

平成 21 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18750034

研究課題名 (和文) 光で制御可能な情報伝達分子の合成化学

研究課題名 (英文) Synthetic chemistry of photoswitchable transmitting molecule

研究代表者

谷藤 尚貴 (TANIFUJI NAOKI)

米子工業高等専門学校・物質工学科・助教

研究者番号：80423549

研究成果の概要：本課題の目標である、フォトクロミズムを用いた分子スイッチによる情報伝達制御において、分子に結合したドナー・アクセプター置換基間で生じる分子内相互作用の切り替えや、金ナノ粒子-フォトクロミック分子リガンドネットワークによる導電性を光でスイッチングできる分子システムの作成に成功した。その結果、分子構造変化に伴う共役鎖の切替を物性変化が明確にスイッチングできるデバイスとして活用できることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 1,500,000 | 0 | 1,500,000 |
| 2007年度 | 1,400,000 | 0 | 1,400,000 |
| 2008年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 総計 | 3,600,000 | 210,000 | 3,810,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：ジアリールエテン、フォトクロミズム

1. 研究開始当初の背景

(1) ジアリールエテンが発見されてから現在までに、蛍光特性、導電性・ pK_a ・分子の会合性・その他様々な物性の制御がフォトクロミック分子、特にジアリールエテンの誘導体への任意波長の照射によって確実に操作できることを国内外の研究者らによって明らかにしてきた。

その中で申請者は、ジアリールエテンのフォトクロミズムにおいて、光異性化で起こる炭素の混成軌道の変化に注目した。そこで、ヘキサトリエンからシクロヘキサジエンが生成する結合生成部位の炭素が情報を伝達する共役鎖の上にある分子を作成し、フォトクロミズムで起こる物性変化を磁氣的相互作用の

変化で評価したところ、150 倍以上相互作用の強度を光でスイッチングできる事実を明らかにしたことが本課題の起点となった。

2. 研究の目的

背景に述べた条件に従う基本分子骨格からパイ共役鎖を拡張することで、分子ワイヤーを経由した機能性置換基間に現れる相互作用等の情報伝達を光でスイッチング出来る新しい分子デバイスの開発を目指した。もう一点は、これまでのフォトクロミック分子が示していた分子物性のオン-オフ切替が相互作用の強度変化で現れる系のみであったが、これを強度変化以外のスイッチングシステムへ展開するための合成研究を試みた。

3. 研究の方法

(1) 分子設計及び合成：分子ワイヤー部分である共役鎖部位には光反応性・物性情報の伝達効率・合成し易さを考慮してフェニレン・チエニレン・エチニレンをパーツとして用い、機能性置換基とジアリールエテンを共役鎖に組み込んだ分子の合成を行った。機能性の付与としては分子骨格にドナー・アクセプター置換基を導入したものと、チオール基を導入し金属ナノ粒子のリガンドにした分子の二種類を合成した。

(2) 機能性評価：合成した分子の動作性能は、フォトクロミック反応における量子収率によって評価した。フォトクロミズムによって起こる物性値の変化は各種機器分析によって行った。

4. 研究成果

(1) 2006年度：当初計画した分子設計で合成した分子によって導電性と分子内分極を用いたスイッチングシステムの開発を行った。導電性に関しては、芳香族に直接チオール基を複数導入したジアリールエテンを合成し、それを用いた金ナノ粒子-ジアリールエテンチオール誘導体ネットワークの構築に成功した。更にこのネットワークをナノギャップ電極間に結合させて構造体の導電性を評価すると、フォトクロミズムによる有機分子の構造変化に由来した可逆的な伝導度変化が観測された。

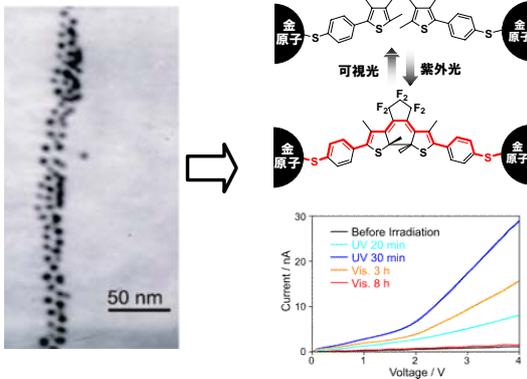


図1 ジアリールエテン-金ナノ粒子ネットワークによる導電性変化の光スイッチング

分極に関しては、オリゴチオフェン等のパイ系オリゴマーを経由した相互作用のやりとりとして、ドナー・アクセプター基の結合により生じるソルバトクロミズム特性について注目し、2つの異性体においてドナー・アクセプター基間の共役系が結合・切断する分子を設計し合成した。この分子についての溶媒中の挙動を評価すると、ドナー・アクセプター基が共役によって結合した開環体分子では溶媒に依存した正のソルバトクロミック挙動

