

令和元年6月21日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26107008

研究課題名(和文)分子軌道のトポロジーと分子配列に着目した多機能光応答システム

研究課題名(英文) Multifunctional Photoresponsive System Focused on Molecular Orbital Topology and Molecular Alignment

研究代表者

松田 建児 (Matsuda, Kenji)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80262145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 45,600,000円

研究成果の概要(和文)：同じ分子骨格を持ち、異なる位置にチオール基を持つジアリールエテンと金微粒子でネットワークを作成し、光照射に伴うコンダクタンスの変化を測定し、電導メカニズムにおいて共役のつながり方の重要性を明らかにした。固液界面でのSTM測定において、2次元配列の表面被覆率の濃度依存性を測定し、2-チエニル型のジアリールエテン開環体が、協同性の高い配列形成メカニズムを取ることを明らかにした。対応する閉環体は同程度の濃度ではまったく配列を形成しないことから、高い協同性を用いた高い刺激応答性を持つシステムを構築できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スイッチング分子の分子スケールナノサイエンスにおいて、超分子光化学の視点から独自の視点での研究を展開した。金微粒子と分子のネットワーク構造を流れる電流における共役のつながり方の重要性および2次元界面での配列形成における協同性と分子構造の関係を示すことができた。一連の研究成果は、新聞報道、webサイト報道、雑誌の表紙掲載、各種受賞、招待講演等によって社会に対して発信した。

研究成果の概要(英文)：The gold nanoparticle networks with DAEs, which have same core structures but have different positions of thiol groups, were prepared and the change in conductance upon light irradiation was measured. For two DAEs, the direction of the photoswitching was opposite to show the importance of the topology of pi-conjugation. Two-dimensional self-assembly of a 2-thienyl-type diarylethene was studied by STM at the liquid/solid interface by analyzing the concentration dependence of surface coverage. It was revealed that the assembling process of this compound was highly cooperative. By using high cooperative system, high sensitive photochemical control of the assembly was also demonstrated.

研究分野：物理有機化学

キーワード：フォトクロミズム 自己組織化 STM 協同性 分子電導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

微細構造の加工技術、微小空間の制御技術の近年の進歩によって、有機分子の大きさ程度の構造の加工や位置の制御が徐々に可能になり、分子を部品としたデバイスを組み立て、一分子レベルでの電導挙動や発光挙動をとらえる分子スケールナノサイエンスが現実のものとなりつつある。また一方申請者はこれまでにフォトクロミック化合物を用いて、磁気交換相互作用・電気伝導を光でスイッチするシステムや超分子構造を光で制御できるシステムを開発し、その光応答挙動について調べてきた。本研究では、光照射により分子構造、電子構造が可逆に変化するフォトクロミック分子を用いて、分子軌道のトポロジーと協同的分子配列に着目した多機能光応答システムの構築を目指すことを着想した。

2. 研究の目的

分子軌道のトポロジーでは、HOMO や LUMO の準位の変化や誘電率の変化では説明できないが、分子軌道のトポロジーの変化で説明できるスイッチング挙動を持つ分子の検討を行い、新しいシステムに結び付けることを目的とする。協同的分子配列では、固液界面の STM でフォトクロミック分子の配列を分子レベルで観察し、配列における協同効果の影響について調べ、安定配列を作成する。高い協同性を利用した高感度光応答性システムの構築も検討する。本研究では、将来の単一分子素子を視野に入れながら、フォトクロミック分子の特徴を生かした実験をナノサイエンスの分野で展開することを目的とする。

3. 研究の方法

分子軌道のトポロジーでは、フォトクロミックジアーリールエテンの反応点側にも共役を伸ばした分子設計を行い、チオール基間の共役が開環体と閉環体で逆になる、同じ分子骨格を持つ2種類の分子を合成し金微粒子ネットワークを作成し、電導挙動の光応答について調べる。この実験により分子軌道のトポロジーの重要性を示すことができる。

協同的分子配列では、アミド、ウレア、DNA 塩基対モデルなど様々な安定化の様式を持つ分子について協同性パラメータと平衡定数を求めることから始める。協同性の高い配列を示す分子の探索から始め、安定な表面配列を利用した表面での光反応の検出を目指す。また、協同性の高い配列では、大きい組織体が形成されかつ刺激に対する応答性が高くなることを利用して、高感度光応答システムの構築を目指す。少数分子の異性化が非常に大きな組織体を崩壊させるような効果が期待できる。

