

機関番号：14301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

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 avalanche photochromic system

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

研究成果の概要（和文）：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、紫外光照射後に新たな配列構造が表れ、可視光を照射すると配列構造が元に戻ることが明らかとなった。溶液相で光異性化した分子が異なるパッキングで2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。

研究成果の概要（英文）：A diarylethene-pyrene-diarylethene triad were synthesized to investigate the photoinduced two-dimensional ordering change at a solution-HOPG interface. A new ordering appeared upon irradiation with UV light and returned to the original ordering upon subsequent irradiation with visible light. The new arrangement was assigned to the ordering of the closed-closed isomers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,200,000	0	9,200,000
2008年度	9,200,000	0	9,200,000
2009年度	9,200,000	0	9,200,000
2010年度	9,200,000	0	9,200,000
総計	36,800,000	0	36,800,000

研究分野：機能物質化学

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. 研究開始当初の背景

フルギド、ジアリールエテンなどのフォトクロミック分子の心臓部に使われている環状6 $\pi$ 電子系の光による閉環/開環反応は、Woodward-Hoffmann 則に従って進行し、同旋反応は光許容・熱禁制、逆旋反応は熱許容・光禁制という性質を持つ。芳香族安定化エネルギーの小さいアリール基をこの6 $\pi$ 反応系に組み込み、反応点に置換基を導入すると、光では反応するが熱では反応しないという熱不可逆なフォトクロミック系を構築することが出来る。

一方、最近、ジアリールエテンの閉環・開環反応が光照射だけでなく、電気化学的酸化

によっても進行することが報告されている。我々は、反応はカチオンラジカルを経由して起こっていることを各種測定により、また、酸化による閉環/開環反応はカチオンラジカル状態でのエネルギー差によって反応の進行方向が決まることを理論計算により、見出した。一部の開環反応では反応が連鎖的であることが実験的理論的に確かめられている

## 2. 研究の目的

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ー

レトロクロミック反応系を構築することを目的とする。エネルギー的に高い状態にある閉環体は、原理的には、連鎖反応の効率を上げ、系の中のごく少数の分子が反応すると系全体が反応するようなシステムを作ることが出来ると予想される。また、ペルフルオロシクロペンテンをエテン部にもつジアリールエテンは、フォトクロミック反応性に対して最適化されてきた分子設計であり、新規な分子設計によりフォトクロミズム・エレクトロクロミズム双方に対して耐久性、反応性を向上させる分子設計の指導原理を確立することも目的とする。

### 3. 研究の方法

界面、表面、会合体でのフォトクロミズム挙動を検討するために、HOPG-オクタン酸の固液界面でのSTM測定を検討する。固液界面でのSTMは、分子分解能で高解像度の像が得られることから近年盛んに取り入れられている研究手法である。固液界面で整列した分子の2次元結晶を高精度で観測できるように、自己集合、分子識別といった超分子化学の研究課題に対して重要な情報をもたらすことが期待される。

また、会合体でのフォトクロミズムの検討には、疎水性のコアと親水性の側鎖からなる化合物の水中での自己集合挙動を用いることとする。水分子は溶液中で三次元水素結合ネットワークを形成しており、水和によって溶質分子の周りに水分子が形成するかご状の水素結合ネットワークにおける低エントロピー状態の発現は、水中での自己組織化挙動に大きな影響を与えている。疎水部位と親水部位を併せ持つ両親媒性分子は、水中において親水部位が疎水部位を覆い隠すようにして自発的に組織化することが知られている。この相互作用を利用すれば、疎水性のコアに適度な長さの親水性置換基を導入するという極めてシンプルな設計から、疎水性分子を溶液中において大まかに自己集合させることが可能である。

### 4. 研究成果

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2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。

ジアリールエテンの開環体は単結合の自由回転が可能であるため柔軟な構造を有しているのに対して、紫外光照射後に生成する閉環体は中心の6 $\pi$ 系が固定されており、より剛直で平面的な構造を有しているといえる。また、光異性化前後で $\pi$ 共役電子の局在状態に大きな変化が見られ、骨格全体に渡って非局在化した電子構造を持つ閉環体は分子間相互作用が強くスタッキング構造を形成しやすいことが考えられる。このように、ジアリールエテンにはアゾベンゼンの cis-trans 異性化が示すような大きな幾何構造変化は見られないものの、分子骨格の柔軟性や $\pi$ 共役系の変化など、ジアリールエテンならではの特徴的な変化が見受けられる。

疎水性のコアに適度な長さのキラルな親水性置換基を導入したジアリールエテンは水中においても良好なフォトクロミズムを示し、313 nm の光照射による光転換率は91%程度と非常に高いことが確認された。有機溶媒中では CD 不活性であったが、組織化構造を形成する水溶液中においてのみ可視域の吸収帯に対応して励起子分裂型の CD シグナルが観測された。この結果は、開環体が形成する構造体はキラル環境を持たないが、閉環体が形成する組織化構造のみがキラル環境を有していることを強く支持するものである。

