

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 30 日現在

機関番号：55101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550169

研究課題名(和文) 1分子における規則的構造変化を材料化できる新規フォトクロミック材料の開発

研究課題名(英文) Development of new photochromic material using regular structural change in the single molecule as materials

研究代表者

谷藤 尚貴 (TANIFUJI, NAOKI)

米子工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：80423549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：ジアリールエテンの構造変化を物性変化として誘起するための新規誘導体の合成を行い、合成した分子は今回新たに導入した縮環チオフェンユニットに由来したフォトクロミズムを示した。それに加えて、無機多孔質としてメソポーラスシリカに注目し、ジアリールエテンとの複合化を行ったところ、細孔に導入された分子の吸収スペクトルは細孔径が小さくなるほど、吸収スペクトルの長波長化が起こる現象が誘起した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized novel photochromic molecules whose physical properties are induced by structural changes of diarylethene. This molecule exhibited photochromism due to newly introduced condensed thiophene rings. In addition, we prepared nanocomposite materials between inorganic mesoporous silica and diarylethene. As a result, we found that absorption bands of diarylethene molecules included in mesoporous silica are red-shifted as pore-size of mesoporous silica decreases.

研究分野：機能物質化学

科研費の分科・細目：光物性

キーワード：フォトクロミズム ジアリールエテン ソルバトクロミズム

### 1. 研究開始当初の背景

ジアリールエテンのフォトクロミズムは、2000年頃までに種々の誘導体合成や光化学特性についての詳細な研究により、高反応効率及び耐久性等に優れた光スイッチ創生に関する基盤が構築された。それ以降は、この分子スイッチングユニットを光化学特性以外における物性制御に応用した有機材料を開発する応用研究が盛んになっている。本研究に関連するものでは、分子内磁氣的相互作用を光スイッチングできる分子がある。ジアリールエテンによる化学材料の物性を光スイッチングする試みは、現在、導電性・pKa・屈折率・蛍光特性等の分子の電子状態変化を活用したものから、単結晶のモルフォロジー、分子の会合特性、医療用診断プローブなど多岐にわたり、次世代型電子デバイスへの応用が可能な分子性材料として、現在も更なる用途の拡大が見られている状況にある。

研究代表者は、これらの知見をふまえた新規機能性分子を作成する上で、分子の異性化における共有結合生成-開裂部位に注目した研究を行い、ジアリールエテンのフォトクロミズムにより生じる炭素の混成軌道の規則的な光スイッチングが、分子の機能性も光スイッチングする因子となる知見を見出し、新たな研究分野として展開した。それによって得られた成果としては、分子内磁氣的相互作用の効果的な光スイッチング、有機色素のソルバトクロミズム特性のオン-オフ、オリゴチオフェン鎖の形状変化などである。いずれの現象もフォトクロミズムで起こる結合形成-開裂が起こる炭素原子の混成軌道が  $sp^2$ - $sp^3$  いずれかに光照射でコントロールされることで、パイ系の切断-再結合が起こることに由来している。

### 2. 研究の目的

上記のような研究背景のもと、本研究では光応答性や繰り返し耐久性等に優れ、光照射によって狙いとする複数の構造へと制御することが可能で、それらが熱的に維持可能であるジアリールエテンの特性を用いて、新しい機能性材料を開拓することを目標とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、研究目的で述べた光機能を材料として誘起するために、(1) フォトクロミズムに従って直線-屈曲構造の変化が誘起する分子の合成、(2) ジアリールエテンのフォトクロミズムが反応点炭素の混成軌道変化を誘起して物性変化に反映する分子の合成、(3) 分子レベルの動作が反映することが見込まれる、多孔体中へのフォトクロミック分子の導入と物性の評価を以下の方法にてそれぞれ行った。

(1) 縮環構造を有する新規ジアリールエテンの構造と物性：本項目では、ジアリールエ

テンの反応部位であるヘキサトリエン構造へ縮環チオフェンであるチエノ[3,2-b]チオフェンを導入した分子の合成を行った。このユニットの2,5位に導入した置換基はフォトクロミズムによる分子構造の変化によって直線状態と屈曲状態の2つの構造を制御でき、これを材料の機能として用いようと考えた(図1)。また、縮環構造がジアリールエテンの光反応性に与える効果についても量子収率測定で評価した。

