

機関番号：	12102
研究種目：	特定領域研究
研究期間：	2007～2010
課題番号：	19050001
研究課題名（和文）	巨大構造変化を伴うフォトクロミック系の創出
研究課題名（英文）	Study on Photochromic Compounds Inducing Large Structural Change
研究代表者	
	新井 達郎 (ARAI TATSUO)
	筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
	研究者番号：50151139

研究成果の概要（和文）：光により構造変化を起こしうる脂溶性および水溶性の巨大分子 dendrimer をいくつか合成し、光反応特性、蛍光特性、溶媒との相互作用、溶液中の構造、光捕集効果、光エネルギーを利用した構造変化の特徴およびダイナミクス、励起状態の特徴などについて研究した。例えば、dendrimer 構造を利用した、高効率の異性化や dendrimer の集合体の光可逆的光異性化を達成した。また、水溶性の巨大分子では、視覚のモデルと成りうる高効率かつ高選択的なトランス-シス光異性化を観測した。

研究成果の概要（英文）：Lipophilic and water-soluble dendrimers have been synthesized and their photochemical and photophysical characteristics have been studied. For example, the triplet energy migration was able to be achieved even at very low concentration by introducing the sensitizer intramolecularly into the dendrimer structure, and the reaction process was clarified. Furthermore, water-soluble stilbene and diphenylbutadiene dendrimers have also been prepared and their photochemical reaction have been studied. Thus, highly efficient *trans-to-cis* photochemical isomerization reactions have been observed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,100,000	0	9,100,000
2008 年度	9,100,000	0	9,100,000
2009 年度	9,100,000	0	9,100,000
2010 年度	9,000,000	0	9,000,000
総計	36,300,000	0	36,300,000

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：フォトクロミズム、光異性化、構造変化、巨大分子

1. 研究開始当初の背景

フォトクロミズムを示す分子の光構造変化の様式は、 π 共役系の電子環状反応、二重結合の異性化、化学種の二量化・解離など多岐にわたる。開始当初のフォトクロミズムの研究は、よく研究されたフォトクロミック分子を修飾するあるいはフォトクロミック分

子に機能を付け加えるような研究が主流であった。しかし、この分野の研究に必要なことは、現在は存在しないが、創出すれば科学としても応用面からもインパクトのあるフォトクロミック化合物をまず機能面から捉え、そのために必要な構造を設計し、さらに最新の合成化学的手法を駆使して目的分子

を作り上げることであった。

この様な観点から、本研究では、分子構造変化が極めて大きい、新しいフォトクロミック系を構築し、効果的なメカニカル機能の発現に貢献することを目指した。そのため、各種光応答性部位を有する巨大分子系の構築は、重要な研究対象であった。例えば、二重結合の光異性化と分子内・分子間水素結合を活用したフォトクロミック系、二重結合系に水溶性、脂溶性のデンドロンを置換したデンドリマー、分子全体に共役系が広がったデンドリマーの光応答性などを活用した、高度に組織化された高速・高性能フォトクロミック系を構築することは、この分野の新たな展開に寄与することが期待された。

2. 研究の目的

従来のフォトクロミズムの研究は、「初めにフォトクロミック分子ありき」であり、「分子を修飾する」あるいは「分子に機能を付け加える」形の研究が主であった。その中で、フォトクロミズムを示す分子の光構造変化の様式は、 π 共役系の電子環状反応、二重結合の異性化、化学種の二量化・解離など多岐にわたっていた。しかし、それまでの研究の延長を基本とする研究では、現在必要とされている目的志向型の研究には不向きである。今後の研究では、「要求される機能」を果たすために必要な構造を有する化合物を合理的に設計し、さらにそれを精密に合成する必要がある。申請者の研究の目的は、現在存在しないが、創出すれば科学としても応用の面からもインパクトのあるフォトクロミック化合物を機能面から捉え、そのために必要な構造を設計し、さらに最新の合成化学的手法を駆使して目的分子を作り上げることであった。このような視点から本研究では、巨大構造変化を伴うフォトクロミック系の創出を行うことにした。

申請者らは以前、炭素、炭素二重結合の光異性化の研究を行い、その後、二重結合の異性化同様極めて基本的な化学反応である水素原子移動を活用し、二重結合の光異性化と水素結合の共同効果を活用した新規のフォトクロミズム材料を検討してきた。さらに、デンドリマー系巨大分子の光異性化の研究も推進した。

これらの背景のもとで、フォトクロミズムと大きな構造変化を結びつける研究の重要性に着目した。これまで構造変化の大きなものとしては、アゾベンゼンとスピロピランが代表的なものであり、その他の系はあまり知られていない。これまで、代表的な化合物として取り上げられてきたこれらの分子群から離れて、本申請では、 $C=C$ 二重結合、水素結合、デンドリマー構造など新しい指針で巨大な構造変化を伴うフォトクロミック分子

