

平成21年度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 特別研究員奨励費 4. 研究期間 平成20年度～平成21年度
5. 課題番号

2	0	・	8	1	5	7
---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 高速熱消色反応性を有するフォトクロミック分子スイッチングユニットの開発
7. 研究代表者

研究者番号						研究代表者名		所属部局名		職名	
						フリガナ カワイ シゲカズ		物質創成科学研究科		特別研究員(DC2)	
						河合	重和				

8. 研究分担者(所属研究機関名については、研究代表者の所属研究機関と異なる場合のみ記入すること。)

研 究 者 番 号						研 究 分 担 者 名		所 属 研 究 機 関 名 ・ 部 局 名		職 名	
フリガナ						フリガナ					
フリガナ						フリガナ					
フリガナ						フリガナ					
フリガナ						フリガナ					
フリガナ						フリガナ					

9. 研究実績の概要

下欄には、当該年度に実施した研究の成果について、その具体的内容、意義、重要性等を、交付申請書に記載した「研究の目的」、「研究実施計画」に照らし、600字～800字で、できるだけ分かりやすく記述すること。また、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。

1 ヘキサトリエン系フォトクロミック分子は、紫外光照射により π 共役系の連結様式が大きく切り替わることで濃く着色する、分子スイッチとして興味深い分子材料である。3つのヘテロ5員芳香環をオルト位で連結したターアリーレン誘導体は高効率で光着色することが示された。構造解析の結果から、ヘテロ芳香環間の分子内X-H(X=N, S)水素結合形成が光着色感度の向上に寄与することが示された。今回、分子間においても水素結合ダイマー形成によるフォトクロミック反応活性立体配座の固定化とそれに伴う光反応特性の向上が可能であると考え、中央のチアゾール環の2位に水素結合性カルバメート基を有するフォトクロミックターアリーレン誘導体を合成した。

2 合成した誘導体は水素結合性カルバメート基と中央のチアゾールN原子による相補的な水素結合と、 π - π 相互作用とアリール基との相補的なCH/ π 相互作用による6点でフォトクロミックホモダイマーを形成することが単結晶構造解析から明らかになった。

3 メタノール中では紫外光照射により、その誘導体の閉環体(紫色、極大吸収波長 569 ナノメートル)に由来する着色を示した。着色反応量子収率はヘキサン中とメタノール中で大きく異なり、基底状態におけるコンホメーションの溶媒依存性が示唆された。NOESY スペクトルの結果からは、メタノール溶液におけるダイマー構造由来の分子間相互作用が観測された。以上のことからこの誘導体はメタノール溶液状態においてもダイマー形成によりコンホメーションが固定化されることで光着色反応性が向上していると考えた。この観測結果を結晶構造、NMR スペクトル及び量子化学計算の結果から考察を行った。

10. キーワード

(1) フォトクロミズム	(2) ターアリーレン誘導体	(3) 分子間水素結合
(4) 光反応量子収率	(5)	(6)
(7)	(8)	(裏面に続く)

11. 研究発表（平成21年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計（ 0 ）件 うち査読付論文 計（ 0 ）件

著 者 名	論 文 標 題			
雑 誌 名	査読の有無	巻	発 行 年	最初と最後の頁
			■ ■ ■	

著 者 名	論 文 標 題			
雑 誌 名	査読の有無	巻	発 行 年	最初と最後の頁
			■ ■ ■	

〔学会発表〕 計（ 2 ）件 うち招待講演 計（ 0 ）件

発 表 者 名	発 表 標 題		
河合重和	カルバメート基を有するフォトクロミック4,5-ジアリールチアゾールの光学特性		
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所	
2009年光化学討論会	2009年9月18日	桐生市市民文化会館（群馬県）	

発 表 者 名	発 表 標 題		
河合重和	分子間水素結合を介したターアリーレン誘導体二量体のフォトクロミズム		
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所	
日本化学会第90回春季年会	2010年3月27日	近畿大学、本部キャンパス（大阪府）	

〔図 書〕 計（ 0 ）件

著 者 名	出 版 社		
書 名			総ページ数
			■ ■ ■

12. 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

13. 備考

※ 研究者又は所属研究機関が作成した研究内容又は研究成果に関するwebページがある場合は、URLを記載すること。

<http://mswebs.naist.jp/center/LABs/kawai/index.htm>