

令和元年6月8日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05699

研究課題名(和文)芳香族ジイミドを基盤とした高次構造体の光メカニカル効果と可逆的な光化学反応の開発

研究課題名(英文)Photo-mechanical effect of crystals based on aromatic diimide molecules

研究代表者

五島 健太 (Goto, Kenta)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：30380538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：『光化学反応によりラジカルを発生する電子系化合物の機械的応答』に位置づけられる本申請課題において、1) 芳香族イミドの側鎖アルキルアミノ部位の炭素鎖長依存と分子充填の効果、2) 分子配列の制御による巨視的応答性の制御、3) 巨視的応答性の評価方法の開発を行なった。側鎖の伸長により、高次構造体の構造変調の明確な規則性はないものの緩やかな充填傾向にあるということが分かった。結晶の構造相転移における構造と光応答について精査した。分子配列の変換により巨視的な光応答性の制御が可能であることが分かった。この巨視的な光応答はラジカルアニオンの緩和と関連付けられ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

光エネルギーを与えることで機械的な仕事をする結晶・物質の開発を行なった。結晶の構成要素は同じであっても、結晶内での分子配列を変えることで、光応答性を制御できることが明らかとなった。光照射前後の化学種間の緩和過程は機械的応答を評価するのに重要な因子であることが分かり、我々の機械応答に対する評価法が、結晶の巨視的応答と分子レベルのシグナルとの結びつけを理解する助けになると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In continuous our study on photomechanical properties of naphthalene diimide molecules, we found that the crystal of the newly prepared molecule has a phase transition. Before and after the phase transition, the molecular arrangement was markedly changed from orthogonal p-p stacking to parallel p-p stacking. With subsequent structural phase transition of the crystal, its photomechanical response is also different. Though the photo-response is complicated by forming a couple of radical species, the relaxation of the radical anion support the explanation for the differences for mechanical response of the crystals before and after phase transition.

研究分野：物理有機化学

キーワード：光化学反応 光メカニカル効果 パイ電子系化合物 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

刺激により形状や大きさを変え、自己伸縮や形状歪みを生ずる物質は、エネルギーから機械の仕事に変換する媒体としてたいへん注目されている。

巨視的な形状変化は、局所的に起きる分子運動あるいは化学反応により誘発される。与えられたエネルギーが光である場合、その応答は光メカニカル効果と呼ばれる。申請者らの研究成果は『光化学反応によりラジカルを発生するπ電子系化合物の機械的応答』に位置づけられ新しい機構に分類される。

2. 研究の目的

芳香族ジイミド化合物の側鎖にジメチルアミノエチル基を導入した化合物は、光化学反応によりラジカルアニオンを生じ、それに由来した色調の変化が起こる。これら誘導体の結晶では、光照射により機械的応答を示すことも明らかにした。本系の特徴は、ラジカルを発生すること、そのπ平面ゆえ積層した集積構造を得られることである。側鎖に容易に置換基を導入できること、π電子構造を変えて色を呈する領域を調整できることも利点である(Fig.1)。

観測したフォトメカニカル効果は、光化学反応により生成するラジカル種同士の静電的相互作用に由来する分子の再配列が主たる要因であることを提案している。しかし機械的応答の機構については理解が不十分であった。

そこで本研究では分子構造～高次構造体の集合様式～機械的応答というマイクロからマクロ領域にわたる構造-機能の相関を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

目的を達成するためにいくつかの課題を設定した。

- (A) 芳香族イミドの側鎖アルキルアミノ部位の炭素鎖長依存と分子充填の効果
- (B) 分子配列の制御による巨視的応答性の制御
- (C) 巨視的応答性の評価方法の開発

具体的にはナフタレンイミドの側鎖に炭素鎖の異なるアルキルアミノ基を導入し、それらの構造および分子充填について精査する。また光応答性についても調査を行う(A)。これらの知見をもとに分子配列に依存した巨視的応答性の有無について検討し、その制御を行う(B)。最後に結晶の機械的応答・屈曲という巨視的な挙動を分子シグナルといかに結びつけるかという視点でその方法論を開発し提示する(C)。

4. 研究成果

(A) 芳香族イミドの側鎖アルキルアミノ部位の炭素鎖長依存と分子充填の効果

Fig.2 に示す化合物を合成した。示差熱分析・粉末X線回折により分子充填について評価した。鎖長が長くなるにつれ融点の降下が観測された。粉末X線回折から1と4の充填様式は類似しており芳香環部位が平行にπ-πスタックした配列をしていることが示唆された。2は芳香環部位が交差したπ-πスタックをしていることが明らかとなった。3はこれらを含むいくつかの晶系が混ざっているのではないかと推測された。このように鎖長を伸長すれば、分子配列・充填様式が変わり、構造変調の明確な規則性はないものの緩やかな充填傾向にあるということが分かった。次に光応答性について赤外分光法を用いて精査した。光照射(λ=405 nm)後、いずれの化合物において中性のカルボニル伸縮振動のピークの減少とともにラジカルアニオンに由来する新たなピークを観測した。炭素数が12と鎖の長さが最も長い4においてもラジカル種が発生することが分かったのは大きな知見である。なぜなら側鎖のアミノ基は励起状態で電子供与体として振る舞い、電子受容体である芳香族イミド部位との電子移動反応には距離依存性があると考えられるからである。今後の分子設計への大きな指針となりうる。