4. 研究成果

ジアーリールエテン骨格の共役を拡張させていき、2つのチオール基間の共役が開環体で ON、閉環体で OFF となるものと、その逆になる2種類の分子を設計、合成した。分子骨格は同じであるために HOMO や LUMO の準位の変化は同じであり、エネルギーギャップから考えると開環体で OFF、閉環体で ON となる。これらの分子と金微粒子でネットワークを作成し、光照射に伴うコンダクタンスの変化を測定し、電導メカニズムにおいて共役のつながり方、つまりトポロジーの重要性を明らかにした。

固液界面での STM 測定により、観察できる2次元配列について、表面被覆率の濃度依存性を測定することにより、その配列形成のメカニズムについて検討した。その結果、2-チエニル型のジアーリールエテン開環体 **1** が、核形成の平衡定数に比べて伸長の平衡定数が大きい、つまり、協同性の高い配列形成メカニズムを取っていることが明らかとなった。また、対応する閉環体は同程度の濃度ではまったく配列を形成しないことも明らかとなり、高い協同性を用いた高い刺激応答性を持つシステムを構築できた(図1)。

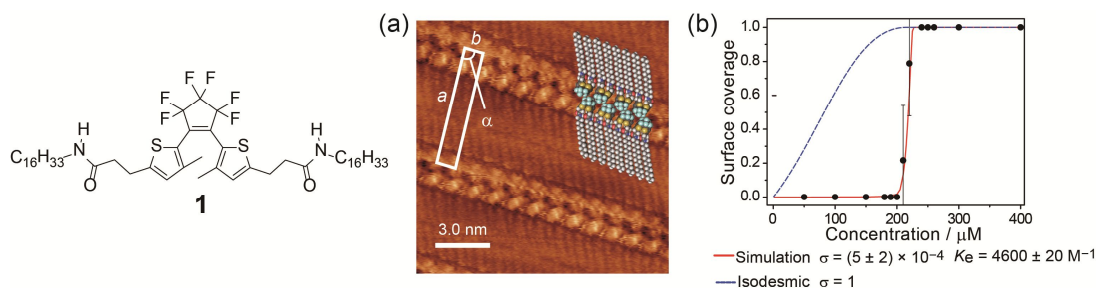


図1 ジアーリールエテン **1** と(a) STM 像 (b) 表面被覆率の濃度依存性

キラル分子の2次元配列についても興味深い結果を得た。5-エチルチオフェンを側鎖に持つジアリールエテン閉環体 **2** と5-フェニルチオフェンを側鎖に持つ閉環体 **3** はどちらも octanoic acid/HOPG 界面上で2次元配列を示した。表面被覆率の濃度依存性を調べると、**2** では、片方のエナンチオマーではラセミ混合物の半分の濃度で配列を形成したのに対して、**3** では、片方のエナンチオマーでもラセミ混合物でも表面被覆率の濃度依存性に違いはなかった。さらに、**2** では、ラセミ混合物では6方向の配列が観測され片方のエナンチオマーでは3方向の配列が観測されたのに対して、**3** では、片方のエナンチオマーでもラセミ混合物でも3方向の配列が観測された。これらのことから、**2** では2つのエナンチオマーは分晶するのに対して **3** では混晶を形成することが示唆された(図2)。

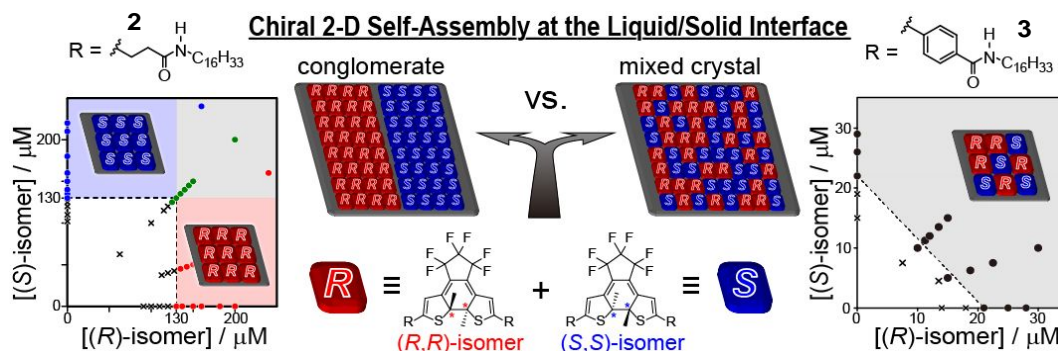


図2 表面被覆率の濃度依存性の測定によるキラル分子の配列識別

[7]ヘリセン分子の6か所のペリ位にベンゼン環を縮環し、ヘリセンのらせん軸に対して垂直方向に共役系を拡張した分子、ヘキサ-ペリ-ヘキサベンゾ[7]ヘリセンの合成に成功した。X線結晶構造解析の結果、この分子はらせん構造を有しており、右巻きらせんの分子と左巻きらせんの分子が交互に積層した結晶構造を取っていることが分かった。紫外可視吸収スペクトルの測定の結果、この化合物は675 nmという非常に長い波長に吸収帯を示すことが明らかになった。また、過渡吸収スペクトルの測定の結果、第一励起状態の寿命は、1.2 psと非常に短く、拡張していない[7]ヘリセンの励起状態寿命と比べて4桁も短いことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計36件)