を示し、溶媒の極性の増大によって吸収バンドは長波長シフトすることが分かった。その一方で、閉環体分子では吸収バンドは溶媒依存性を示さなかった。これまでにジアリールエテンを用いて種々の分子物性変化をスイッチする報告を行ってきたが、物性の発現を明確にオン-オフできた系はソルバトクロミズムが初めての例である。

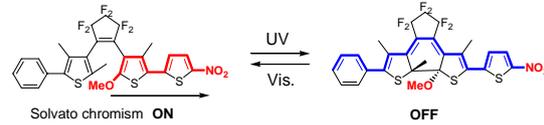


図2 ソルバトクロミズム特性を光スイッチングするフォトクロミック分子

(2) 2007年度：フォトクロミック化合物を用いて、蛍光性メソポーラス薄膜の光スイッチングに成功した。

パイ系有機基を持つトリエトキシシリル置換有機基は界面活性剤、酸からなるゾルゲル溶液をスピンキャストすることでメソポーラス有機シリカ薄膜を生成するが、このゾルゲル溶液にフォトクロミック化合物であるジアリールエテンを添加して薄膜を作成すると、ジアリールエテンを有機基で構築されたメソポーラス多孔体薄膜の内部に導入することができた。

細孔内のジアリールエテンは溶液中同様に可逆的なフォトクロミズムを示した。さらに細孔壁を構成する有機基由来の蛍光には、このフォトクロミズムに従って可逆的な強度変化が観測された。この現象は薄膜中のメソポーラスシリカの骨格有機基とフォトクロミック分子間がフェルスター型エネルギー移動の十分起こりうる距離に配置されていることに由来し、孔径が数nmであるメソ細孔内に機能性分子の導入する処理を行うだけで薄膜光物性を光スイッチングできる例を示すことができた。

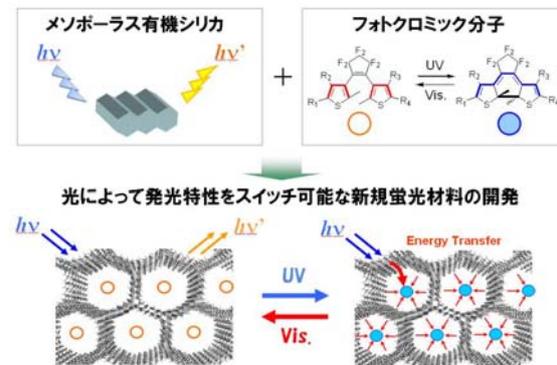


図3 メソポーラス薄膜の発光特性をフォトクロミック分子によって光スイッチングする概念図

(3) 2008年度：2006年度に行ったフォトクロミズムによる分子構造変化が導電性変化に及ぼす効果について詳細な検討を行った。

対象とする材料としてジアリールエテンジチオール誘導体を用いた金ナノ粒子ネットワークを合成し、ナノギャップ電極間に結合させた構造体についての導電性評価を行った。ジアリールエテン骨格は(i)閉環体のときに共役鎖が繋がり、開環体で共役鎖が切断される系、(ii)閉環体のときに共役鎖が切断され、開環体で共役鎖が繋がる系の2通りを検討した。この分子設計として新たな点は、ジアリールエテンのアリール部のチオフエンの導入位置(2-位または3-位)を変えた異性体を用いることで分子のサイズを変えることなく上記条件を満たす分子にできることである。これにより、共役鎖の変化だけを対象とした物性の変化を評価することが可能になった。実験結果としては、両分子とも分子の共役鎖が繋がった状態での導電性は切断した状態よりも高く、当初予想していた、分子レベルの導電性に共役鎖の結合状態が関与している点を実験的に裏付けることができた。また、繰り返し耐久性の高い2-メチル-3-ベンゾ[b]チエニル基置換ジアリールエテンのジチオール誘導体を新たに合成し、ナノ粒子ネットワーク作成後に導電性を評価したところ、フォトクロミズムに伴う導電性変化が従来よりも明瞭かつ可逆的に観測された。今後の更なる改良によって、分子スケールの情報伝達デバイスとして応用展開が期待できると考えられる。この成果を報告したJ. Phys. Chem. Cの論文内容は、Nature Asia Materialsのfeatured highlightに掲載された。