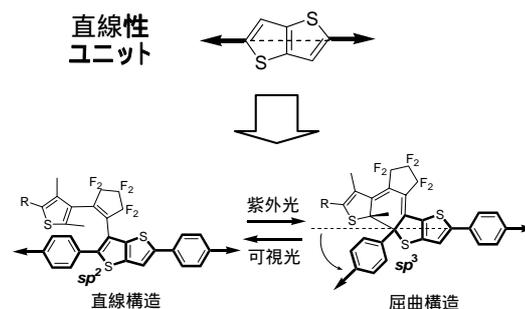


図1. 分子設計とその動作の概念図

(2) フォトクロミズムにおける反応点炭素の混成軌道変化が物性変化として誘起する新規分子の合成：本項目では、ジアリールエテンの光異性化における反応点炭素の混成軌道が  $sp^2$ - $sp^3$  と変化する現象から可逆的な物性変化を生じる分子に関する光反応性について検討するために、光異性化によりソルバトクロミズム特性の変化が異なる異性体を合成した(図2)。その光反応性から、フォトクロミズムで生じる炭素原子の混成軌道変化から生じる物性変化から、分子の拡張方向と光反応性について検討した。

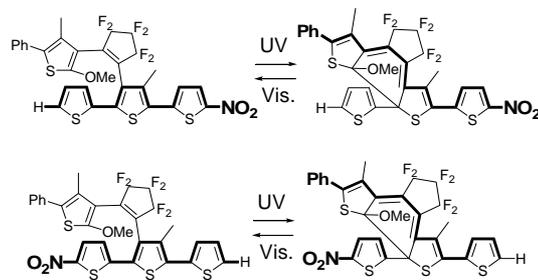


図2. フォトクロミズムの反応部位によってソルバトクロミズム特性が可逆的に変化する分子

(3) 多孔体中とフォトクロミック分子の複合化：本項目ではジアリールエテンによって材料の機能を誘起する手段として無機多孔質との複合化を目指した。多孔質としては細孔径の異なるメソポーラスシリカ薄膜(MCM-41, SBA-16)を用い、そこへ各種ジアリールエテンを導入したものについて各種分光分析を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 分子合成は以下のスキームで行った(図3). 縮環構造を含むパイ系は分子拡張に伴い溶解性が著しく低下して, 多段階合成は初期のスキームでは合成できなかったが, (i) アルキル基の導入と (ii) パーフルオロアルキル基および二つめのアリールユニットの導入を行ってから分子の拡張を進める手順に変更することで, 溶解性を維持したまま目的とする分子骨格の合成が可能となり, 得られた分子は光照射によって良好なフォトクロミズムを示すことを確認した. 今後はこの分子骨格ヘトリエトキシシリル基を導入して, 無機多孔体とのハイブリッド化を目指す.

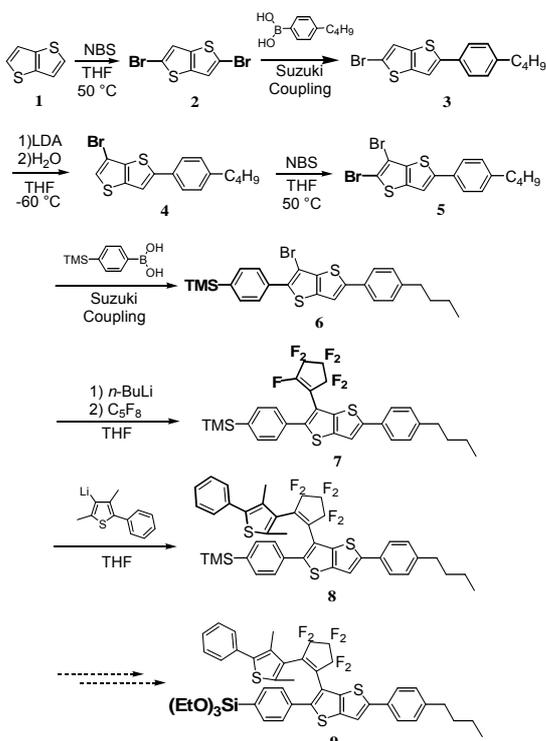


図3. 縮環芳香族含有型ジアリールエテンの合成

(2) フォトクロミズムによる反応点炭素の混成軌道変化と分子拡張の方向に伴う反応性の差異について検討するために, ターチオフエン骨格を有するジアリールエテンにニトロ基を導入した分子を合成した. ジアリールエテンへのターチオフエンの導入には両端のチオフエンにおける 位を TMS で保護する必要があった. この保護がないと, ハロゲンとの置換によるリチオ化が起こらずに, 位がリチオ化してパーフルオロシクロペンテンに導入された分子が生成した. また溶媒条件の違いによっても収率が大きく異なることも確認された(図4). この分子をもとにジアリールエテンへ誘導した後, 脱保護を行い, 穏やかな条件でニトロ化を行うと, ニトロ基の導入箇所のことなる二種類の異性体が生成した(図5).