1. Y. Kurokawa, R. Hayakawa, S. Shimada, K. Tanaka, K. Higashiguchi, Y. Noguchi, K. Matsuda, Y. Wakayama, "Photocontrollable ambipolar transistors with π -conjugated diarylethene photochromic channels", *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, 58, SDDH03. Doi: 10.7567/1347-4065/ab09ce 査読有
2. N. Nishitani, T. Hirose, K. Matsuda, "2-D Self-Assembly of Alkyl-Substituted Oligophenylene Derivatives at the Liquid/Solid Interface: Influence of Core Size and Hydrogen Bonds on Nucleation–Elongation Process", *Chem. Lett.* **2019**, 48, 253-256. Doi: 10.1246/cl.180944 査読有
3. Y. Kurokawa, R. Hayakawa, S. Shimada, K. Higashiguchi, Y. Noguchi, K. Matsuda, Y. Wakayama, "Ambipolar Carrier Transport in an Optically Controllable Diarylethene Thin Film Transistor", *Org. Electron.* **2019**, 64, 205–208. Doi: 10.1016/j.orgel.2018.10.020 査読有
4. Y. Nakakuki, T. Hirose, K. Matsuda, "Synthesis of Helical Analogue of Kekulene: a Flexible π -Expanded Helicene with Large Helical Diameter Acting as a Soft Molecular Spring", *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15461–15469. Doi: 10.1021/jacs.8b09825 査読有
5. K. Higashiguchi, N. Morita, K. Matsuda, "Structural Colored Balloon Composed of Temperature-Responsive Polymers Showing LCST Behavior", *Langmuir* **2018**, 34, 12853–12860. Doi: 10.1021/acs.langmuir.8b02002 査読有
6. A. Carné-Sánchez, G. A. Craig, P. Larpent, T. Hirose, M. Higuchi, S. Kitagawa, K. Matsuda, K. Urayama, S. Furukawa, "Self-assembly of metal–organic polyhedra into supramolecular polymers with intrinsic microporosity", *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2506. Doi: 10.1038/s41467-018-04834-0 査読有
7. T. Nishinaga, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Matsuda, S. Suzuki, K. Okada, "Radical Cation π -Dimers of Conjugated Oligomers as Molecular Wires: An Analysis Based on Nitronyl Nitroxide Spin Labels", *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 11717–11728. Doi: 10.1002/chem.201801712 査読有

