

平成23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）

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 挑戦的萌芽研究      4. 研究期間 平成22年度～平成23年度
5. 課題番号 2 2 6 5 5 0 4 2
6. 研究課題名 光環化反応を利用した $\pi$ 共役系1次元分子ワイヤーの光形成

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
4 0 2 2 1 1 9 7	カワイ 河合      ツヨシ 壯	物質創成科学研究科	教授

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

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。

ヘキサトリエン型フォトクロミック分子に特徴的なペリ環状光閉環反応とこれに継続して進行する脱離反応を利用した芳香縮環構造の光形成反応を利用し、 $\pi$ 共役系の発達した平面構造分子を光生成させることで $\pi$ スタックカラムナー構造を形成させる新しい光反応性分子システムの構築を目指す。平成23年度は光脱離反応の機構を解明する事を目的に反応活性中心炭素原子に光脱離性の強いエトキシ基と脱離性の低いメチル基を導入した分子を合成し、それらの分子の光縮環反応後の後続反応の機構を検討した。メタノール中で光照射を行うと、エトキシ基がメトキシ基に交換する加溶媒分解反応が進行する事が見いだされた。生成物のX線構造により、この交換反応が単純な脱離と付加の機構で進むのではなく、転移を伴う事が明らかになった。さらにほぼ100%の位置および立体選択性を有するユニークな光誘起反応であることが明らかになった。中間体としてカルボカチオンを仮定してDFT法による量子化学計算により反応の位置および立体選択性を説明することに成功し、カルボカチオン経由の反応機構を証明した。また酸を添加しない高極性溶媒中においては一部、協奏的な反応機構の寄与も認められた。また脱離反応は光照射後、暗所で酸を添加する実験でも脱離反応が観測されたことから脱離反応事態は熱反応であることを明らかにした。さらに、光脱離により形成する縮環体分子において光により沈殿が形成する事を見だし、 $\pi$ スタック型の分子ワイヤー構造が形成する事を透過型電子顕微鏡観測などから明らかにした。

10. キーワード

- (1)  $\pi$ 共役縮環構造      (2) 1次元分子ワイヤー      (3) 会合構造形成      (4) 光制御
- (5) 分子エレクトロニクス材料      (6)      (7)      (8)

11. 現在までの達成度

下欄には、交付申請書に記載した「研究の目的」の達成度について、以下の区分により自己点検による評価を行い、その理由を簡潔に記述すること。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。

<区分>①当初の計画以上に進展している。②おおむね順調に進展している。③やや遅れている。④遅れている。

(区分)
(理由)

12. 今後の研究の推進方策

本研究課題の今後の推進方策について簡潔に記述すること。研究計画の変更あるいは研究を遂行する上での問題点があれば、その対応策なども記述すること。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。

--

13. 研究発表（平成23年度の研究成果）

※ 「13. 研究発表」欄及び「14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況」欄において記入欄が不足する場合には、適宜記入欄を挿入し、それによりページ数が増加した場合は、左端を糊付けすること。

〔雑誌論文〕 計（ 1 ）件      うち査読付論文 計（ 1 ）件

著者名	論文標 題				
M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima, T. Kawai	Photochromic and fluorescence switching properties of oxidized triangle terarylenes in solution and in amorphous solid states				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
J. Mater. Chem.	有	21(43)	2   0   1   1	17425-17432	
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）					
なし					

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	
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）					

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	
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）					

〔学会発表〕計（ 0 ）件      うち招待講演 計（ 0 ）件

発表者名	発表標題	
学会等名	発表年月日	発表場所

〔図書〕計（ 0 ）件

著者名	出版社	
書名	発行年	総ページ数

14. 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
				出願年月日	

15. 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/LABs/kawai/achievement.html>