

様 式 C - 7 - 1

## 平成 27 年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号 

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 基盤研究(B) (一般) 4. 研究期間 平成 27 年度 ~ 平成 30 年度
5. 課題番号 

1	5	H	0	3	8	5	8
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 環ひずみ解消を駆動力とするフォトクロミズムの高速化

## 7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
7 0 3 7 9 5 4 3	ナカシマ タクヤ 中嶋 琢也	物質創成科学研究科	准教授

## 8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

## 9. 研究実績の概要

高効率な 6 電子環状反応を示すフォトクロミックターアリーレンを基本骨格として、着色反応後、高速で熱消色反応を示す光応答性分子の構築に取り組んだ。平成 27 年度は主に、熱消色反応における、光反応性 6 電子系両末端炭素上の置換基の効果について評価した。高効率の光着色性能を示すジチアゾリルベンゾチオフェンを基本骨格として、かさ高さの異なる置換基、メチル基、フェニル基、エチルフェニル基を 6 電子系の両末端に導入したターアリーレンの合成、HPLC による精製を行い化合物の生成を確認した。これらのフォトクロミック分子について光着色反応と熱消色反応の評価を行った。また、量子化学計算による理論的な考察を行った。

置換基効果の効果としては、嵩高い置換基を導入することで、消色体に対する着色体の相対安定性が低下し、熱消色を加速する事が分かった。これに加え、エチル（三重結合）の導入による明確な加速効果が観測された。メチル基置換体と比較して、エチルフェニル基を導入した化合物において 1000 倍以上の加速効果を観測した。嵩高さによる着色体の不安定化メカニズムとは異なる機構により熱消色が加速されている事が示唆された。量子化学計算の結果から、三重結合の対称伸縮振動が反応点間の C-C 結合開裂に寄与している事が考察された。すなわち、三重結合の対称伸縮振動に伴い、結合開裂方向に炭素原子が変位し、結合開裂を補助している事が示唆された。

## 10. キーワード

- |         |                |           |            |
|---------|----------------|-----------|------------|
| (1) 光化学 | (2) フォトクロミック反応 | (3) 置換基効果 | (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)

高い光反応性を維持しつつ、熱戻り反応を加速するための分子設計を目標としており、平成27年度は置換基効果において明確なデータが得られている。特に、三重結合の寄与は当初予想していた通りであり、また、計算化学からも裏づけが取られている。

## 12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

今後は、置換基効果を追求すると共に、新たな分子設計として大環状分子の設計・合成を進める。大環状分子において、光反応が進行するとひずみの大きな2環性の化合物が得られる。2環性化合物における大きな環歪みは光反応性生物(着色体)を選択的に不安定化し、速やかに無色体へと熱戻りを示す事が期待される。すでに、オレフィンメタセシス反応を用いた合成により、フォトクロミック分子の両端を接続した大環状分子の合成に成功しており、光照射により着色する事を確認している。

さらに、着色後の熱消色反応を各温度で評価し、アレニウスプロットにより熱消色反応の活性化エネルギー等、熱力学パラメータを算出する。そのデータを元に、環状分子のリンカー部位の設計を施し、計算化学的手法も合わせて、高速熱消色に向けた大環状分子の設計・合成を進める。

## 13. 研究発表 (平成 27 年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計 (4) 件 / うち査読付論文 計 (4) 件 / うち国際共著論文 計 (1) 件 / うちオープンアクセス 計 (0) 件

著者名		論文標題				
T. Nakashima, K. Tsuchie, R. Kanazawa, R. Li, S. Iijima, O. Galangau, H. Nakagawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, T. Kawai		Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Am. Chem. Soc.	有	137	2   0   1   5	7023-7026	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/jacs.5b02826						
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, S. Iijima, O. Galangau, R. Kanazawa, T. Kawai		Photon-Quantitative 6 $\pi$ -Electrocyclization of a Diarylbenzo[b]thiophene in Polar Medium				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Asian J.	有	10	2   0   1   5	1725-1730	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/asia.201500328						
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. Kanazawa, M. Taguchi, T. Nakashima, T. Kawai		Experimental and Theoretical Investigation of Tetra-Oxidized Terarylenes with High-Contrast Fluorescence Switching				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
New J. Chem.	有	39	2   0   1   5	7397-7402	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c5nj01490e						
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。

(3/6)

著者名		論文標題				
O. Galangau, T. Nakashima, F. Maurel, T. Kawai		Substituent Effects on the Photochromic Properties of Benzothiophene-Based Derivatives				
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	21	2015	8471-8482	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.201500647						
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(5)件/うち招待講演 計(0)件/うち国際学会 計(2)件

発表者名		発表標題	
藤原昂平・中嶋琢也・河合壯		ターアリーレンの熱消色反応における置換基効果	
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会 第96春季年会	2016年03月24日～ 2016年03月27日	同志社大学・京都府京田辺市	

発表者名		発表標題	
R. Kanazawa, T. Nakashima, T. Kawai		The Competition of Intramolecular Charge Transfer on Fluorescent Photochromic Terarylenes	
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会 第96春季年会	2016年03月24日～ 2016年03月27日	同志社大学・京都府京田辺市	

発表者名		発表標題	
S. Iijima, T. Nakashima, T. Kawai		Diastereoselective Photo Cyclization of Diarylethenes Tuned by Intramolecular Noncovalent Interactions	
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会 第96春季年会	2016年03月24日～ 2016年03月27日	同志社大学・京都府京田辺市	

(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。

(4/6)

発表者名	発表標題	
S. Iijima, T. Nakashima, T. Kawai	Stereoselective Photochromism of Terarylenes Based on Benzo[b]phosphole Oxide and Intramolecular Interactions	
学会等名	発表年月日	発表場所
International Workshop for Photo- and Electro-Molecular Machines (国際学会)	2015年10月06日 ~ 2015年10月07日	フランス・ツールーズ

発表者名	発表標題	
T. Nakashima, R. Li, K. Tsuchie, O. Galangau, T. Nakashima	Photoresponsive terarylenes: from efficient photochrome to self-contained photoacid generator	
学会等名	発表年月日	発表場所
International Workshop for Photo- and Electro-Molecular Machines (国際学会)	2015年10月06日 ~ 2015年10月07日	フランス・ツールーズ

〔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

--