8. A. Sakaguchi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, "Bundle Formation of Supramolecular Fibers of Amphiphilic Diarylethene by Depletion Force", *Chem. Commun.* **2018**, 54, 4298-4301. Doi: 10.1039/C8CC01666F 査読有
9. Y. Nakakuki, T. Hirose, H. Sotome, H. Miyasaka, K. Matsuda, "Hexa-peri-hexabenz[7]helicene: Homogeneously π -Extended Helicene as a Primary Substructure of Helically Twisted Chiral Graphenes", *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4317-4326. Doi: 10.1021/jacs.7b13412 査読有
10. D. Frath, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, "Photoresponsive Supramolecular Self-Assemblies at the Liquid/Solid Interface", *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, 34, 29-40. Doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.005 査読有
11. K. Higashiguchi, H. Yotsuji, K. Matsuda, "Determination of Quantum Yield of Photoreaction in Solution and in Suspension by Global Fitting of Prolonged Change of Concentration", *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1564-1566. Doi: 10.1246/cl.170673 査読有
12. N. Nishitani, T. Hirose, K. Matsuda, "Influence of Multidirectional Interactions on Domain Size and Shape of 2-D Molecular Assemblies", *Langmuir* **2017**, 33, 9151-9159. Doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02094 査読有
13. A. Sakaguchi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, "Anisotropic Diffusion of Microbeads Surrounded by an Anisotropically Elongated Supramolecular Diarylethene Architecture under Linearly Polarized Light", *ChemPhotoChem* **2017**, 1, 488-492. Doi: 10.1002/cptc.201700101 査読有
14. H. Yotsuji, K. Higashiguchi, R. Sato, Y. Shigeta, K. Matsuda, "Phototransformative Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethenes Realized by the Combination of Photochromism and Lower Critical Solution Temperature Behavior", *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 15059-15066. Doi: 10.1002/chem.201702202 査読有
15. A. Sakaguchi, K. Higashiguchi, H. Yotsuji, K. Matsuda, "Photocontrol of Clustering, Retaining, and Releasing of Microbeads Concomitant with Phototransformation of Supramolecular Architecture of Amphiphilic Diarylethene", *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 4265-4272. Doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00901 査読有
16. H. Kubo, T. Hirose, K. Matsuda, "Control over the Emission Properties of [5]Helicenes Based on the Symmetry and Energy Levels of their Molecular Orbitals", *Org. Lett.* **2017**, 19, 1776-1779. Doi: 10.1021/acs.orglett.7b00548 査読有
17. N. Maeda, T. Hirose, K. Matsuda, "Discrimination between Conglomerates and Pseudoracemates Using Surface Coverage Plots in 2-D Self-Assemblies at the Liquid/Graphite Interface", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2371-2375. Doi: 10.1002/anie.201611427 査読有
18. T. Tsuruoka, R. Hayakawa, K. Kobashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, Y. Wakayama, "Laser Patterning of Optically Reconfigurable Transistor Channels in a Photochromic Diarylethene Layer", *Nano Lett.* **2016**, 16, 7474-7480. Doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03162 査読有
19. H. Noguchi, T. Hirose, S. Yokoyama, K. Matsuda, "Fluorescence behavior of 2,6,10-trisubstituted 4,8,12-triazatriangulene cations in solution and in the solid state", *CrystEngComm* **2016**, 18, 7377-7383. Doi: 10.1039/C6CE00703A 査読有
20. K. Higashiguchi, M. Nakazaki, K. Matsuda, "Two-Photon Cycloreversion Reaction of Diarylethene on Gold Nanotriangles", *Adv. Opt. Mater.* **2016**, 4, 1385-1391. Doi: 10.1002/adom.201600172 査読有
21. T. Hirose, K. Sasatsuki, H. Noguchi, S. Yokoyama, K. Matsuda, "Aggregation of 4,8,12-Triazatriangulene Cation with Amphiphilic Side Chains: Emission Properties in Solution, in Aggregates, and in the Solid State", *Chem. Lett.* **2016**, 45, 1090-1092. Doi: 10.1246/cl.160453 査読有
22. S. Nishizawa, A. Fihey, D. Jacquemin, K. Matsuda, "Computational Investigation on the Switching Efficiency of Diarylethene: Comparison between the First Hyperpolarizability and Exchange Interaction", *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 659, 258-262. Doi: 10.1016/j.cplett.2016.07.027 査読有
23. T. Toyama, K. Higashiguchi, T. Nakamura, H. Yamaguchi, E. Kusaka, K. Matsuda, "Photoswitching of Conductance of Diarylethene-Gold Nanoparticle Network Based on the Alteration of π -Conjugation", *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 2113-2118. Doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b00993 査読有