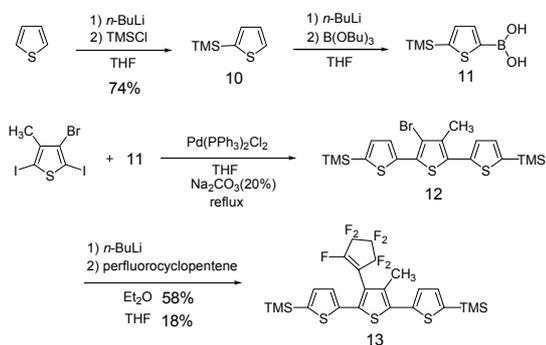


図4. ターチオフエン含有型ジアリールエテンの合成

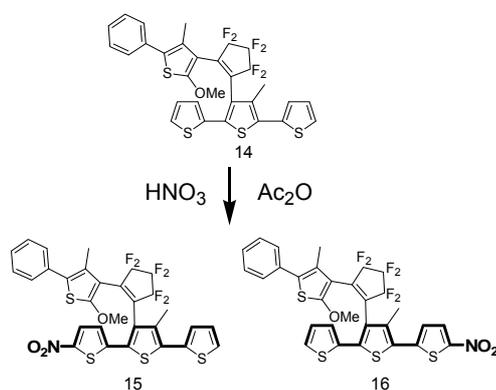


図5. ジアリールエテンのモノニトロ化による異性体の生成

合成した2つの分子について, 溶媒種を変えて光反応性について評価した際に, フォトクロミック特性に明らかな違いが生じた. いずれの分子についても, 無極性の溶媒では良好なフォトクロミズムを示したが, 極性溶媒中では15は光着色が起こらなかった. また, 16は光照射による着色は起こるものの, 光定常状態への到達には時間がかかるようになった. そこで, ヘキサン, メタノール溶液中における量子収率を求めたところ, この2つの分子では極性溶媒中で光閉環反応の量子収率が著しく低下することが分かった(図6, 7). この理由は, 15, 16の分子のターチオフエンは正のソルバトクロミズム特性を有しており, それが極性溶媒中における光閉環反応に不利な励起状態を有していたためであると考えている.

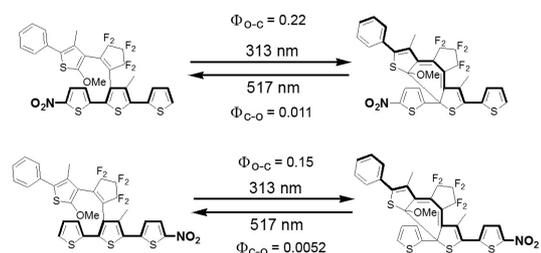


図6. ヘキサン溶液中の量子収率

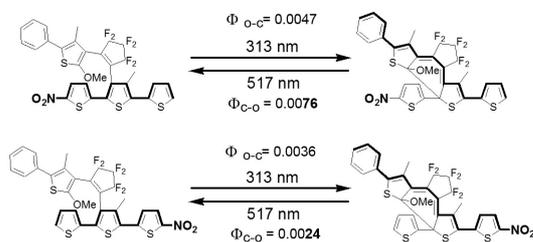


図7．メタノール溶液中の量子収率

(3) 既知の手法にて TEOS と界面活性剤の溶液を調製して、その溶液にジアリールエテンを溶解させると、フォトクロミック挙動を示すメソポーラスシリカ薄膜が作製できた(図8)。この薄膜で起こるフォトクロミズムについてはメソポーラスシリカ細孔の吸収スペクトル変化で評価を行った。紫外光照射で生じる可視領域の吸収バンドの吸収極大値の波長は溶液中よりも細孔に導入された分子(図9)由来の吸収バンドは長波長シフトすることが分かった。さらに、細孔径の大きさで比較すると、SBA-16 よりも細孔径の小さな MCM-41 へ導入した分子の方が長波長シフトすることが分かった(表1)。これは、溶媒効果ではなく、導入された細孔における閉環体がとる構造に由来した現象であると考えている。

