

様式 C - 7 - 1

平成 29 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）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	14603
研究代表者	部局	物質創成科学研究科		
	職	准教授		
	氏名	中嶋 琢也		

1. 研究種目名 基盤研究(B)(一般) 2. 課題番号 15H03858

3. 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

4. 研究期間 平成 27 年度～平成 30 年度 5. 領域番号・区分 -

6. 研究実績の概要

2-フェニルチアゾールが4ユニットで形成するフォトクロミックテトラチアゾールは一つ巻きのヘリカル構造を有する。このヘリカル構造の両端を共有結合で連結した大環状化合物の合成に成功した。大環状化合物は環状化前の化合物と同様、光照射に伴い着色反応を示すことを確認した。さらに、環状化前後で共役構造は変わらないものの、着色状態において吸収バンドの長波長シフトを示した。二環性化合物特有の立体ひずみが生じていることが予想される。一方、環状化により、光照射生成物が二環性となることで、熱消色反応が明らかに加速されることを見出した。一方、大環状化合物のキラル構造に着目して研究を進めた。ヘリカル構造をベースとしているので、環状化合物においても左右のねじれを伴うエナンチオマー形成が可能である。結晶構造においては、右ねじれ、左ねじれを有する環状化合物が共存するラセミ結晶の形成が確認された。一方、光照射により生成する二環性化合物は相互変換不可能なキラリティを有する。この二環性化合物がコレステロールを担持した逆相HPLCカラムにより光学分割可能であることを見出した。分離した化合物を円二色性(CD)スペクトルにより評価したところ、それぞれのピークに対応した鏡像型のCDスペクトルが得られた。これにより、環状化合物は立体規則的な光反応により二環性化合物をエナンチオマーとして与えていることが明らかとなった。一方、分離したキラル二環性化合物の熱消色反応により生成される出発分子のCDスペクトル評価を行ったところ、CD活性が消失していることがわかった。熱消色反応も6電子系の反応に従い、立体規則的に進行し、立体構造が制御された環状化合物を与える。しかし、環状化合物において右ねじれ、左ねじれの相互変換が室温で起こるため、ラセミ化を生じる。これは、ラセミ化を抑制するための分子設計のための有効な知見となった。

7. キーワード

光化学 フォトクロミック反応 環状化合物 立体配座制御

8. 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
大環状化分子の合成に成功している。さらに、環状化前後で、熱消色反応の加速を確認している。また、環状化合物のキラリティ制御について有効な知見を得ている。

2 版

9. 今後の研究の推進方策

大環状化合物が右、左ねじれのエナンチオマーを有することを見出し、また、光生成した二環性構造における光学分割に成功し、熱戻り反応後の熱ラセミ化を確認した。今後は、熱反応を加速し、熱ラセミ化を抑制する分子設計として、光反応性6系の末端へのかさ高い置換基の導入について検討を行う。また、キラル側鎖を導入し、キラル分子集合系を構築する。キラル分子集合系構築により、右、左ねじれ交換可能なシステムにおいて、大環状コアへのキラル誘起を行い、光、熱反応による超分子キラリティ、分子キラリティの階層キラリティへの時空間制御アプローチを試みる。

10. 研究発表（平成29年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著論文 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hashimoto Yuichiro, Nakashima Takuya, Yamada Miku, Yuasa Junpei, Rapenne Gwenael, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Hierarchical Emergence and Dynamic Control of Chirality in a Photoresponsive Dinuclear Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 2151-2157
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.8b00690	査読の有無 有
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	国際共著 該当する
1. 著者名 Calupitan Jan Patrick Dela Cruz, Guillermet Olivier, Galangau Olivier, Yengui Mayssa, Echeverria Jorge, Bouju Xavier, Nakashima Takuya, Rapenne Gwenael, Coratger Roland, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 122
2. 論文標題 Adsorption of Terarylenes on Ag(111) and NaCl(001)/Ag(111): A Scanning Tunneling Microscopy and Density Functional Theory Study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 5978 ~ 5991
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.7b11122	査読の有無 有
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	国際共著 該当する
1. 著者名 Martin Colin J., Rapenne Gwenael, Nakashima Takuya, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 34
2. 論文標題 Recent progress in development of photoacid generators	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Photochem. Photobiol. C	6. 最初と最後の頁 41 ~ 51
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochemrev.2018.01.003	査読の有無 有
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	国際共著 該当する

1. 著者名 Takagi Koji, Ito Kaede, Yamada Yoshihiro, Nakashima Takuya, Fukuda Ryoichi, Ehara Masahiro, Masu Hyuma	4. 巻 82
2. 論文標題 Synthesis and Optical Properties of Excited-State Intramolecular Proton Transfer Active - Conjugated Benzimidazole Compounds: Influence of Structural Rigidification by Ring Fusion	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 12173 ~ 12180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b01967	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Calupitan Jan Patrick Dela Cruz, Galangau Olivier, Guillermet Olivier, Coratger Roland, Nakashima Takuya, Rapenne Gwenael, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 121
2. 論文標題 Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Formation of a Supramolecular Network of Terarylene Molecules on Cu(111)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 25384 ~ 25389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b09370	査読の有無 有
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	国際共著 該当する

1. 著者名 Dela Cruz Calupitan Jan Patrick, Galangau Olivier, Guillermet Olivier, Coratger Roland, Nakashima Takuya, Rapenne Gwenael, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 2017
2. 論文標題 Synthesis and Photochromism of Chloro- and tert-Butyl-Functionalized Terarylene Derivatives for Surface Deposition	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Eur. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 2451 ~ 2461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201601657	査読の有無 有
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	国際共著 該当する

1. 著者名 Li Ruiji, Nakashima Takuya, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 53
2. 論文標題 Self-Contained Photoacid Generator for Super Acid Based on Photochromic Terarylene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 2451 ~ 2461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC01635B	査読の有無 有
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	国際共著 -

2 版

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takuya Nakashima
2. 発表標題 Emergence and Control of Circularly Polarized Luminescence through Supramolecular Interactions
3. 学会等名 Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuichiro Hashimoto, Takuya Nakashima, Miku Yamada, Tsuyoshi Kawai
2. 発表標題 Photochromic dinuclear europium (III) complex
3. 学会等名 The 28th International Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橋元祐一郎, 中嶋琢也, 山田美久, 湯浅順平, 河合壯
2. 発表標題 Photo-Switching of Circularly Polarized Luminescence in a Dinuclear Europium Complex
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中嶋琢也
2. 発表標題 Circularly polarized luminescence in chiral self-assembled molecular systems
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松岡詩織、橋元祐一郎、中嶋琢也、河合壯
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Photochromic Cyclic Tetra-arylenes
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

1.1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件 / うち取得0件）

1.2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1.3. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	ポールサバチエ大学	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

1.4. 備考

-