

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810048

研究課題名(和文)自己修復性分子デバイスを目指した固液界面における交換速度の制御

研究課題名(英文)Control of adsorption/desorption dynamics at the liquid/solid interface towards self-repairing molecular devices

研究代表者

廣瀬 崇至(Hirose, Takashi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30626867

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、基板と溶液相の界面で形成される単一分子層の分子配列形成過程と光応答性について研究を行った。光照射に伴い可逆に分子構造を変化させるフォトクロミック分子を吸着種として用いることで、分子配列に光応答性を付与した。グラファイト界面上に形成される分子配列構造は、走査型トンネル顕微鏡を用いて分子レベルの分解能で測定を行った。

分子の両端にアミド基および長鎖アルキル鎖を導入したフォトクロミック分子は、ある臨界濃度以上で急激に分子配列が成長する特徴的な配列形成プロセスを有することが明らかとなった。このような分子配列の高い濃度依存性を利用することで、非常に高感度な光応答性分子配列の構築に成功した。

研究成果の概要(英文): In this study, we investigated the process of the molecular ordering formation at the liquid/solid interface and its photoresponsibility. Photochromic compounds that alter chemical structure upon photoirradiation were used as adsorbate to impart a photoresponsiveness to molecular orderings. The structure and arrangement of molecular ordering formed on a graphite substrate were observed at the single-molecule resolution using scanning tunneling microscopy. Photochromic compounds bearing alkyl side chains linked via amide group has a unique ordering formation process and whose molecular ordering steeply grows at a critical concentration. By using such sharp concentration dependence of molecular ordering formation, photoresponsive molecular orderings with high photoresponsibility were successfully observed.

研究分野：超分子光化学

キーワード：協同的組織化 光応答性 走査型トンネル顕微鏡 固液界面 ジアリールエテン

1. 研究開始当初の背景

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、分子レベルの分解能を持つ非常にパワフルな測定手段の1つである。特に近年では分子軌道の直接可視化 (*Nat. Chem.* **2011**, 3, 273)、原子種の特定 (*Nat. Nanotech.* **2012**, 7, 227) など最新技術が活発に報告されており、幅広い注目を集めている。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、単一分子と基板間に流れる電流を高感度に観測可能なことから、分子1つ1つを電子素子として用いる「分子エレクトロニクス」への応用が強く期待されている。

有機分子を素子として用いる分子デバイスを作成する際には、書込み/読出しを行うタイムスケールにおいて測定対象となる分子の状態が維持される必要がある。しかしながら、固液界面においては吸着分子の吸脱着平衡に由来して基板上の分子は溶液中の分子と常に交換状態にある。このことは、① STMによって得られる情報が平均化してしまう、もしくは、② 書込まれたデータが読出し前に消失してしまうなどの致命的な欠陥に繋がる。このような課題は、固液界面におけるSTM系を分子デバイスへ応用する上で非常に大きな障害となっている。

2. 研究の目的

研究の目的は、固液界面での吸着分子の吸脱着速度を制御することで、自己修復性を有する分子デバイスの実現を目指すことである。具体的な研究目標は以下の通りである。

- (1) 固液界面での分子配列形成の濃度依存性を詳細に解析する手法を確立する。
- (2) 強度の異なる分子間相互作用を導入することで、分子の吸脱着平衡速度がどの程度変化するかを定量的に解析・評価する。

3. 研究の方法

(1) 表面被覆率の濃度依存性の定量的解析

合成した化合物のオクタン酸溶液を調整し、グラファイト基板に滴下することで分子配列の形成を行った。グラファイト基板上における分子配列は、STMを用いて分子レベルの分解能で測定し、表面被覆率の決定を行った。得られた表面被覆率の濃度依存性を元に、本研究で新たに提案した協同的配列形成モデルを用いて、分子配列形成パラメーターの決定を行った。

(2) 光応答性二次元分子配列の構築と評価

吸着種としてフォトクロミック分子であるジアリールエテン誘導体の設計・合成を行い、STMを用いてグラファイト基板上で形成される分子配列の観測を行った。STMによって観測された分子配列を参考として、グラファイト基板を含めた分子力学計算モデルを用いることで、分子配列中の分子の配向性や分子間相互作用に関する詳細な知見を得た。溶液中におけるジアリールエテンの異性体 (開環体および閉環体) の比率は、紫外可視吸収

