

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15649

研究課題名(和文)湾曲状芳香族化合物の歪み構造による光物性と光反応制御

研究課題名(英文)Control of the photophysical properties and photoreactivities of curved aromatic compounds with curved structures

研究代表者

山田 美穂子 (Yamada, Mihoko)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号：70726257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フォトクロミックターアリーレンと湾曲状芳香族化合物コラニユレンを組み合わせた化合物を合成し、構造の歪み構造によって光物性と光反応性を制御することを目的とした。フォトクロミックユニットを二つ有するコラニユレン誘導体を合成し、光照射によりフォトクロミズムを示すことを明らかにした。また、光物性及び光反応性の比較検討により、歪み構造に由来する大きなモル吸光係数と反応量子収率が順反応の光反応効率を向上させることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトクロミック分子は光励起により異性化などを生じることで光物性の可逆的な変化を示す分子で、センサー、メモリ、分子マシンなどとしての応用が期待されている。フォトクロミック反応など光異性化反応においては、順反応と逆反応は相補的な関係にあるため、独立した制御は困難である。本研究では、ターアリーレン型フォトクロミック分子において、分子の歪みが光物性及び光反応性を変化させることを明らかにし、フォトクロミック分子の新たな設計指針の可能性を示した点で学術的意義がある。得られた研究成果は、フォトクロミック材料、光触媒など光化学的性質を利用する分子設計および材料開発への幅広い展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aimed to synthesize the compounds having photochromic terarylenes and curved aromatic corannulene and control the photophysical properties and photoreactivities by using their curved structures. We synthesized and characterized corannulene derivatives with two units of photochromic skeleton and revealed their photochromic behavior by photo-irradiation. It was also clarified that their large molar absorption coefficient and conversion rate derived from their curved skeleton enhanced their photoreaction efficiency.

研究分野：光化学

キーワード：湾曲状芳香族化合物 光化学 光物性 光反応性 フォトクロミズム 異性化

### 1. 研究開始当初の背景

フォトクロミック分子は光励起により異性化などを生じることで光物性の可逆的な変化を示す分子で、センサー、メモリ、分子マシンなどとしての応用が期待されている。理想的なフォトクロミック分子には、高い反応量子収率、変換効率、大きな波長変化、発光・吸収強度、などが求められる。センサーを目指して、このようなシステム的设计を行う場合、光異性化反応の促進（高速化、高感度化）と逆異性化反応の抑制が必要となるなど、光異性化反応と逆異性化反応の両方の制御が求められる。通常のフォトクロミック分子では、順逆両反応が同一の過渡励起状態を経由するため順反応と逆反応は相補的な関係にあり、例えば順反応量子収率が100%になると、逆反応の量子収率が0%になるジレンマが存在する。この問題を解決するために、開環体ラジカルカチオンによる開環体の酸化反応を利用して、連鎖開環反応性による逆異性化反応の促進を行う研究が報告されているが、その適用範囲は限定される。ポテンシャルエネルギー曲線のスイッチを利用したフォトクロミック分子の順反応と逆反応の独立制御につながる研究として、励起状態の分子内プロトン移動を利用した研究 (Lim, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 45, 14542.)、構造調節が可能なイオンと $z$ の相互作用を用いた研究 (T. Kawai, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 10951.)、1光子励起とレーザーによる2光子励起を用いた研究 (Mutoh, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 5674.) などがあるが、いずれのアプローチも適用範囲や条件に制約があり、幅広い一般化は難しい。そこで、異性化反応と逆異性化反応を独立して制御するための新たな手法が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、光物性、光反応性の精密制御の課題の一つである光異性化反応と逆反応の独立な制御法の確立により、光反応分子設計指針とその構造最適化のための学理を開拓することである。このために、フォトクロミックモチーフとしてヘキサトリエン構造、歪みを有するモチーフとして湾曲状芳香族構造を有する化合物を合成し、歪み構造に注目して光物性・反応性を評価・検討することで、ポテンシャルエネルギー曲線をスイッチさせ光反応における順反応と逆反応の独立制御を目指した (図1)。

