

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010年度

課題番号：19050009

研究課題名（和文） アバランシェ型フォトクロミック反応系の構築

研究課題名（英文） Construction of Photochromic System with Avalanche Reactivity

研究代表者

松田 建児 (MATSUDA KENJI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80262145

研究分野：物理有機化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ナノ材料、複合材料・物性、光物性、光スイッチ

1. 研究計画の概要

環状6 π 電子系の光による閉環／開環反応は、適切な分子設計によりフルギド、ジアリールエテンなどの熱不可逆な反応系を構築することができる。一方、ジアリールエテンの閉環・開環反応は、光照射だけでなく電気化学的酸化によっても進行し、一部の開環反応は連鎖的に反応することが出来ることが明らかとなっている。本研究では、この連鎖反応に着目し、光・電気という二つの刺激に応答し、アバランシェ（連鎖）反応性を持つフォトクロミック-エレクトロクロミック反応系を構築することを目的とする。アバランシェ反応系を組み上げる上で、非常に重要なポイントは、高効率に反応する配列を構築し、その反応を追跡できるようにすることである。そこで、固体表面、固液界面での二次元配列に着目して配列制御を検討課題とする。

2. 研究の進捗状況

HOPG/octanoic acid 界面でのSTM測定によるジアリールエテンダイマーの光配列制御について検討した。長鎖アルキル基とピレンは基板との相互作用を増やすために、ピレンとジアリールエテンの間のアルキル基は自由度を高めるために、それぞれ導入した。両側閉環体(o-o)はHOPG/octanoic acid 界面で配列構造が観察された。この配列に紫外光を照射すると新たな配列構造が現れた。紫外光照射後の新たな配列構造（間隔2.2 nm）は(o-o)の配列（間隔5.8 nm）に比べて周期構造が狭くなっており、より密なパッキングをしていることが示唆された。さらに可視光を照射すると配列構造が元に戻ることを確認し

た。また、この配列構造が何に由来するのかを確かめるために、片側閉環体(o-c)、両側閉環体(c-c)のSTM測定を行った。その結果、(o-c)では間隔4.7nmの、(c-c)では間隔1.9 nmの配列が観測され、紫外光照射後の新たな配列構造は(c-c)の配列構造であることが分かった。また、すべての配列構造は分子モデルによって合理的に説明された。閉環体ではジアリールエテン部分が縦に配列したため密なパッキングを取ったと考えられる。溶液相で光異性化した分子が異なるパッキングで二次元配列し、光による可逆なドメインの変化をもたらしたものと考えられる。RhCl ポルフィリンと有機分子からなる Diad の、HOPG/Octanoic acid 界面での二次元配列構造のSTM観察では、個々の分子が別々に観測できた。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

（理由）

STMを用いた二次元配列の光制御を達成し、おおむね順調に進展していると考えられる。RhCl ポルフィリンの系では、分子を識別して反応を追跡できるように展開が期待される。

4. 今後の研究の推進方策

STMを用いた1分子レベルの分子電導性の光制御を含めた分子レベルでの反応の追跡が今後の課題である。

5. 代表的な研究成果

（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 8 件)

①T. Hirose, K. Matsuda

"Self-Assembly of Amphiphilic Fluorescent Dyes Showing Aggregate-Induced Enhanced Emission: Temperature Dependence of Molecular Alignment and Intermolecular Interaction in Aqueous Environment"

Chem. Commun. **2009**, (39), 5832-5834. (査読有)

②T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda

"Self-Assembly of Photochromic Diarylethenes with Amphiphilic Side Chains: Core-Chain Ratio Dependence on Supramolecular Structures"

Chem. Asian J. **2009**, *4*, (1), 58-66. (査読有)

③R. Arai, S. Uemura, M. Irie, K. Matsuda

"Reversible Photoinduced Change in Molecular Ordering of Diarylethene Derivatives at a Solution-HOPG Interface"

J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, (29), 9371-9379. (査読有)

〔学会発表〕 (計 1 5 件)

①K. Matsuda

"Photoswitching of Diarylethene for Nanoscience"

International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, Shanghai, China, October 25, 2009

〔図書〕 (計 1 件)

①廣瀬崇至、松田建児

"水中で組織化する両親媒性ジアリールエテンによる光誘起超分子環境変化と LCST 転移挙動" 光化学, 2008, 39, (2), 113-117.