スペクトルで決定した。また、固液界面に直接光照射を行うことで、分子配列の光応答性を分子レベルの分解能で観測した。

4. 研究成果

(1) フォトクロミック分子を用いた光応答性分子配列の直接観察

二次元基板上での分子配列の形成は、末端を修飾した直鎖炭化水素や平面性の高い芳香族炭化水素に関してこれまでに多く報告されてきた。一方で、可逆な光応答性を示す分子 (フォトクロミック分子) は一般に平面性・対称性が低く、安定な分子配列の形成が困難であった。

本研究では分子間相互作用を強めるアミド基と適度な鎖長のアルキル基をフォトクロミック分子の両端に導入することで、高配向性グラファイト基板上で安定な分子配列を形成し、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて分子レベルの分解能でその光応答性を直接観察することに成功した。紫外・可視光照射によって生成する三種の異性体は互いに異なる分子配列パターンを示し、これらの分子配列状態を光照射によって制御可能であることを明らかにした (図1)。

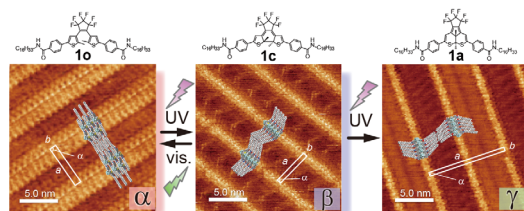


図1. フォトクロミック分子の光異性化反応に伴う分子配列の光応答挙動

(2) ゲスト分子を吸着可能な空孔を有する分子配列の多段階光応答挙動の観測

空孔中にゲスト分子を共吸着可能な多孔性分子配列は、二次元基板上における分子認識や触媒機能という観点から魅力的な配列様式である。本研究では対称性の高いフォトクロミック分子を用いることで、多孔性分子配列に光応答性を付与することに成功した (図2)。

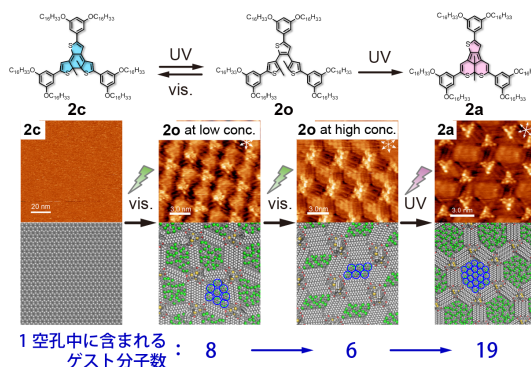


図2. "光異性化反応" と "二次元結晶体" に基づく多孔性分子配列の多段階光応答挙動

光異性化反応 (フォトクロミズム) と吸着種

の濃度に依存した二次元結晶多形（ポリモルフィズム）という2つのコンセプトを組み合わせることで、光で転移可能な状態数は最大四状態まで増加させることが可能となった。多孔性配列の空孔サイズは配列転移の前後で最大3倍以上の変化が認められた。これらの結果は、基板表面での分子認識特性が光によって大きく変わる新規な材料への展開が期待される。

(3) 固液界面における協同的分子配列形成の定量的解析法の確立

高感度な外部刺激応答性を達成するためには、配列形成プロセスへの深い理解が必要である。本研究において開発された光応答性分子配列では、試料濃度に依存して基板表面での表面被覆率が急激に変化する興味深い傾向が認められた。

ある臨界濃度付近での表面被覆率の立ち上がりは、本研究において開発した「固液界面における核生成-伸長モデル」によって良く再現され、核生成平衡定数 K_n と伸長平衡定数 K_e の2つの配列形成パラメーターで定量的に評価することが可能となった。濃度変化に対して配列形成がどの程度高感度に応答するかは、協同性パラメーター σ (K_n/K_e) で評価することができる。 σ が1よりも十分小さな系では、核形成には比較的高い濃度が必要であるのに対して、一旦核生成が起こるとその後の配列伸長が急激に進行する配列形成挙動を示すことから、高い協同性を有すると評価できる。

最も感度の高い分子では、 $\sigma \leq 10^{-6}$ と非常に高い協同性が認められた。また、臨界濃度はアルキル鎖長に大きく依存しており、テトラデシル基 (-C₁₄H₂₉) およびドコシル基 (-C₂₂H₄₅) を有する誘導体で、配列形成に必要な濃度が200倍以上異なることが明らかとなった(図3)。

