

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05639

研究課題名(和文) 配列が異なる6電子環状系フォトクロミック分子の光反応性の解明

研究課題名(英文) Photo-reactivity of 6-electron cyclic photochromic molecules with different sequences

研究代表者

高見 静香 (Takami, Shizuka)

新居浜工業高等専門学校・環境材料工学科・教授

研究者番号：70398098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、6電子環状系フォトクロミック分子の光反応性について、分子を構成する部位の配列との相関性を明らかにすべくAAE型とAEE型フォトクロミック分子に着目した。AAE型フォトクロミック分子では、分子内相互作用により高い光反応性を保持させることができた。更に、両異性体から蛍光を発することで、有機EL素子や蛍光マーカ材料への応用につながる成果となった。黄色の安定なフォトクロミック材料を得るためにAEE型骨格にも着目した。高い光転換率を示し、黄色の着色体は十分に光安定で、熱退色は見られなかった。以上より、AとEの配列を組み替えることで特異的機能を持つフォトクロミック分子合成に繋がることを考える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果より、AAE型分子はフォトクロミズムに伴い蛍光色が変化し、両方の異性体より異なる蛍光を発することを発見した。これは、類似骨格のAAA型やAEA型には見られない特徴であり、原因究明にはまだ解明していくべき点が多々ある。本研究は、「6電子系分子の光反応性は分子を構成する共役部位の種類や組合せに依存し相関性が導ける」という学術的意義を示した内容である。また、光反応性を制御できるフォトクロミック分子合成の知見が分子骨格の配列から得られると、特異的機能を有する光機能性有機分子合成に繋がり、その波及効果は理論化学、構造有機化学、有機物性化学、有機機能材料化学等、多くの分野に及ぶと予想される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on AAE- and AEE-type photochromic molecules in order to clarify the correlation between the photoreactivity of 6 electron cyclic photochromic molecules and the arrangement of the moieties constituting the molecules. The AAE-type photochromic molecule was able to retain high photoreactivity due to intramolecular interactions. Furthermore, both isomers emit fluorescence, an achievement that will lead to applications in organic EL devices and fluorescent marker materials. (2) In order to obtain stable yellow photochromic materials, we also focused on the AEE-type skeleton. The yellow-colored material showed a high photoconversion rate, was sufficiently photostable, and showed no thermal fading for more than 240 hours at 80 °C. From the above, we believe that recombination of A and E sequences will lead to the synthesis of photochromic molecules with specific functions.

研究分野：有機化学、光化学

キーワード：フォトクロミズム 光反応量子収率 熱安定性 蛍光量子収率

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 代表的なフォトクロミック化合物としてジアリールエテン誘導体およびターアリレン誘導体が挙げられ、一部は光機能有機材料で応用されている。両者はいずれも、 6π 電子環状系のフォトクロミック化合物であり、分子を構成する部位がアリール部位「A」とエテン部位「E」と表すと前者がAEA型、後者がAAA型となる。AとEの配列の違いでフォトクロミック挙動に影響が見られることは分かっていたが、因果関係については明らかになっていなかった。

(2) 黄色で光安定なフォトクロミック化合物はフルカラー色素材料には欠かせないものであることから、AEE型のフォトクロミック化合物に着目していた。中でも、光反応部位にメトキシ基を導入して光安定性を付与し良好な黄色に発色するためにメトキシフェニル基をもつ誘導体が目的に叶う性能を示した。しかしながら、光反応性には課題が残った。

2. 研究の目的

(1) 6π 電子環状系のフォトクロミック化合物であるAEA型とAAA型の特徴的な機能の融合を目指した新たな 6π 電子環状系のフォトクロミック化合物AEA型に着目して、その光反応性や熱安定性を検討することを目的とした。

(2) AAE型のフォトクロミック挙動についても更に知見を深めるために、共役系を伸ばしたナフチル基や電子求引性のペンタフルオロフェニル基を導入した誘導体を合成し光反応性や熱安定性を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) (2) 目的とするAAE型化合物およびAEE型化合物を数段階かけて合成した。化合物の構造確認は ^1H NMRスペクトル、マスマスペクトル、元素分析を行った。光反応性は光反応量子収率や蛍光量子収率より評価した。熱安定性はAAE型化合物およびAEE型化合物に紫外線を照射して生成した着色体に対して評価した。

