

フォトクロミックターアリーレンの励起状態と蛍光スイッチング

Fluorescence Modulation of Photoswitchable Terarylenes

H26海自16

派遣先 第8回アジア光化学討論会（インド・ケーララ州、トリヴァンドラム）

期 間 平成26年11月9日～平成26年11月14日（7日間）

申請者 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

光情報分子科学研究室 博士後期課程1年 金 澤 類

海外における研究活動状況

研究目的

本研究では、フォトクロミック蛍光スイッチング分子の機能化を目指し、新規ターアリーレンテトラオキシドの合成、およびその分子構造と光化学特性の関係を詳細に検討することを目的とした。今回は特に反応点炭素上の置換基の光化学特性への影響に着目し、フォトクロミックターアリーレンにおいてこれまであまり議論されてこなかった、光物理化学的特性の詳細や量子化学計算による解析について、実験的・計算化学的手法の両面から考察を行った。

海外における研究活動報告

フォトクロミック分子は、異なる波長の光照射によって可逆的に種々の光物理化学的性質を変える性質を有している。蛍光特性もその一つで、一方の異性体が蛍光性、もう一方が非蛍光性であれば、光照射によって蛍光のON-OFFスイッチングが可能となる。特に、ターアリーレンやジアリールエテンに代表されるヘキサトリエン系フォトクロミック分子は、高い光応答性と熱安定性を有することから優れたスイッチング機能を示しており、分子メモリア

蛍光イメージング技術へ応用する研究が進められている。

ターアリーレン系フォトクロミック分子は、3つのヘテロ芳香環をトライアングル状に連結した分子である。近年、ターアリーレンの2つのチオフェン環を酸化したターアリーレンテトラオキシドにおいて、閉環体からの蛍光特性と光反応性の抑制が報告され、さらにこれらの誘導体を発光層に用いた有機ELが開発され、蛍光スイッチング分子として注目されている。フォトクロミックターアリーレンはその分子設計と機能化に幅広い可能性が残されているが、分子構造と光反応性、蛍光特性の関係については未だ明らかになっていない。河合らは、ターアリーレンテトラオキシドの特異な光化学特性は、反応点炭素上のメチル基C-Hとスルホニル酸素との間のCH/OS分子内水素結合により閉環体構造が剛直化したことに由来すると議論しているが、その証明は未達成であり、さらに実用化に向け、蛍光ON状態の蛍光量子収率向上も必要とされてきた。

そこで我々は、ターアリーレンテトラオキシドの反応点炭素上にメチル基よりも多くの分子内水素結合の形成が予測されるエチル基を導入し、閉環体構造のさらなる剛直化を試みた。メチル基を有する既知化合物よりも低い光反

応性と蛍光特性の向上が実現すれば、分子構造による光化学特性の制御が可能となり、ターアリーレンの機能化に必要な新たな知見が得られると期待した。

本研究は、フォトクロミック蛍光スイッチング分子の機能化を目指し、新規ターアリーレンテトラオキシドの合成、およびその分子構造と光化学特性の関係を詳細に検討することを目的とした。今回は特に反応点炭素上の置換基の光化学特性への影響に着目し、フォトクロミックターアリーレンにおいてこれまであまり議論されてこなかった、光物理化学的特性の詳細や量子化学計算による解析について、実験的・計算化学的手法の両面から考察を行った。

閉環反応量子収率に対して開環反応量子収率が大きく低下していることが確認された。DFT計算によって求めた励起状態ポテンシャル曲線上にも活性化障壁が見出され、開環反応性の低下を支持する結果が得られた。

閉環体においては黄色の強発光が見られ、エチル置換体は、既知化合物であるメチル置換体の約1.5倍の蛍光量子収率を示した。また

蛍光寿命測定を行うと、エチル置換体はメチル置換体と比べて明らかに無輻射失活過程速度定数が低いことが確認された。さらに、DFT計算で得られたエチル置換体の閉環体の最適化構造において、複数の分子内水素結合が見出された。このことから、エチル置換体は、複数の分子内水素結合による閉環体分子構造の剛直化によって、メチル置換体よりも分子振動による無輻射失活が有効に抑制されることで、蛍光量子収率が向上したと推定される。本研究成果は今回の海外派遣を含めた4件の国際会議および8件の国内学会で発表しており、現在、論文投稿準備をしている。

**この派遣の研究成果等を発表した
著書、論文、報告書の書名・講演題目**

[国内学会2件]

- 1) ○金澤類, 中嶋琢也, 河合壯
「ターアリーレン誘導体の蛍光スイッチングとフォトクロミック反応特性」(ポスター) 2014年光化学討論会, 1P001, 2014年10月
- 2) ○金澤類, 中嶋琢也, 河合壯
「フォトクロミックターアリーレンの蛍光スイッチング制御」(ポスター) 第4回CSJ化学フェスタ, P1-009, 2014年10月 (優秀ポスター賞受賞)