

大阪科学・大学記者クラブ 御中

(同時提供先：文部科学記者会、科学記者会)

2024年7月24日

大阪公立大学

光反応性分子結晶における 光反応の進み方と結晶構造の関係を明らかに

<ポイント>

- ◇光反応性分子の結晶構造の違いにより、光反応の進み方が異なることが明らかに。
- ◇結晶内で不均一な光反応が起こるメカニズムを解明。
- ◇結晶内における光反応の制御に向けて、新たな知見を提供。

<概要>

光を当てると物性が変化する光反応性分子は次世代機能材料として注目されており、さらなる応用には、光反応が結晶内でどのように進むのかを解明する必要があります。

大阪公立大学大学院工学研究科の片岡 壮吾大学院生(博士前期課程2年)、北川 大地講師、小島 誠也教授らの研究グループは、光反応性分子の一つで、結晶構造の異なるアントラセン誘導体^{※4}種類を用いて、結晶全体に光を照射した際の光反応の進行過程を比較しました。その結果、結晶全体で均一に光反応が進むパターンと、結晶の端から中心に向かって不均一に光反応が進むパターンの、2通りの反応が起こることが分かりました(図1)。また、不均一に光反応が進むパターンでは、光反応が起こる過程で分子が大きく回転する必要があるため、十分な回転スペースを確保できる結晶の端から順に反応が進むことを突き止めました。

本研究成果は、2024年7月26日(金)に、英国王立化学会の国際学術誌「Chemical Science」のオンライン速報版に掲載されました。

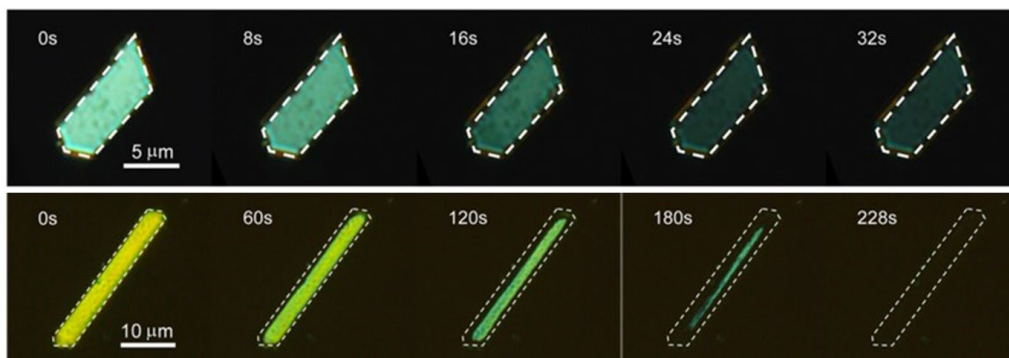


図1 結晶全体への均一な光照射時における干渉色の変化

(上) 結晶全体に均一に光反応が進むパターン、(下) 結晶の端から中心に向かって不均一に光反応が進むパターン

光反応進行過程の違いの要因が、反応に伴う大きな構造変化であることを解明しました。本研究で得られた結果は、不均一な反応を示す次世代機能材料を創り出す指針になると考えています。今後は、分子結晶における光反応を三次元シミュレートするプログラムの構築に取り組み、より詳細な解明を行いたいと思っています。



片岡 壮吾大学院生

<研究の背景>

光や熱などの外部刺激によって物性が変化する刺激応答性材料は、次世代機能性材料として研究が盛んに行われています。本研究グループでは、特に光によって構造が変化する分子（光反応性分子）で構成される、光反応性分子結晶の研究を行っています。

本研究グループはこれまで、2,5-ジスチルピラジンという光反応性分子の結晶中における光反応が、結晶端から中心に向かって進行すること、またこの特異現象は、“結晶の端では光反応性が高い”という「表面効果」と、“反応した分子の周囲は反応性が高くなる”という「協同効果」によることを明らかにしました。しかし、表面効果と協同効果が見られる原因は不明であり、結晶中での光反応を理解するためには、これらを明らかにする必要があります。

<研究の内容>

本研究では、異なる置換基を持つ4種類のアントラセン誘導体の微小結晶を作成し、照射時の光二量化反応進行過程の比較を行いました。その結果、均一な光照射を行ったにもかかわらず、化合物の種類によって、均一に反応が進行する場合と、結晶の端から中心に向かって不均一に反応が進行する場合の2通りの反応が起こることが分かりました。詳細な検討の結果、二量化反応の際のアントラセン分子の動きが小さい（図2：Type A）場合には、均一に反応が進行し、二量化反応の際にアントラセン分子が大きく動く必要がある場合（図2：Type B）には、不均一な光反応を起こすことが明らかになりました。