4. 研究成果

(1) チェニル基をもつAAE型分子を2種合成(TAとMeTA)し、紫外光を照射すると無色から橙色に変わるフォトクロミック特性を検討した。光転換率は93%と70%でありメチル基の有無で光反応性に違いが出ることが分かった。行きの光反応量子収率はTAが約3倍向上した。一方、戻りの光反応量子収率はTAが約1/2の値となった。この光反応性については、TAとMeTAの最安定分子構造をガウシアン計算より求めたところ、TAの分子構造では光反応活性構造の割合が高いことが示唆され実験結果を裏付けた。また、これらTAとMeTAは無色体および着色体いずれも蛍光を発することを見出した。類似するAEA型およびAAA型では片方の異性体のみ蛍光を発する事例が多いことを考えると、今回合成したAAE型フォトクロミック分子の特徴だといえる。蛍光量子収率を測定すると無色体では0.20前後、着色体では0.01前後となった。また、これら2つのナノ粒子を作製しフォトクロミック挙動と蛍光挙動を測定した。溶液中での光転換率が93%であったが、ナノ粒子中ではわずか5%と低い値を示した。しかしながら、蛍光挙動の変化は大きく、わずか5%の光転換率で無色体の蛍光はほぼ消光しその変化は非直線的に激減した。これは、溶液では1分子でのフォトクロミック反応が起こりそれに伴って蛍光が変化するが、ナノ粒子中では分子間でのエネルギー移動が起こり蛍光変化が起こると考えている。図1にはTAとMeTAの化学構造、図2には吸収と蛍光スペクトルを示す。

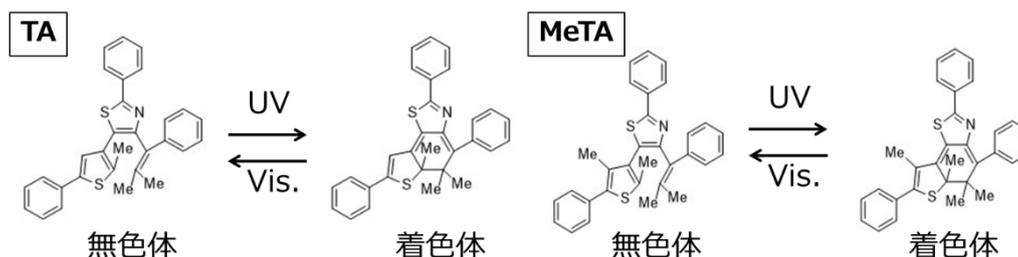


図1 TAとMeTAのAAE型フォトクロミック分子の化学構造

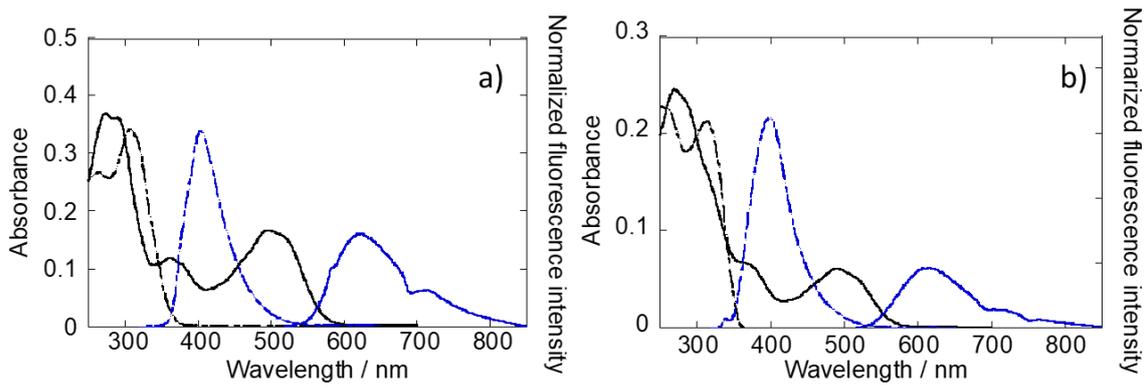


図2 a)TA と b)MeTA の吸収と蛍光スペクトル (黒色：吸収、青色：蛍光)

(2)黄色に光発色する AEE 型フォトクロミック分子として分子骨格の端の E にナフチル基およびペンタフルオロフェニル基を導入した 2 種の化合物を合成した。紫外光を照射すると良好な黄色に光発色するフォトクロミズムを示した。また、光転換率も 97%、98%と非常に高く、戻りの反応量子収率は 0.001 オーダと室内光で容易に退色しない十分な光安定性を有することがわかった。また、モル吸光係数は他の黄色の色素と比べると大きく、着色体の熱安定性は高く 80°C で 240 時間以上も変化が見られなかった。図 3 には 2 つの化学構造、図 4 には吸収スペクトルを示す。

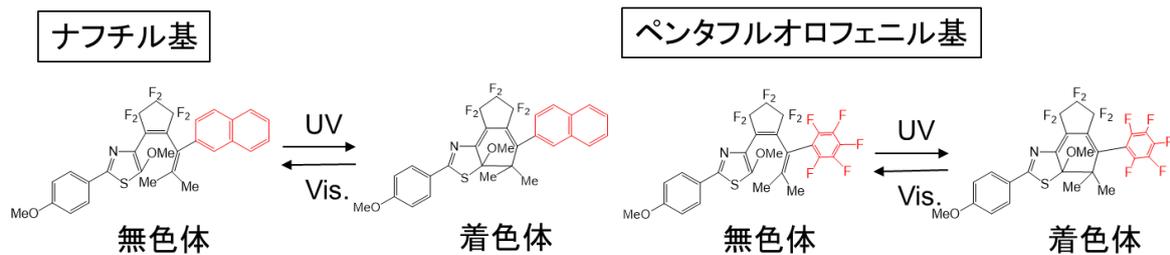


図3 AEE 型フォトクロミック分子の化学構造

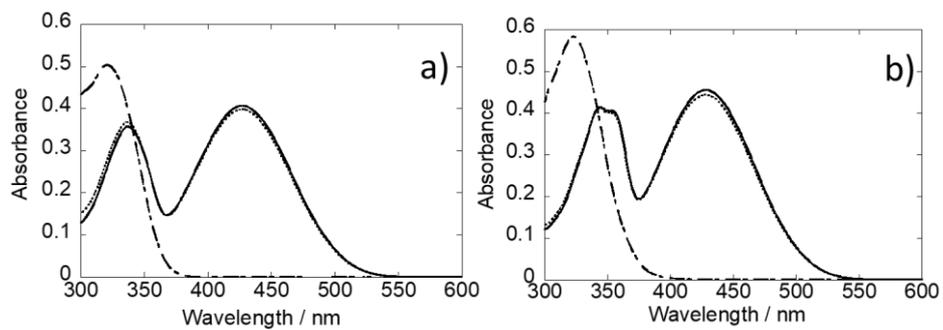


図4 a)ナフチル基と b)ペンタフルオロフェニル基を持つ AEE 型分子の吸収スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2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 Yamaguchi Tadatsugu, Takami Shizuka	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Photochromic Reaction of 6,6'-Bis(diarylethen-yl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diether	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry 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） 10.1246/cl.220083	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 -

1. 著者名 Shizuka Takami, Minoru Nishiyama, Masaki Mizuno, Tadatsugu Yamaguchi, Yuichiro Hashimoto, and Tsuyoshi Kawai	4. 巻 92
2. 論文標題 Photochromic Performance of 5-Heteroaryl-4-vinyl-2-phenylthiazole Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 2019
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 高見静香、河合 壯、山口忠承、入江正浩	4. 巻 59
2. 論文標題 様々なアリアル基を有するチアゾリルビニルシクロペンテン誘導体のフォトクロミズム	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 新居浜工業高等専門学校紀要	6. 最初と最後の頁 22-25
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高見静香、山崎凜人、石橋千英、水田麻友、朝日剛、山口忠承、河合 壯
2. 発表標題 チエニルビニルチアゾール誘導体の蛍光特性
3. 学会等名 第103回日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山口忠承、高見静香
2. 発表標題 卓上型核磁気共鳴を用いた糖の分析
3. 学会等名 第103回日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高見静香、山口忠承、河合 壯
2. 発表標題 アリールビニルフェニルチアゾール誘導体の極性溶媒中でのフォトクロミズム
3. 学会等名 第102回日本化学会春季年会、3月
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口忠承、高見静香
2. 発表標題 小型核磁気共鳴装置の有機実験への活用と課題
3. 学会等名 第102回日本化学会春季年会、3月
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高見静香
2. 発表標題 アリールビニルフェニルチアゾール誘導体のフォトクロミズム
3. 学会等名 NAISTナノテクノロジープラットフォーム終了総合シンポジウム、3月（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高見静香、不二千尋、石橋千英、松本慎太郎、朝日 剛、山口忠承、河合 壯
2. 発表標題 アリールビニルフェニルチアゾール誘導体の蛍光特性
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会、2021年3月
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口忠承、若泉真由、高見静香
2. 発表標題 ポリスチレンの熱分解反応の教材化
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会、2021年3月
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口忠承、若泉真由、高見静香
2. 発表標題 ポリスチレンの熱分解反応の教材化
3. 学会等名 日本科学教育学会第44回年会、2020年7月
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shizuka Takami Tsuyoshi Kawai and Tadatsugu Yamaguchi
2. 発表標題 Photochromic performance of 5-Heteroaryl-4-vinyl-2-phenylthiazole Derivatives
3. 学会等名 Final International Symposium on Photosynergetics, Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (2014-2018), MEXT (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高見静香、平岡珠希、渡邊花音、石橋千英、朝日 剛、山口忠承、河合 壯
2. 発表標題 "5-ヘテロアリール-4-ピニル-2-フェニルチアゾール誘導体の蛍光挙動
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会、2020年3月
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 石井 知彦、楠瀬 尚史、鶴町 徳昭、舟橋 正浩、松本 洋明、宮川 勇人	4. 発行年 2021年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 264
3. 書名 機能性材料科学入門 第6章分担執筆	

〔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

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