両親媒性ジアリールエテンは、熱応答性のエチレングリコール鎖に疎水性のフォトクロミック色素が置換した誘導体として捉えることもできる。興味深いことに、高分子ではない超分子構造体を形成するこのような低分子の系に関しても同様に光照射に伴う LCST 変化が観測された。加熱に伴う吸光度変化から LCST を評価すると、開環体水溶液は 47 °C 付近で白濁したのに対して、閉環体水溶液は 41 °C 付近で白濁が観測された。このように、光照射に伴い LCST が 6 °C 程度可逆に変化することが確認された。

両親媒性側鎖の根元にアミド基を導入することで、超分子構造体の疎水空間内部で分子間水素結合を形成できるような設計を行

った化合物からは、更に顕著な LCST 変化が観測された。光異性化反応に伴う LCST 温度差は 22 °C であり、閉環体が形成する構造体よりも、閉環体が形成する構造体に関してより大きくアミド基による分子間水素結合が寄与していることが示唆された。以上のように、効果的な分子間相互作用を導入することは、LCST 温度差を増幅させる上で有効な手段であると考えられる。

光照射によって室温付近で LCST が大きく変化するという現象はドラッグデリバリーシステム DDS の観点からも非常に興味深い。実際に室温において加熱ではなく光照射による LCST 転移が確認された。このような光誘起の LCST 転移を用いれば、光照射によって選択的にゲストの放出を行うことができると考えられる。

#### 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 10 件)

①N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda  
"Photoswitching of Solvatochromism Using Diarylethenes with 2,5-Disubstituted 3-Thienyl Unit"  
*Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1232-1233. (査読有)

②K. Yumoto, M. Irie, K. Matsuda  
"Control of the Photoreactivity of Diarylethene Derivatives by Quaternarization of the Pyridylethynyl Group"  
*Org. Lett.* **2008**, *10*, 2051-2054. (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*, 9371-9379. (査読有)

④T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda  
"Temperature-Light Dual Control of Clouding Behavior of an Oligo(ethylene glycol)-Diarylethene Hybrid System"  
*Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2137-2141. (査読有)

⑤T. 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*, 58-66. (査読有)

⑥T. Hirose, M. Irie, K. Matsuda  
"The Photochromic and Self-Assembling Properties of Diarylethenes Having Chiral Amphiphilic Chains at the Reactive Carbon Atoms"  
*New J. Chem.* **2009**, *33*, 1332-1334. (査読

有)

⑦T. 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**, 5832-5834. (査読有)

⑧T. Hirose, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda  
"Theoretical Investigation on the Origin of the CD Signal Reversal for the Closed-ring Isomer of Diarylethene with Peripheral  $\pi$ -Conjugated Substituents"  
*Chem. Lett.* **2010**, *39*, 516-517. (査読有)

⑨T. Hirose, K. Higashiguchi, K. Matsuda  
"Self-Assembly and Aggregate-Induced Enhanced Emission of Amphiphilic Fluorescence Dyes in Water and in the Solid State"

*Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1057-1063. (査読有)

⑩S. Yokojima, T. Kobayashi, K. Shinoda, K. Matsuda, K. Higashiguchi, S. Nakamura  
" $\pi$ -Conjugation of Two Nitronyl Nitroxides-Attached Diarylethenes"  
*J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5685-5692. (査読有)

[学会発表] (計 20 件)

①K. Matsuda  
"Photochromic Molecule as an Information Processing Unit in Molecular Optoelectronics"  
2007 Korea - Japan Symposium on Frontier Photoscience  
Gyeongju, Korea, November 25, 2007

②K. Matsuda  
"Photoswitching of Diarylethene for Nanoscience"  
International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials  
Shanghai, China, October 25, 2009

③K. Matsuda  
"Photochromic Molecules for Switching Units"  
The 4th International Symposium on Atomic Technologies  
Kobe, Japan, November 19, 2009

④K. Matsuda, T. Hirose  
"Self-Assembly and Photochromic Behavior of Diarylethenes Carrying Amphiphilic Side Chain"  
6th International Symposium on Organic Photochromism  
Yokohama, Japan, October 19, 2010

[図書] (計2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, 113-117.

②松田建児

“フォトクロミックメモリ”

「有機半導体デバイス」, オーム社, 363-367.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 建児 (MATSUDA KENJI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

(2007年4月～2008年5月)

京都大学・大学院工学研究科・教授

(2008年6月～2011年3月)

研究者番号: 80262145

(2) 研究分担者

深港 豪 (FUKAMINATO TUYOSHI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

(2007年4月～2008年3月)

研究者番号: 80380583

長谷川 淳也 (HASEGAWA JUN-YA)

京都大学・大学院工学研究科・講師

(2008年10月～2011年3月)

研究者番号: 30322168

東口 顕士 (HIGASHIGUCHI KENJI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

(2008年10月～2011年3月)

研究者番号: 90376583