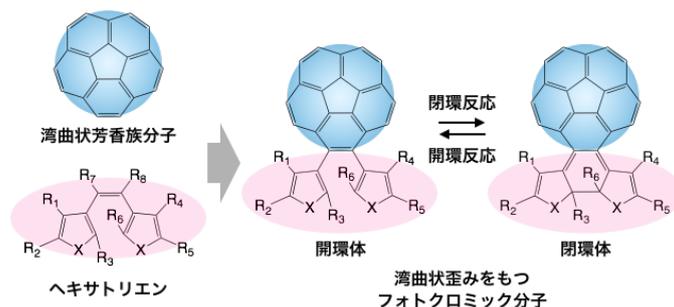


図1. フォトクロミックモチーフと歪みモチーフを有する化合物

### 3. 研究の方法

本研究では、フォトクロミックモチーフのヘキサトリエン構造、歪みを有するモチーフの湾曲状芳香族構造を有する化合物を合成し、光物性・反応性を評価することで、光反応における歪み構造の効果を検討した。湾曲状分子の歪みの変化に伴い、結合角、結合長、 $sp^2/sp^3$ 性などが変化し、その歪みは連続的に変化させることができることに着目し、湾曲状分子の歪みをポテンシャルエネルギー曲線スイッチに利用することとした。

まず、対象となる湾曲状芳香族骨格を有するフォトクロミック分子を設計・合成した。構造修飾や環境条件により歪み（深さ、角度、結合長、 $sp^2/sp^3$ 性など）を連続的に変化させることができる湾曲状芳香族骨格としてまずコラニュレン骨格を用いた分子を設計した (図2)。この骨格は凹面と凸面が入れ替わる特徴的な反転運動も示す。

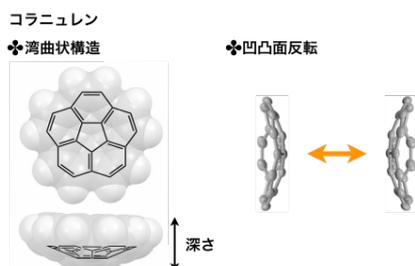


図2. 湾曲状芳香族コラニュレン骨格

次に、光物性および光反応性の評価を行い、立体的効果、電子的効果、相互作用などに注目して検討を行った。さらに、平面状芳香族骨格を有する対象化合物と比較することで、湾曲状芳香族骨格が光物性・反応性に与える影響を検討した。

#### 4. 研究成果

ターアリーレン型ヘキサトリエン骨格と湾曲状コラニユレン骨格を有するフォトクロミック分子として、フェニルチオフェニル骨格からなるフォトクロミックユニットを有するコラニユレン誘導体を設計・合成し、各種分光分析および質量分析により同定した。

合成した二種類の化合物の光照射下の吸収変化を追跡したところ、可視域に新しい吸収バンドの形成が観測された。このことから、紫外光照射により光閉環反応（順反応）が進行することで開環体が閉環体となり、可視光照射により光開環反応（逆反応）で元の開環体に戻るフォトクロミック挙動が示唆された（図3）。

