

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655042

研究課題名（和文）「光環化反応を利用した  $\pi$  共役系 1 次元分子ワイヤーの光形成」

研究課題名（英文）Photo-triggered formation of molecular aggregate composed of p-conjugated compounds with photo-induced peri-cyclization reaction.

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（和文）：

光照射によって安定な環化反応が進行するターアリーレン誘導体について、反応活性炭素にあらかじめ脱離性置換を導入することにより、光縮環反応を誘起することに成功した。さらにこの光縮環反応に伴い形成する  $\pi$  共役系縮環化合物が溶液中で比較的低い溶解度を示し、 $\pi$  共役系同士がスタックした分子会合構造を与えることを明らかにした。さらにこの反応の反応機構を明らかにするため、種々の誘導体を合成しその光反応性機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Photochromic terarylenes which shows photo-induced peri-cyclization reactions was modified with photo-leaving groups. Photo-triggered formation of molecular aggregates was successfully achieved and the  $\pi$ -stacked structures were confirmed in the aggregated particles. Photo-induced reaction mechanism was studied by preparing a series of related compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	0	1,900,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

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：分子素子

## 1. 研究開始当初の背景

平面  $\pi$  共役分子群は分子会合性が高く、カラム構造の形成とそれに伴う高電子移動度の発現など  $\pi$  共役分子ワイヤーとして機能材料への展開が期待され、電子デバイスへの展開に向けて、光加工性の付与が重要課題とされている。しかしカラムナ型有機半導体分子は光化学反応活性が低く、光加工や光パターン形成の研究例がない。

## 2. 研究の目的

本研究では新しい  $\pi$  共役縮環構造の光形成反応を利用し、1次元分子ワイヤー構築の光制御と分子エレクトロニクス材料への展開の可能性の検証を目的とする。具体的には、縮環構造を形成するプレカーサー分子の開発とその光反応によって誘起される会合構造形成を利用し、1次元分子ワイヤーの形成に取り組む。

## 3. 研究の方法

本研究では光応答性の分子ユニットの設計と合成、その光反応性の検証と、光反応生成物の自己組織化による  $\pi$  スタックカラムナ構造の自発的な形成、さらには得られたカラムナ構造の電気的および光学的な性質を解明し、新しい光電気機能材料を光形成する基盤概念を実証する。

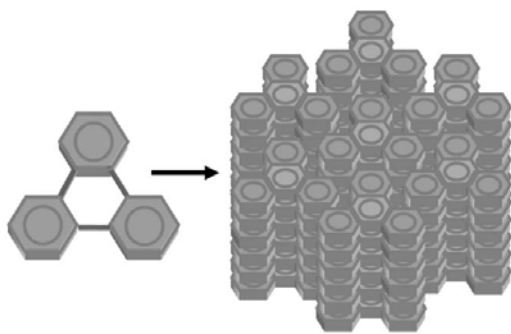


図1 カラム構造形成の概念図

具体的な分子設計指針における留意事項としては、分子内双極子相互作用による組織構造形成の促進を目指し、C3 対称軸を有する D3h 対称な芳香族縮環ユニットや、ドナーアクセプター相互作用による組織構造形成を目指し、ドナー性およびアクセプター性を有する芳香族縮環ユニットの光形成プロセスを検討する。

(1) 光加工性を有する芳香族縮環ユニットの光開発と高効率化

(2) 芳香族縮環ユニットによる分子カラム構造の光形成

(3) 分子カラム構造における光パターン形成とチャンネル構造形成

## 4. 研究成果

(1) 光加工性を有する芳香族縮環ユニットとしてターアリーレン誘導体の反応点にア

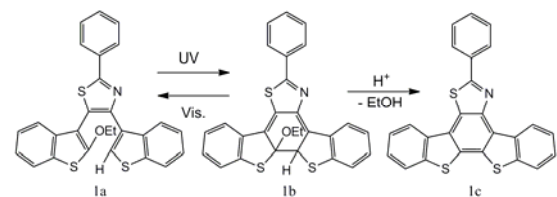


図2 合成した光反応分子の光反応

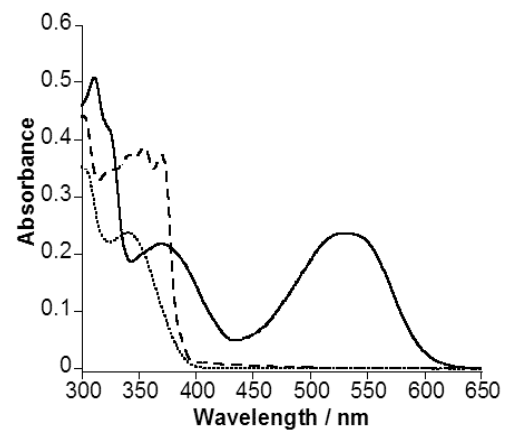


図3 合成された分子の光反応に伴う吸収スペクトル変化 点線：光照射前、実線：紫外線照射後、破線：脱離反応後

ルコキシ基を導入した化合物を系統的に合成し、その構造と光反応性及び反応量子収率を明らかにした。光照射に伴って100%の確率で光反応が進行し、極めて高い効率が可能であることを明らかにした。