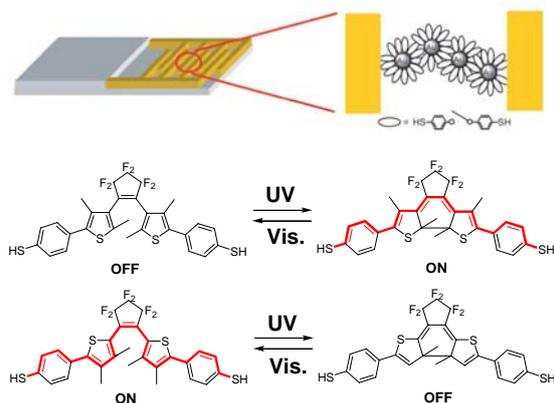


図4 ナノギャップ電極と導電性特性を光スイッチングするフォトクロミック分子

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, K. Matsuda " Photoswitching of conductance of diarylethene-Au nanoparticle network " *Chem. Commun.*, 13, 1355-1357, 2007, 査読有.
- ② N. Tanifuji, K. Matsuda, M. Irie " Photo-switching of Solvatochromism Using Diarylethenes with 2,5-Disubstituted 3-Thienyl Unit ", *Chem. Lett.*, 36, 1232-1233, 2007, 査読有.
- ③ T. Sakano, H. Yamaguchi, N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda " Percolation-type Photo-switching Behavior in Conductance of Diarylethene-Silver Nanoparticle Networks ", *Chem. Lett.*, 37, 634-635, 2008, 査読有.
- ④ K. Matsuda, T. Sakano, H. Yamaguchi, M. Ikeda, N. Tanifuji, M. Irie " Conductance Photoswitching of Diarylethene-Gold Nanoparticle Network Induced by Photochromic Reaction ", *J. Phys. Chem.*, 112, 17005-17010, 2008, 査読有.

[学会発表] (計11件)

- ① 谷藤尚貴, 入江正浩, 松田建児, 「縮環チオフエン系ジアリールエテンの合成と物性」日本化学会第89回春季年会 2009.
- ② 谷藤尚貴, 「縮環チオフエン置換ジアリールエテンの合成と光反応特性」フォトクロミズム第3回公開シンポジウム 2009.
- ③ 谷藤尚貴, 入江正浩, 松田建児, 「縮環芳香族を有するジアリールエテン誘導体のフォトクロミック挙動」第19回基礎有機化学討論会 2008.
- ④ 谷藤尚貴, 入江正浩, 松田建児, 「縮環芳香族を有するジアリールエテン誘導体のフォトクロミック挙動」第19回基礎有機化学討論会 2008.
- ⑤ Naoki Tanifuji, Masahiro Irie, Kenji Matsuda, " Photoswitching of Solvato-chromic Properties Using Photo-chromic Oligothiophene Derivatives " The 5th the

International Symposium On
Photochromism(ISOP) 2007.

- ⑥ 谷藤尚貴, 入江正浩, 松田建児, 「縮環芳香族を有するジアリアルエテン誘導体のフォトクロミック挙動」第19回基礎有機化学討論会 2008.
- ⑦ 谷藤尚貴, 猪飼正道, 谷孝夫, 稲垣伸二, 「ジアリアルエテン担持型メソポーラス有機シリカの発光特性」第37回構造有機化学討論会 2007.
- ⑧ 坂野豪, 山口英裕, 谷藤尚貴, 入江正浩, 松田建児, 「ジアリアルエテン-金属微粒子複合系の伝導性光スイッチング」日本化学会第87春季年会 2007.
- ⑨ 松田建児, 池田真澄, 谷藤尚貴, 入江正浩, 「金微粒子の直接結合したジアリアルエテンのフォトクロミズム」日本化学会第87春季年会 2007.
- ⑩ 谷藤尚貴, 入江正浩, 松田建児, 「フォトクロミズムによるソルバトクロミズムのスイッチング」第18回基礎有機化学連合討論会 2006.
- ⑪ 谷藤尚貴, 入江正浩, 松田建児, 「フォトクロミズムによる分子内電荷移動のスイッチング」光化学討論会 2006.

〔図書〕(計1件)

- ① 松田建児, 山口英裕, 谷藤尚貴, 「情報伝達ユニットとしてのフォトクロミックジアリアルエテン」機能材料, 第28巻 30-37, 2008.

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 光スイッチング材料
発明者: 谷藤尚貴, 谷孝夫, 猪飼正道, 稲垣伸二
権利者: 豊田中央研究所
種類:
番号: 2007-247423
出願年月日: 2007/09/25
国内外の別: 国内

〔その他〕

Nature Asia Materials 掲載記事

<http://www.natureasia.com/asia-materials/highlight.php?id=363>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷藤 尚貴 (TANIFUJI NAOKI)
米子工業高等専門学校・物質工学科・助教
研究者番号: 80423549