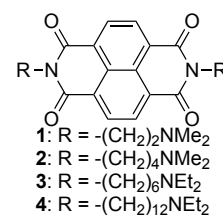


Fig.2 Chemical structure of 1-4

次に光応答性について赤外分光法を用いて精査した。光照射(λ=405 nm)後、いずれの化合物において中性のカルボニル伸縮振動のピークの減少とともにラジカルアニオンに由来する新たなピークを観測した。炭素数が12と鎖の長さが最も長い4においてもラジカル種が発生することが分かったのは大きな知見である。なぜなら側鎖のアミノ基は励起状態で電子供与体として振る舞い、電子受容体である芳香族イミド部位との電子移動反応には距離依存性があると考えられるからである。今後の分子設計への大きな指針となりうる。

(B) 分子配列の制御による巨視的応答性の制御

本課題は化合物2にて達成された。すなわち2の結晶は昇温により新たな相2-Hへと転移する。その高次構造は転移前後で大きく異なり、芳香環部位が交差したπ-πスタックから平行にスタックした分子配列へと変換される。光照射時のラジカル種の生成分布は転移前後でほぼ変わらない。他方、減衰過程におけるラジカル種から中性種への変換は、転移後2-Hの方が緩やかである。興味深いことに転移前後で結晶の巨視的応答も大きく異なる。2は光照射により速やかに応答するが、2-Hの結晶は非常に遅く分単位で応答する。以上の結果は、分子配列の変換により巨視的な光応答性の制御が可能であることを示す。

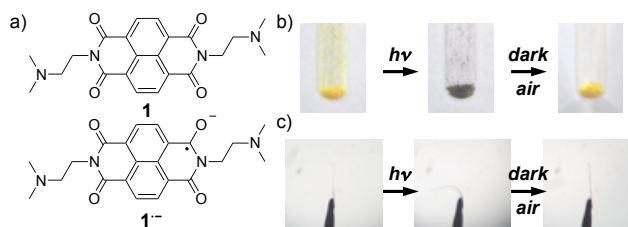


Fig.1 a) 1および1⁻の化学構造式 b) 光照射による色調変化 λ=370nm c) 光照射による1の結晶屈曲

(C) 巨視的応答性の評価方法の開発

光照射時に応答速度の違いを示す **2** および **2-H** のラジカルアニオンのスピン構造について ESR を用いて調べた (Fig.3). 基底状態の構造を反映して **2-H** は対称性の高いスピン構造であるのに対し, **2** はそれを含む異方性をもったスピン構造を有していた. そのスピン構造の違いは, 中性種への緩和でより顕著に現れる. 光照射を 30 分行った後の減衰曲線を Stretched-exponential 関数を用いて解析を行なったところ, **2-H** は単分散に近い緩和であるのに対し, **2** はいくつかの緩和が含まれる多分散の緩和過程であることが分かった. また **2-H** の見かけの緩和時間は **2** に比べて約 4 倍あり, 結晶の応答速度に対応している. このように緩和過程は機械的応答を評価するのに重要な因子であることが分かった. このような機械的応答の評価が, 結晶の巨視的応答と分子レベルのシグナルとの結びつけを理解する助けになることを望む.

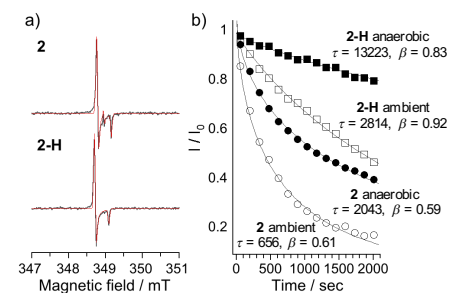


Fig.3 a) **2**および**2-H**のESRスペクトル b) Stretched-exponential関数によるシグナル減衰曲線の解析と得られたパラメータ

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

1. V. L. Mishra, T. Furuyama, N. Kobayashi, K. Goto, T. Miyazaki, J.-S. Yang, and T. Shinmyozu "Synthesis, Optical Properties, and Electronic Structures of Tetrakis(pentafluoro-phenyl)tetrathiaisophlorin Dioxide" *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9190-9197.

[学会発表] (計 29 件)

1. "Photomechanical effect of naphthalene diimides having alkylamino side chains" K. Goto, Pure and Applied Chemistry International Conference 2016, Feb., 2016, BITEC, Bangkok, Thailand. (招待講演)
2. "Photomechanical effect of naphthalene diimides having alkylamino side chains" K. Goto, International Symposium on New Development of Physical Organic Chemistry: Construction of Chemical Principles Determining Structures, Reactions, and Properties FUJIHARA Seminar-70, Apr., 2016, Fukuoka, Japan. (招待講演)
3. "Photomechanical properties of aromatic diimide molecules" K. Goto, GREEN2017, Dec. 2017, Taipei, Taiwan. (招待講演)
4. 「高次構造体の転移による光メカニカル能のスイッチング」五島健太・谷文都, 日本化学会第 98 春季年会日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月, 日本大学 船橋キャンパス.
5. 「メカニカル結晶の緩和現象」五島健太・谷文都, 第 12 回分子科学討論会, 2018 年 9 月, 福岡国際会議場.

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

○取得状況 (計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<https://publons.com/researcher/2760644/kenta-goto/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：中村 敏和

ローマ字氏名：Nakamura Toshikazu

研究協力者氏名：浅田 瑞枝

ローマ字氏名：Asada Mizue

研究協力者氏名：出田 圭子

ローマ字氏名：Ideta Keiko

研究協力者氏名：松本 泰昌

ローマ字氏名：Matsumoto Taisuke

※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。