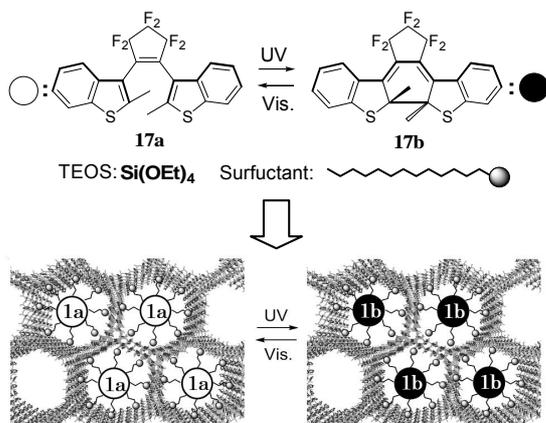


図8．有機-無機複合体の合成

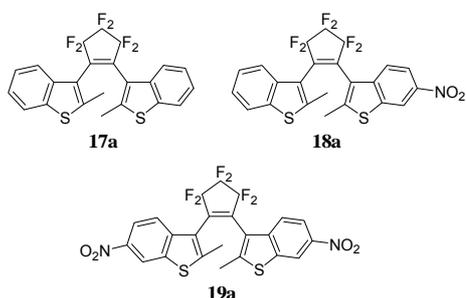


図9．メソポーラスシリカ薄膜に導入したジアリールエテン誘導体

表1．メタノール溶液またはメソポーラス薄膜に導入したジアリールエテン類の閉環体の吸収極大値 (nm)

	17	18	19
Methanol	512	539	547
SBA-16	524	553	588
MCM-41	529	562	607

## 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6件)

L. Hu, S. Dalgleish, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, and K. Awaga, Storage of an electric field for photocurrent generation in ferroelectric-functionalized organic devices, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4279/1-4279/8, 査読有, DOI: 10.1038/ncomms427

B. Li, S. Dalgleish, Y. Miyoshi, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, Electric double layers allow for opaque electrodes in high performance organic optoelectronic devices, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 173302/1-173302/5, 査読有, DOI: 10.1063/1.4762823

S. Dalgleish, M. M. Matsushita, L. Hu, B. Li, H. Yoshikawa, K. Awaga, Utilizing Photocurrent Transients for Dithiolenes-Based Photodetection: Stepwise Improvements at Communications Relevant Wavelengths, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 12742-12750, 査読有, DOI: 10.1021/ja304228c

B. Li, Y. Noda, L. Hu, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita and K. Awaga, Highly-efficient organic optoelectronic conversion induced by electric double layers in ionic liquids, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 163304/1-163304/4, 査読有, DOI: 10.1063/1.3697988

谷藤尚貴, 清水香穂, 鐘撞千秋, 洞田璃茉, 遠藤茉侑, 清水章皓, 新規水質浄化材料の探索試験から見出された鳥類卵殻の有機色素吸着特性, *日本高専学会誌*, 2011, 16, 109-114, 査読有

谷藤尚貴, 寺本絵里子, 山本耕平, チオスルホン酸エステルとジスルフィドの無溶媒合成と反応機構, *日本高専学会誌*, 2011, 16, 105-108, 査読有

[学会発表](計5件)

萩野 大輔, 宮川 龍馬, 谷藤 尚貴, メソポーラスシリカ粉末のジアリールエテン

吸着とその光化学特性,第19回日本高専学会年会,2013年8月31日,高知高専  
宮川 龍馬,萩野 大輔,谷藤 尚貴,メソポーラスシリカ粉末のジアリールエテン吸着とその光化学特性,第19回日本高専学会年会,2013年8月31日,高知高専  
成田貴光,清水香穂,谷藤尚貴,メソポーラスシリカ薄膜への機能性有機分子導入、第2回化学フェスタ、2012年10月17日、東京工業大学  
原 聡,村尾 彰郁,山本 耕平,谷藤 尚貴,トリエチルシリルエチル基を保護基に用いたジスルフィド化合物の合成と応用,第17回日本高専学会年会,2011年8月27日,鈴鹿高専  
清水 香穂,清水章皓,岸本 麻穂,谷藤 尚貴,一分子中の混成軌道を光スイッチングとして材料化する試み,第17回日本高専学会年会,2011年8月27日,鈴鹿高専

〔図書〕(計2件)

谷藤 尚貴 他,技術情報協会,次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価、2013、109-113  
谷藤 尚貴 他,シーエムシー出版,フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料,2011,68-78

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称:フォトクロミック分子担持体、およびその製造方法  
発明者:谷藤尚貴  
権利者:(独)国立高等専門学校機構  
種類:特許  
番号:特開 2012-229295  
出願年月日:平成 23 年 4 月 25 日  
国内外の別:国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.yonago-k.ac.jp/material/staff/tanifuji/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷藤 尚貴(TANIFUJI NAOKI)  
米子工業高等専門学校・准教授  
研究者番号:80423549

(2)研究分担者

吉川 浩史(YOSHIKAWA HIROFUMI)  
名古屋大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号:60397453

(3)連携研究者

なし