24. Y. Uchida, T. Hirose, T. Nakashima, T. Kawai, K. Matsuda, "Synthesis and Photophysical Properties of a 13,13'-Bibenzo[b]perylene Derivative as a π -Extended 1,1'-Binaphthyl Analog", *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2118-2121. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00747 査読有
25. N. Maeda, T. Hirose, S. Yokoyama, K. Matsuda, "Rational Design of Highly Photoresponsive Surface-Confined Self-Assembly of Diarylethenes: Reversible Three-State Photoswitching at the Liquid/Solid Interface", *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9317-9325. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02115 査読有
26. T. Hirose, N. Ito, H. Kubo, T. Sato, K. Matsuda, "Fluorescence Behavior of 5,10-Disubstituted [5]Helicene Derivatives in Solution and the Effect of Self-Assembly on Their Radiative and Non-Radiative Rate Constants", *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2811-2819. Doi: 10.1039/C5TC03675E 査読有
27. S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, "Photochemical Cleavage of Axial Group Attached to the Central Carbon Atom of Triangulene Leuco Derivatives at the Ethanol/Au(111) Substrate", *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1616-1618. Doi: 10.1246/cl.150738 査読有
28. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda, "Computational Investigation into Photoswitching Efficiency of Diarylethene Derivatives: An Insight Based on Decay Constant of Electron Tunneling", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20169-20178. Doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06738 査読有
29. S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, "Effects of Alkyl Chain Length and Hydrogen Bonds on the Cooperative Self-Assembly of 2-Thienyl-Type Diarylethenes at a Liquid/Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) Interface", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13569-13576. Doi: 10.1002/chem.201500707 査読有
30. N. Nishitani, T. Hirose, K. Matsuda, "Investigation into Surface-Confined Self-Assembly Stabilized via Hydrogen Bond of Urea and Amide Groups: Quantitative Analysis of Concentration Dependence of Surface Coverage", *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1926-1931. Doi: 10.1002/asia.201500453 査読有
31. S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, "Photoinduced Four-State Three-Step Ordering Transformation of Photochromic Terthiophene at a Liquid/Solid Interface Based on Two Principles: Photochromism and Polymorphism", *Langmuir* **2015**, *31*, 6404-6414. Doi: 10.1021/acs.langmuir.5b01404 査読有
32. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, "Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11350-11358. Doi: 10.1002/chem.201500804 査読有
33. T. Hirose, Y. Tsunoi, Y. Fujimori, K. Matsuda, "Fluorescence Enhancement of Covalently Linked 1-Cyano-1,2-Diphenylethene Chromophores with Naphthalene-1,8-diyl Linker Units: Analysis Based on Kinetic Constants", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1637-1644. Doi: 10.1002/chem.201404745 査読有
34. S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, "Photochemical Cleavage of Axial Group Attached to the Central Carbon Atom of Triazatriangulene", *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 76-78. Doi: 10.1246/cl.140897 査読有
35. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda, "Theoretical Investigation on the Decaying Behavior of Exchange Interaction in Quinoid and Aromatic Molecular Wires", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5117-5121. Doi: 10.1021/jp511608w 査読有
36. K. Higashiguchi, G. Taira, J.-i. Kitai, T. Hirose, K. Matsuda, "Photoinduced Macroscopic Morphological Transformation of an Amphiphilic Diarylethene Assembly: Reversible Dynamic Motion", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2722-2729. Doi: 10.1021/ja512924q 査読有
- [学会発表](計5件)
1. K. Matsuda, "Supramolecular Assemblies of Diarylethenes Exhibiting Unconventional Photoresponse", The 10th Asian Photochemistry Conference, Howard Civil Service International House, Taipei, Taiwan, December 18, 2018. (invited)
 2. K. Matsuda, "Dynamic Supramolecular Assemblies Made of Photochromic Diarylethenes: LCST and Chiral Recognition", 8th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, CSIR-NIIST, Thiruvananthapuram (Trivandrum), India, September 20, 2017. (invited)

3. K. Matsuda, "Decay Constant of Exchange Interaction between Organic Radicals Bridged by π -Conjugated Molecular Wires", The 8th Conference on Nitroxide Radicals (SPIN-2017), Orto Botanico - Università di Padova, Padova, Italy, September 12, 2017. (invited)
4. K. Matsuda, "Sophisticated Photoresponsive System Made of Supramolecular Assembly of Photochromic Diarylethene at Two- and Three-Dimension", The 70th Fujihara Seminar New Development of Physical Organic Chemistry: Construction of Chemical Principles Determining Structures, Reactions, and Properties, Luigans Hotel, Fukuoka, Japan, April 18, 2016. (invited)
5. K. Matsuda, "Dynamic Supramolecular 2-D and 3-D Assemblies Made of Photochromic Diarylethene", International Symposium on Photochromism 2016 (ISOP2016), ECUST, Shanghai, China, November 6, 2016. (invited)

〔図書〕(計2件)

1. Kenji Matsuda, Takashi Hirose, Soichi Yokoyama, Denis Frath, "Cooperative Self-Assembly of Photochromic Diarylethenes at Liquid/Solid Interface and Highly Sensitive Photoinduced Transformation of the Ordering", in *Photon-Working Switches*, Y. Yokoyama, K. Nakatani Eds., Springer, 2017, pp 409-419. ISBN 978-4-431-56544-4
2. 松田建児, 「光応答性分子素子」, 分子アーキテクニクス CSJ カレントレビュー31, 化学同人, 2018, pp110-115. ISBN 978-4-7598-1391-3

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：有機トランジスタとその動作制御方法および動作制御装置
発明者：若山裕、鶴岡徹、早川竜馬、松田建児、東口顕士
権利者：(国研)物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2016-184292
出願年：2016
国内外の別：国内

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/matsuda-lab>

6. 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：東口 顕士
ローマ字氏名：Takashi Hirose

研究協力者氏名：廣瀬 崇至
ローマ字氏名：Takashi Hirose

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。