系を創出する。デンドリマー型巨大分子では中心の光応答部位と周辺のデンドロン部位の適切な選択により分子の構造変化による体積変化の制御なども可能である。巨大な構造変化を誘起できれば、フォトクロミズムに伴う大きな屈折率変化や大きな形態変化などにもつながり、効果的なメカニカル機能の発現などへの貢献など今までにない新しいフォトクロミズムの展開が可能と考えられ、それらの研究を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、巨大な分子構造変化をもたらすフォトクロミック系を構築し、効果的なメカニカル機能の発現に貢献することを目指した。そのため、各種の巨大分子系を構築する。巨大構造変化を伴うフォトクロミック系の創出として、光応答部位についての検討と巨大置換基に関する検討を行った。実際、水素結合系、基本的な二重結合系など大きな構造変化の効果が期待される分子系の設計・開発指針を確立することを目指しながら、合成を行った。このとき、巨大置換基については、柔軟性のあるベンジルエーテル型、比較的剛直なポリフェニレン型などを検討し、また、脂溶性、水溶性の分類分けも行って、巨大な構造変化をもたらす分子系を設計・合成し、光反応性、蛍光特性、励起状態の特性などの研究を行った。

4. 研究成果

光により構造変化を起こしうる脂溶性および水溶性のデンドリマーをいくつか合成し、光反応特性、蛍光特性、溶媒との相互作用、溶液中の構造、光捕集効果、光エネルギーを利用した構造変化の特徴およびダイナミクス、励起状態の特徴などについて研究した。

(1) デンドリマー構造を利用して分子内に増感剤を導入することにより、低濃度でも三重項エネルギー移動を達成できて、また、その反応過程も解明した。すなわち、中心部に光異性化を起こすスチルベン骨格を、周辺に三重項増感剤であるベンゾフェノン骨格を多数有するデンドリマーを合成し(Fig. 1)、それらのデンドリマー分子内のエネルギー移動ダイナミクスと、エネルギー移動後に起こる励起三重項状態からの中心部位の異性化挙動について検討した。その結果、デンドリマー分子内で一重項エネルギー移動と三重項エネルギー移動が極めて高い効率的で起こり、トランス-シス異性化反応はスチルベンの励起三重項状態から進行し、ベンゾフェノンをデンドリマー周辺に多数配置したデンドリマー構造にすることにより、光異性化の効率を増加させることができた。この研究は、*Photochem. Photobiol. Sci.*, 10, 116-122

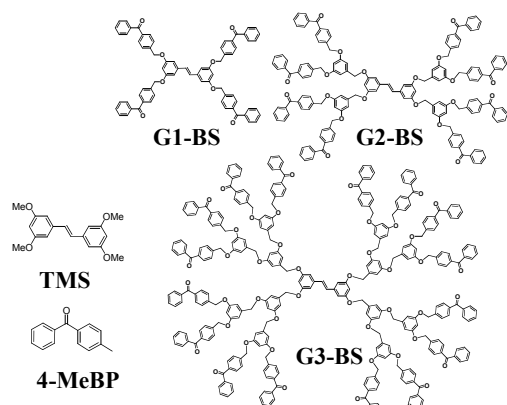


Fig. 1. Structures of TMS, 4-MeBP and benzophenone terminated stilbene dendrimers (Gn-BS).

(2011)に発表したが、研究内容が評価されて、冊子の表紙に採用された。

これらの dendriマーの周辺にアルキル基を導入した dendriマーも異なる分子量の trans 体を合成し (Fig. 2)、有機溶媒中で dendriマーの集合体を形成するに成功し、その集合体も照射で可逆的に光異性化を起こすことを見出し、集合体の光構造変化として新たな展開をもたらす結果を得た。この研究は、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 84, 363-365 (2011)に発表したが、BCSJ 賞 (2011 年 4 月号の最優秀論文) を受賞した。

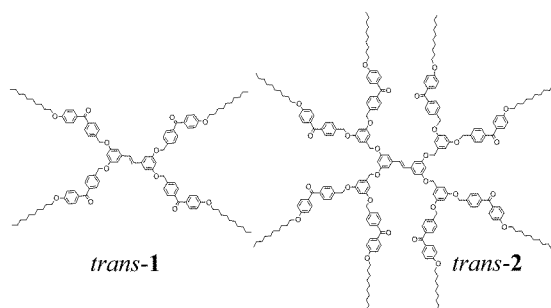


Fig. 2. Chemical structures of trans-1 and trans-2.

(2) 構造的に剛直で、光捕集能に優れる π 共役系分子であるフェニルアセチレンを置換したエンジン誘導体 (Fig. 3) を trans 体も含め 6 種類合成した。エンジン誘導体の光化学特性や励起状態ダイナミクスに及ぼす効果について解明することを目的として、実験、検討を行った。その結果、全てのエンジン誘導体は、可逆的な cis-trans 光異性化反応を起こしたが、フェニルアセチレンの増加にともない異性化量子収率の値は大幅に減少する結果となった。これは、フェニルアセチレン鎖が増加するにつれて平面型三重項のエネルギーが低下し、励起三重項状態の平衡が平面型に片寄ることを示す結果であった。実際、YAG レーザーを用いた過渡吸収測

