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 澤田 剛、久保臣悟、七村和臣
2. 発表標題 トリ-s-トリアジン誘導体の合成と構造解析
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 澤田 剛、久保臣悟、七村和臣
2. 発表標題 Preparation and properties of photo responsible circular polarized materials
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 澤田 剛
2. 発表標題 光応答性を示す円偏光制御材料の開発
3. 学会等名 PHOENICSソサエティ 特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 澤田 剛
2. 発表標題 非対称光応答性材料の合成と円偏光特性評価
3. 学会等名 最先端有機化学講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 澤田 剛、久保 臣悟、七村和彰
2. 発表標題 非対称ピラジノ-ジヒドロピレン誘導体の円偏光光応答性評価
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Sawada, S. Kubo, K. Nanamu
2. 発表標題 Circular Polarized Light Responsibility of Chiral Pyrazino-dihydropyren
3. 学会等名 25th IUPAC International Conference on Phisical Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 澤田 剛、久保 臣悟、七村和彰
2. 発表標題 不斉ピラジノジヒドロピレン類の円偏光応答性
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 T. Sawada, S. Kubo, K. Nanamura (Ed. T. Akitsu)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 IntechOpen	5. 総ページ数 116
3. 書名 Chirality from Molecular Electronic States	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	久保 臣悟 (Kubo Shingo)	鹿児島大学・先端科学研究推進センター・技術専門職員 (17701)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	七村 和彰 (Nanamura Kazuaki)	鹿児島大学・先端科学研究推進センター・技術専門職員 (17701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関