

様式 C - 7 - 1

平成30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	先端科学技術研究科		
	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cis-cisoid立体配置で4つ連結したテトラ(2-フェニルチアゾール)はヘリカル構造の安定コンホメーションを与える。このヘリカルテトラチアゾールの両末端をオレフィンメタセシス反応により連結した大環状フォトクロミックテトラチアゾールの合成に成功した。この化合物は大環状化の前後で異なるフォトクロミック挙動を示し、特に、着色状態の構造において異なる電子構造を有することが分かった。特に、大環状化合物の着色状態は二環性の化合物であり、二環性化合物特有のひずみにより非環状化合物と比較して吸収バンドが80nm長波長シフトすることが分かった。また、このひずみにより、着色状態の消色反応が加速されることが分かった。

また、2015年より進めている、フォトクロミックターアリーレンへの置換基の導入による熱消色加速効果については、ターアリーレンの構成ヘテロ芳香族(チオフェン環)の選択と光反応点置換基としてフェニル基を導入することで、室温において数秒スケールで光着色状態の自発消色が起こることを見出した。これについては、X線や特定条件での紫外線照射においても速やかな消色が起こることを見出している。

一方、大環状ヘリカル構造において、ヘリックス反転が抑制されているとすれば、それはキラルなエナンチオマーであり、キラルHLCにより分離可能である。そこで二環性の着色構造(キラル構造)における分離に成功したが、消色反応により円二色性が消失することが分かり、大環状ヘリカル構造において室温でヘリックス反転が起こっていることが明らかになった。そこで、大環状ヘリカル構造におけるヘリックス反転を抑制するために、光反応の反応点に相当する炭素上へかさ高い置換基の導入を行った。その結果、フェニル基をベースとする置換基の導入によりHPLCによるエナンチオマー分離に成功した。

## 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	
理由	平成30年度が最終年度であるため、記入しない。

2 版

## 9. 今後の研究の推進方策

平成30年度が最終年度であるため、記入しない。

## 10. 研究発表（平成30年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著論文 3件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Calupitan Jan Patrick Dela Cruz, Galangau Olivier, Nakashima Takuya, Kawai Tsuyoshi, Rapenne Gwenael	4. 巻 84
2. 論文標題 Photochromic diarylethenes designed for surface deposition: from self assembled monolayers to single molecules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cplu.201800640	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 Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews	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 Martin Colin J., Minamide Miho, Dela Cruz Calupitan Jan Patrick, Asato Ryosuke, Kuno Jumpei, Nakashima Takuya, Rapenne Gwenael, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 83
2. 論文標題 Terarylenes as Photoactivatable Hydride Donors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13700 ~ 13706
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.joc.8b01877	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 Hashimoto Yuichiro, Nakashima Takuya, Kuno Jumpei, Yamada Miku, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Dynamic Modulation of Circularly Polarized Luminescence in Photoresponsive Assemblies	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 815 ~ 820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.201800124	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, Guillermet Olivier, Galangau Olivier, Yengui Mayssa, Echeverra 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 The Journal of Physical Chemistry 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 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Ryosuke Asato, Jan Patrick Calupitan, Go Okada, Takuya Nakashima, Noriaki Kawaguchi, Takayuki Yanagida, Gwenael Rapenne, Tsuyoshi Kawai
2. 発表標題 X-Ray Induced Amplified Cycloreversion of Photochromic Terarylene
3. 学会等名 27th IUPAC Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松岡志織、中嶋琢也、河合壯
2. 発表標題 環状テトラアリーレンの合成と光反応
3. 学会等名 光化学討論会2018
4. 発表年 2018年

2 版

1. 発表者名 山本孟, 朝戸良輔, 水津了, Jan Patrick Calupitan, 中嶋琢也, 河合 壯
2. 発表標題 半導体ナノ粒子表面におけるフォトクロミック分子の増幅的酸化反応系の構築
3. 学会等名 光化学討論会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西 大地, MEAISONNEUVE Stephane, XIE Juan, 中嶋琢也, 河合壯
2. 発表標題 -シクロデキストリンをベースとしたターアリーレン7量体の合成と異性化特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水津了, 山田美久, 山田美穂子, 中嶋琢也, 河合壯
2. 発表標題 フォトクロミックターアリーレン骨格を基盤とする光誘起カルボカチオン発生剤の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019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

-

1 4. 備考

-