

様式 C - 7 - 1

令和元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）

機関番号	14603
所属研究機関名称	奈良先端科学技術大学院大学
研究代表者	部局 先端科学技術研究科 職 教授 氏名 河合 壮

1. 研究種目名 基盤研究(A)(一般) 2. 課題番号 18H03919

3. 研究課題名 フォトエレクトロクロミック分子の光熱エネルギー変換機能

4. 研究期間 平成30年度～令和3年度 5. 領域番号・区分 -

## 6. 研究実績の概要

光により異性化する分子フォトクロミック分子の光反応を利用し、光エネルギーを熱として貯蔵し、必要な時に放熱する光熱エネルギー変換・貯蔵機能分子の学理を探求し、その実現可能性を明らかにする。光エネルギーは可視光で約2eV、紫外光では3eVに達し、これはおよそ400kJ/molの熱エネルギーに相当する。単結合の形成エネルギーはおよそ100kJ/mol程度といわれてあり、紫外線の光子エネルギーの25-30%程度に相当する。これは通常の太陽電池の変換効率が20%程度であることを考えると、低炭素化とエネルギーの安定確保の両立に向けた視点から検討に値する。ここでは光照射により炭素-炭素単結合が形成、乖離する異性化の効率が高い、ターリー-レン系分子における熱貯蔵性について検討してきた。異性化前後での内部エネルギー変化が、単結合の形成、反応に関与する複素芳香環の芳香族安定化エネルギーさらに反応によって形成されるsp3型炭素原子周囲の立体障害によって変化することを見出した。種々の芳香族ユニットを有するターリー-レン誘導体とそのフェニル置換体に関して光異性化前後の内部エネルギーを班密度関数(DFT)法に基づく量子化学計算をあこなった。ターリー-レン系フォトクロミック分子では、類似化合物のジアリールエテンに対して大きな内部エネルギー変化が明らかになった。さらに、60%以上の比較的高い反応量子収率を示す分子においては20%以上の高い効率で紫外光エネルギーを内部エネルギーとして貯蔵できることが明らかになった。また酸化剤による連鎖開環反応により効率よく熱放出を開始できることが明らかになった。

## 7. キーワード

フォトクロミズム 光反応分子 連鎖反応

## 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

本研究では、新しい光熱エネルギー変換分子の開発を目指し、その学理を探求することとその可能性の実証を目指している。本研究で目指す感度波長帯域350nm-400nm、光反応量子収率 ph7.0%以上、着色体半減期 1/2が1週間以上、電気化学トリガーを用いて連鎖的な開環反応が誘起され、その消費エネルギーが下記の保持エンタルピーの1/20以下などに対して、例えば反応量子収率は60%以上で、1/2が1週間、なおかつ連鎖的な開環反などの条件を満たす分子が明らかになっている。また反応量子収率についても50%前後から60%前後まで増強する分子設計指針を明らかにしており、目標達成に向けて着実に成果が蓄積されている。一方、分子内に保持されるエンタルピー変化は20kcal/molとしており、これはすでに、置換基効果などから2019年度においてクリアしている。

## 9. 今後の研究の推進方策

2019年度の検討結果を基盤に、さらに反応量子収率の増強や内部エンタルピー変化の増強により高い光熱貯蔵効率を達成する。また、高い光閉環反応量子収率を示すフォトクロミック分子は比較的光閉環反応量子収率が低い傾向が見出されており、しかも連鎖閉環反応により電気化学反応や電子移動反応においてのみ閉環反応が進行する分子を見出している。2020年度には超高速分光などの研究に拡大し反応機構の詳細解明を行う。また高性能分子開発に向け熱を取り出す閉環反応の高効率化が重要で、その低消費エネルギー化と高効率が必要となる。本研究では酸化反応に伴う連鎖閉環反応を検討することとしており、その高効率化が重要な課題となる。すなわち高速、高効率の連鎖閉環反応のための分子設計を進めることが当面の課題となる。また酸化連鎖反応における溶媒の影響を定量的に評価することが性能の飛躍的な向上のためには重要と考えている。

## 10. 研究発表（令和元年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著論文 4件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 D. Asthana, S. Hisamitsu, M. Morikawa, P. Duan, T. Nakashima, T. Kawai, N. Yanai, N. Kimizuka	4. 卷 1
2. 論文標題 Aqueous Photon Upconversion by Anionic Acceptors Self-Assembled on Cationic Bilayer Membranes with a Long Triplet Lifetime	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Materials	6. 最初と最後の頁 43-49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1055/s-0039-3400250	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 Asato Ryosuke, Martin Colin J., Calupitan Jan Patrick, Mizutsu Ryo, Nakashima Takuya, Okada Go, Kawaguchi Noriaki, Yanagida Takayuki, Kawai Tsuyoshi	4. 卷 11
2. 論文標題 Photosynergetic amplification of radiation input: from efficient UV induced cycloreversion to sensitive X-ray detection	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 2504 ~ 2510
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9SC05380H	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 Takami Shizuka, Nishiyama Minori, Mizuno Masaki, Yamaguchi Tadatsugu, Hashimoto Yuichiro, Kawai Tsuyoshi	4. 卷 92
2. 論文標題 Photochromic Performance of 5-Heteroaryl-4-vinyl-2-phenylthiazole Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1773 ~ 1778
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20190093	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 Shizuka Takami, Minori Nishiyama, Masaki Mizuno, Tadatsugu Yamaguchi, Yuichiro Hashimoto, Tsuyoshi Kawai	4.巻 92
2.論文標題 Photochromic Performance of 5-Heteroaryl-4-vinyl-2-phenylthiazole Derivatives	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6.最初と最後の頁 1773-1778
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190093	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 Jan Patrick Dela Cruz Calupitan, Olivier Galangau, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai, Gwenael Rapenne	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 564-577
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 オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔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	University of Tolouse	University of Paris Saclay	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

14. 備考

光反応分子科学研究室

<https://mswebs.naist.jp/LABs/kawai/index.html>