- (2) 光照射反応に伴い沈殿が形成され、その微粒子のサイズや分光スペクトルなどからπスタック構造が発達した1次元分子ワイヤー構造が形成していることを明らかにした。さらに反応経路において、カルボカチオン構造が関与しているとの洞察に基づき、種々の関連分子を合成しその光反応性を検討した結果、カルボカチオン経路に特徴的な光転移反応が可能であることを見出した。この過程では、反応機構を解明する目的で、新たに反応性に乏しいメチル基トエトキシ基を導入した分子を合成し、その光脱離反応性を検討した。この分子はメタノール中でも比較的安定で可逆性の高いフォトクロミック反応を示したがメタノール反応系中に酸が存在するとエトキシ基が溶媒のメタノールのメトキシ基と交換しなおかつ転移した分子構造を与えることを見出した。得られたX線構造解析の結果を図4に示す。この転移反応はほぼ100%の立体選択性を有しており、DFT計算の結果(図5)その反応選択性がカルボカチオン中間体の安定性を支配する芳香族安定性によって説明できることが明らかになった。図6に予測された反応機構を示す。これらの結果から光反応後の脱離反応がカルボカチオン経路で進行することを明らかにした。

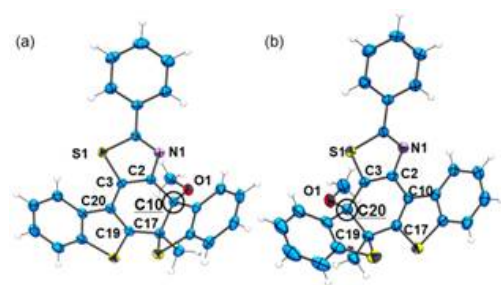


図4 得られた光反応生成物のX線構造解析結果

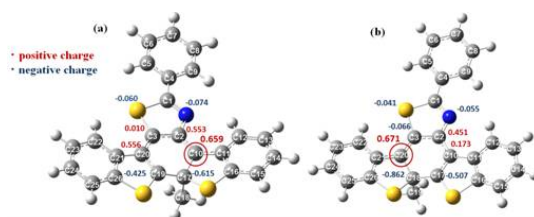


図5 カルボカチオン中間体に対する量子化学計算結果(DFT B3LYP/6-31++G\*)

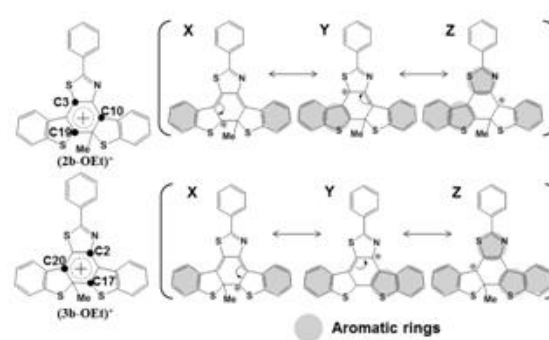


図6 得られた光反応生成物の安定性を支配するカルボカチオンの芳香族に関する概念図

- (3) これらの分子を高分子膜内に分散し光照射を行ったところ、光照射部において縮環構造形成に特徴的な蛍光発光現象が見出された。これから本反応及び反応材料を利用して分子ワイヤー構造からなる光パターン形成が可能であることが明らかになった。また光照射をライン状に施すことによりチャンネル構造や格子縞等任意の構造を形成可能であ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 10 件)

1. Hisako Nakagawa, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai  
Subsequent Chemical Reaction of Photochromic 4,5-Dibenzothienylthiazoles  
Eur. J. Org. Chem. (in press)

2. S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai  
Synthesis and Photochromic Properties of a Dithiazolyindole  
Dyes and Pigments, 92 (2), 868-871 (2012)  
(査読有)

3. T. Nakashima, R. Fujii, T. Kawai  
Regulation of Folding and Photochromic Reactivity of Terarylenes through a Host-Guest Interaction Chemistry - A European Journal, 17, 10951-10957 (2011)  
(査読有)

4. S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai  
Intramolecular Hydrogen Bonding in a Triangle Dithiazolyl-azaindole for Efficient Photoreactivity in Polar and Non-polar Solvents  
Eur. J. Org. Chem., 26, 5047-5053, (2011)  
(査読有)

5. T. Inouchi, T. Nakashima, M. Toba, T. Kawai  
Preparation and Acid-responsive Photophysical Properties of T-shaped  $\pi$ -Conjugated Molecules Having a Benzimidazole Junction  
Chem. Asian J., 6 (11), 3020-3027 (2011)  
(査読有)

6. M. Toba, T. Nakashima, T. Kawai  
Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Arylenevinylene-based  $\pi$ -Conjugated Polymers with Imidazolium Units in the Main Chain  
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 49, 1895-1906 (2011)  
(査読有)

7. S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai  
Photon-Quantitative Reaction of a Dithiazolylarylene in Solution (Hot

Paper) Angew. Chem., Int. Ed., 50, 1565-1568 (2011) (査読有)

8. S. Fukumoto, T. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, T. Kawai, Syntheses and Photochromic Properties of Diaryl Acenaphthylene Derivatives Dyes and Pigments, 89, 297-304 (2011) (査読有)

9. M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima, T. Kawai Photochromic and fluorescence switching properties of oxidized triangle terarylenes in solution and in amorphous solid states J. Mater. Chem. 21(43) 17425-17432 2011 (査読有)

10. H. Tsumatori, T. Nakashima, T. Kawai  
Observation of Chiral Aggregate Growth of Perylene Derivative in Opaque Solution by Circularly Polarized Luminescence (CPL)  
Org. Lett., 12, 2362-2365 (2010) (査読有)

[その他]

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/kawai/achievement.html>

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