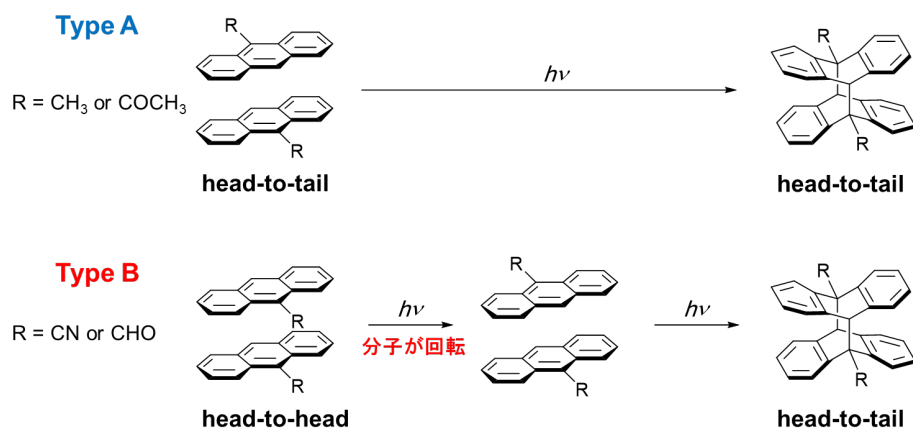


図2 アントラセンの二量化反応

次に、不均一な光反応が起こるメカニズムを検討しました。Type Bの結晶では、分子が密に存在している結晶内部ではなく、周りにスペースがある結晶端のアントラセン分子が先に二量化反応を起こし、体積が小さくなります。それにより、その内側にある分子の周りにもスペースができ二量化が次々に進んでいきます。このように、反応が結晶の端から中心に向かって進行することを明らかにしました（図3）。

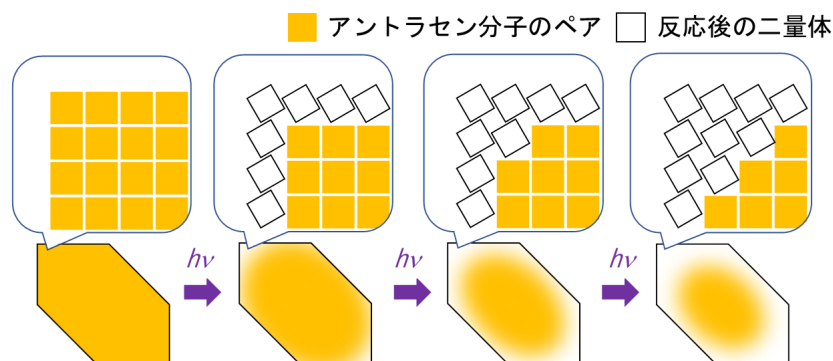


図3 不均一光反応のメカニズムの模式図

<期待される効果・今後の展開>

本研究成果で得られた知見をもとに、結晶中の分子の配列・反応性を制御することができれば、反応を空間選択的に進行させ、目的の場所のみで光反応を引き起こすことが可能になると考えられます。このような知見が、光を外部刺激とするさまざまな光機能性材料に適用される可能性があります。今後は、三次元シミュレーションを行うことでより詳細な要因を解明し、任意の挙動を示す機能材料の設計を目指します。

<資金情報>

本研究の一部は、JSPS 科研費 (JP 21K14603、JP 23H01926、JP 21H01888、JP 21H05395、JP 21KK0092、JP 21H01889、JP 21K18934、JP 21H02016) の助成を受けたものです。

<用語解説>

※ アントラセン誘導体…アントラセン環に官能基が付いている分子の総称。

<掲載誌情報>

【発表雑誌】 Chemical Science (IF = 7.6)

【論文名】 Relationship between spatially heterogeneous reaction dynamics and photochemical kinetics in single crystals of anthracene derivatives

【著者】 Sogo Kataoka, Daichi Kitagawa, Hikaru Sotome, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Christopher J. Bardeen, Seiya Kobatake

【掲載 URL】 <https://doi.org/10.1039/D4SC03060E>

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院工学研究科

講師 北川 大地 (きたがわ だいち)

教授 小畠 誠也 (こばたけ せいや)

TEL : 06-6605-2798

E-mail : kitagawa@omu.ac.jp

kobatake@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課

担当 : 竹内

TEL : 06-6605-3411

E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp