

10. キーワード

- | | | | |
|---------|----------------|-----------|------------|
| (1) 光化学 | (2) フォトクロミック反応 | (3) 大環状分子 | (4) 立体配座制御 |
| (5) | (6) | (7) | (8) |

11. 現在までの進捗状況

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

2年間で高い光反応性を保ちつつも、熱戻り反応を加速するための分子設計の構築を目的にしていた。置換基効果について、消色反応を加速する三重結合の効果を見出すことに成功した。また、計画通りに大環状分子の設計も完了し、予測どおり、熱消色反応が加速することに成功している。現在、通常のフォトクロミック分子の熱消色反応から1000倍の加速に成功しているが、半減期にして3時間程度である。今後、光6電子環状系における熱消色反応の学理を確立するとともに、分オーダーの加速に挑戦する。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

今後は特に、テトラアリーレンをベースとした大環状分子の設計を進める。大環状分子からの着色体における2環性の環ひずみは、環状分子の環の大きさが小さいほど大きくなる。すなわち、環状分子の環が小さいほど熱消色反応の加速が期待される。現在、テトラアリーレンの量末端は原子数6つ(-O-C-C=C-C-O-)で連結しており、今後、4つの原子で連結できる合成ルートを調査する。更に、連結部にダイナミック共有結合化学の概念を導入し、通常の大安定性のフォトクロミズムと熱消色反応性のフォトクロミズムをスイッチングできるシステムの構築を行う。

また、環状分子は右ねじれと左ねじれの環を有するキラル分子のラセミ混合物として合成される。これを光学分割できれば、一方向ねじれを有するキラル環状分子が得られる。6電子環状反応は立体選択的に進行する事が知られており、絶対不斉光反応を示す分子システムが構築可能である。現在、溶媒への溶解性の観点からキラルHPLCによる光学分割が実現できていないが、置換基を適切に設計して光学分割を実施する。以上により、実時間で不斉構造を制御する分子システムの構築が期待される。

13. 研究発表 (平成 28 年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計 (5) 件 / うち査読付論文 計 (5) 件 / うち国際共著論文 計 (2) 件 / うちオープンアクセス 計 (0) 件

著者名		論文標題				
R. Kanazawa, T. Nakashima, T. Kawai		Photophysical Properties of a Terarylene Photoswitch with a Donor - Acceptor Conjugated Bridging Unit				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Phys. Chem. A	有	121	2 0 1 7	1638-1646	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.jpca.7b00296						
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						

著者名		論文標題				
Y. Hashimoto, T. Nakashima, D. Shimizu, T. Kawai		Photoswitching of an intramolecular chiral stack in a helical tetrathiazole				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Commun.	有	52	2 0 1 6	5171-5174	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c6cc01277a						
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						

著者名		論文標題				
R. Li, T. Nakashima, R. Kanazawa, O. Galangau, T. Kawai		Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Eur. J.	有	22	2 0 1 6	16250-16257	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201603768						
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						

(課題番号: 15H03858)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(3/8)

著者名		論文標題				
O. Galangau, S. Delbaere, N. Ratel-Ramond, G. Rapenne, R. Li, J. P. D. C. Calupitan, T. Nakashima, T. Kawai		Dual Photochemical Bond Cleavage for a Diarylethene-Based Phototrigger Containing both Methanolic and Acetic Sources				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Org. Chem.	有	81	2016	11282-11290	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.joc.6b02256						
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						

著者名		論文標題				
J. P. Calupitan, T. Nakashima, Y. Hashimoto, T. Kawai		Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a p-Extended Photochromic Terarylene				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Eur. J.	有	22	2016	10002-10008	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201600708						
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						

〔学会発表〕 計(9)件/うち招待講演 計(1)件/うち国際学会 計(3)件

発表者名		発表標題	
橋元祐一郎・中嶋琢也・河合壮		Photo-switching of Circularly Polarized Luminescence Based on Photochromic Foldamer	
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会第97春季年会	2017年03月16日～ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市	

発表者名	発表標題	
朝戸良輔・中嶋琢也・河合壯	フォトクロミックジアリールチアゾールの酸化的連鎖異性化反応	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第97春季年会	2017年03月16日～ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市

発表者名	発表標題	
Y. Hashimoto, T. Nakashima, T. Kawai	Photo-control of Circularly Polarized Luminescence with Photochromic Tetra-thiazole	
学会等名	発表年月日	発表場所
9th Asian Photochemistry Conference (国際学会)	2016年12月05日～ 2016年12月08日	シンガポール

発表者名	発表標題	
T. Nakashima	Emergence and Control of Circularly Polarized Luminescence through Hierarchical Structural Control in Chiral Dye Systems	
学会等名	発表年月日	発表場所
9th Asian Photochemistry Conference (招待講演) (国際学会)	2016年12月05日～ 2016年12月08日	シンガポール

発表者名	発表標題	
橋元祐一郎・中嶋琢也・河合壯	フォトクロミックテトラアリーレンによるピレンの発光特性制御	
学会等名	発表年月日	発表場所
第6回CSJ化学フェスタ	2016年11月14日～ 2016年11月16日	タワーホール船堀・東京都江戸川区

発表者名	発表標題	
金澤類・中嶋琢也・河合壯	多重応答型フォトクロミックターアリーレンにおける蛍光スイッチング制御	
学会等名	発表年月日	発表場所
第6回CSJ化学フェスタ	2016年11月14日～ 2016年11月16日	ワーホール船堀・東京都江戸川区

発表者名	発表標題	
藤原昂平・中嶋琢也・河合壯	フォトクロミックターアリーレンの熱消色反応における反応点置換基の効果	
学会等名	発表年月日	発表場所
第6回CSJ化学フェスタ	2016年11月14日～ 2016年11月16日	ワーホール船堀・東京都江戸川区

発表者名	発表標題	
橋元祐一郎・中嶋琢也・河合壯	Photoswitching of an intramolecular chiral stack in a photochromic tetra-arylene	
学会等名	発表年月日	発表場所
2016年光化学討論会	2016年09月06日～ 2016年09月08日	東京大学駒場キャンパス・東京都駒場区

発表者名	発表標題	
T. Nakashima, Y. Hashimoto, T. Nakashima	SWITCHING OF CIRCULARLY POLARIZED LUMINESCENCE WITH LIGHT	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 26th IUPAC international symposium on photochemistry (国際学会)	2016年04月04日～ 2016年04月08日	大阪市中央公会堂・大阪府大阪市

〔図書〕 計(0)件

著者名	出版社		
書名	発行年	総ページ数	

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

〔取得〕 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15. 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

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究：-

17. 備考