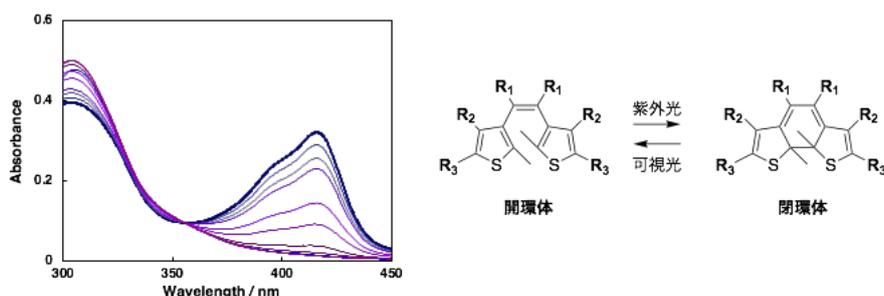


図3. フォトクロミック反応

また、NMR スペクトル解析から光反応性異性体と非反応性異性体を含む複数の配座異性体の存在が示唆され、大きな光閉環反応収率が算出されたことから、フォトクロミックユニット間のエネルギー移動が示唆された。初期状態である開環体のモル吸光係数は湾曲状芳香族骨格に由来して大きな値となった。これらの結果から、光エネルギー変換効率の向上につながる、大きな光閉環反応収率と大きなモル吸光係数の両立を実現した。

さらに、平面状芳香族であるフェナントレン骨格を有する対照化合物を合成し、光物性および光反応性を比較検討した。平面状芳香族骨格を有する対象化合物を同様の条件で光照射したところ、光閉環反応は進行しなかった。また、先行研究において平面状芳香族アセナフチレン骨格を有する対照化合物も光閉環反応が進行しないことが報告されている(S. Fukumoto, *et al.*, *Dyes and Pigments*, **2011**, *89*, 297-304.)。したがって、湾曲状芳香族骨格導入によりフォトクロミック化合物の光物性および光反応性が制御し、光反応性を向上させることができた。

これらの成果の一部は国内学会で報告した。また、論文として取りまとめた後、学術雑誌に投稿予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山田美穂子、青木洋代、後藤千草、野々口斐之、河合壯
2. 発表標題 カーボンナノチューブのコラニユレン存在下n型ドーピングによる熱電特性変化
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 澤崎智哉、藤谷知樹、朝戸良輔、山田美穂子、河合壯
2. 発表標題 コラニユレンを有する湾曲状ターアリーレン誘導体の合成と光学特性
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田野遼祐、TAN Yang Bing、山田美穂子、河合壯
2. 発表標題 コラニユレン骨格を有する新規 $\beta$ -ジケトン配位子の合成とEu(III)錯体形成
3. 学会等名 錯体化学会第70討論会（オンライン）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 澤崎智哉、藤谷知樹、朝戸良輔、山田美穂子、河合壯
2. 発表標題 コラニユレン骨格を有する湾曲状フォトクロミックターアリーレン誘導体の合成と光学特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田野遼祐、Marine Louis、河合壯、山田美穂子
2. 発表標題 コラヌレンを有する $\beta$ -ジケトン配位子とEu(III)錯体の合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西正人、Pablo Reine Diaz、山田美穂子、中嶋琢也、河合壯
2. 発表標題 テトラチアゾール骨格を有するフォトクロミック配位子とその遷移金属錯体の合成と光応答
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田美穂子、後藤千草、青木洋代、野々口斐之、河合壯
2. 発表標題 曲面芳香族化合物コラヌレンによるn型カーボンナノチューブの熱電特性変化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mihoko Yamada, Kei Ohkubo, Mitsuhiro Shionoya, Shunichi Fukuzumi
2. 発表標題 Photoinduced Electron Transfer in a Charge-Transfer Complex Formed between Corannulene and Lithium Ion-Encapsulated [60]Fullerene
3. 学会等名 The 8th International Conference of The Indonesian Chemical Society 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北勇真、山田美穂子、河合壯
2. 発表標題 メチルビリジルコラニユレンの合成とイリジウムとの錯体形成挙動
3. 学会等名 第69回錯体化学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 澤崎智哉、山田美穂子、河合壯
2. 発表標題 コラニユレンを有する湾曲状ターアリーレン誘導体の合成とフォトクロミズム
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 田野 遼祐、Yan Bing Tan、山田 美穂子、河合 壯
2. 発表標題 曲面状コラニユレン骨格を有する新規 $\eta^5$ -ジケトン配位子の合成 と Eu(III)錯体形成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------