定によって、励起三重項状態の挙動を観測し、フェニルアセチレン鎖が増加することにより、三重項状態の寿命が増加し、励起三重項状態における平衡が、より平面型構造側に傾いているためであることを明らかにして、剛直な巨大共役系 dendriマーの励起状態の挙動と反応のポテンシャル曲面を明らかにした。

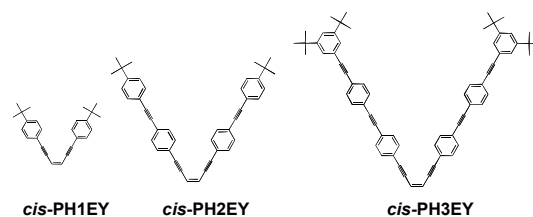
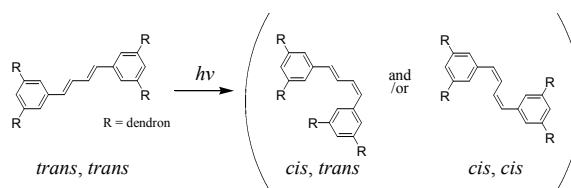


Fig. 3. Chemical structures of cis -PHxEY (x=1, 2, 3).

(3) 水溶性の スチルベン dendriマーやジフェニルブタジエン dendriマーで、水溶液中で光異性化反応や蛍光挙動の検討を行った。すなわち、水溶性スチルベン dendriマーで異なる形状や分子量の化合物を合成し、スチルベンの集合体の蛍光スペクトルの観測に成功した、異性化挙動についても明らかにした。さらに、dendriマー型巨大分子ゲルの光応答性についても知見を得た。また、水溶性の dendron を置換したジフェニルブタジエン dendriマー (Scheme 1) では、水溶液中できわめてひずみがかかった構造で存在することと、いくつかの異なる構造で存在することを示す結果を得た。さらに、極めて高効率かつ高選択的な trans-cis 光異性化を観測し、水溶液中における巨大分子の構造変化とそれに伴う物性変化について新たな研究成果を挙げた。



Scheme 1.

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 22 件)

① Y. Miura, A. Momotake, T. Sato, Y. Kanna, M. Moriyama, Y. Nishimura and T. Arai, Energy Transfer and trans-cis Isomerization in Dendrimer Aggregates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,

査読有, 84, 363-365 (2011). BCSJ Award Article.

② K. Kudo, A. Momotake, Y. Kanna, Y. Nishimura, T. Arai, Development of a quinoxaline-based fluorescent probe for quantitative estimation of protein binding site polarity, *Chem. Commun.*, 査読有, 47, 3867-3869 (2011).

③ Y. Miura, A. Momotake, K. Takeuchi, and T. Arai, The use of dendrimers as high-performance shells for round-trip energy transfer: Efficient trans-cis photoisomerization from an excited triplet state produced within a dendrimer shell, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 査読有, 10, 116-122 (2011). 表紙に採用された。

④ H. Tamura, Y. Shinohara, and T. Arai, Synthesis and Photoisomerization of Highly Fluorescent Stilbene Ionic Liquids, *Chem. Lett.* 査読有, 40, 129-131 (2011).

⑤ Y. Sugiyama, Y. Shinohara, A. Momotake, K. Takahashi, Y. Kanna, Y. Nishimura, and T. Arai, Photochemistry of Linear-Shaped Phenylacetylenyl- and (Phenylacetylenyl)phenylacetylenyl-Substituted Aromatic Enediyne, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 114, 10929-10935 (2010).

⑥ C. Mitsuno, C.; A. Momotake, Y. Shinohara, K. Takahashi, R. Nagahata, Y. Nishimura, T. Arai, Stilbene-cored Poly(glutamate) Dendrimers, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 50, 7074-7078 (2009).

⑦ T. Teshima, M. Takeishi and T. Arai, Red fluorescence from tautomers of 2-hydroxychalcones induced by intramolecular hydrogen atom transfer, *New J. Chem.*, 査読有, 33, 1393-1401 (2009).

[学会発表] (計 75 件)

① Satomi Tasaki and Tatsuo Arai, Photochemical Tautomerization and Fluorescence Behavior of Aromatic Compounds Having Intramolecular Hydrogen Bonding, The 7th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience 2010, 2010.10.23-26, Daegu, Korea.

② Tatsuo Arai, Photoisomerization and Excited State Characteristics of Diphenylbutadienes and Aromatic Enediyne, The 7th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience 2010, 2010.10.23-26, Daegu, Korea (招待講演)

③ Yousuke Miura and Tatsuo Arai, Development of Chromophore with Large Stokes Shift and Strong Emission in Non-Polar Solvents, 6th International Symposium on Organic Photochromism, 2010.10.18-21, Yokohama, Japan.

④ Hiroyasu Tamura and Tatsuo Arai, Synthesis and Photochemistry of Stilbene Ionic Liquids, XXIIIrd IUPAC Symposium on Photochemistry, 2010.7.11-16, Ferrara, Italy.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/arai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新井達郎 (ARAI TATSUO)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号 : 50151139

(2) 研究分担者

百武篤也 (MOMOTAKE ATSUYA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師

研究者番号 : 70375369