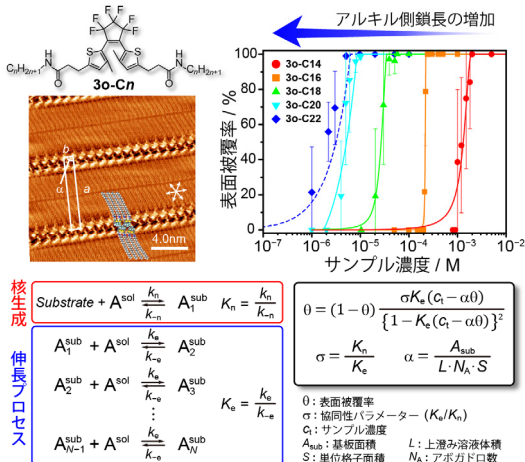


図3. 核生成-伸長モデルによる二次元界面における協同的組織化挙動の定量的解析

(4) 協同性の高い配列形成プロセスを用いた高感度な光応答性分子配列の開発

フォトクロミック分子の光異性化反応では、

光照射に伴い片方の異性体の濃度が減少し、その等量の光生成物が生じる。すなわち、試料濃度の増減に対して感度の高い分子配列を設計することで、光照射に対して高感度に配列形成・消失の制御を行うことが可能である。

本研究では、光異性化反応に関わる2つの異性体の分子配列がどちらも高い協同性を示し、配列形成が見られる臨界濃度が互いに類似したフォトクロミック分子を設計・合成し、その分子配列の高感度な光応答性を直接観察することに成功した。協同性が見られない系では、完全な分子配列の形成・消失を誘起するためには約30%の光転換率の変化が必要であることに対して、十分に協同性の高い分子配列では僅か10%以下の光転換率変化で完全な分子配列の形成・消失を可逆に誘起できることが明らかとなった。これらの結果は、新規な光応答性の表面機能や高効率かつ省エネルギーの次世代分子デバイスを創出する上で有用な知見である。

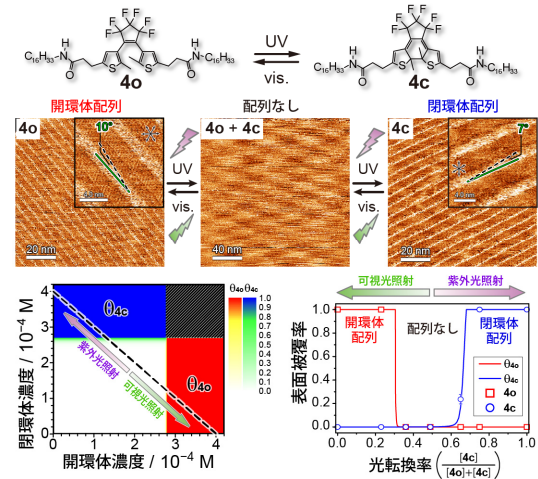


図4. 高い協同性を利用した高感度な多段階光応答性分子配列

(5) 強度の異なる分子間相互作用に由来する配列形成特性の変化

本研究において分子配列の形成を試みた分子では、分子内にアミド基を導入することで高い吸着特性、分子配列形成プロセスにおける高い協同性が見られる傾向が認められた。本研究では、アミド基をウレア基に置換したモデル分子を設計・合成し、表面被覆率の濃度依存性から、配列伸長時におけるギブズ自由エネルギーの定量的な評価を行った。

STM測定から求められた吸着エネルギーは、芳香族コアのサイズが増加するにつれて、また、アルキル側鎖の数が増加するにつれて堅調に増加する傾向が見られた。非常に興味深いことに、吸着分子を構成する非水素原子数に対して吸着エネルギーのプロットを行うと、良好な直線関係が得られた(図4)。このことは、吸着分子とグラファイト基板、および、隣接する吸着分子間のファンデルワールス相互作用が吸着エネルギーと深く関与していることを示唆する結果である。また、

アミド基とウレア基の分子間水素結合性の違いは図4の切片から情報を得ることができ、ウレア誘導体はアミド誘導体と比較して、約6 kJ/molの安定化が得られることが示唆された。

予備的な結果として、より強い水素結合性ウレア基誘導体では、分子の交換速度がSTM測定の時スケールと比較して同程度もしくは比較的遅いことが示唆される結果が得られている。この結果に関しては今後更なる詳細な解析が必要である。

Adsorption Energy vs Chemical Structure

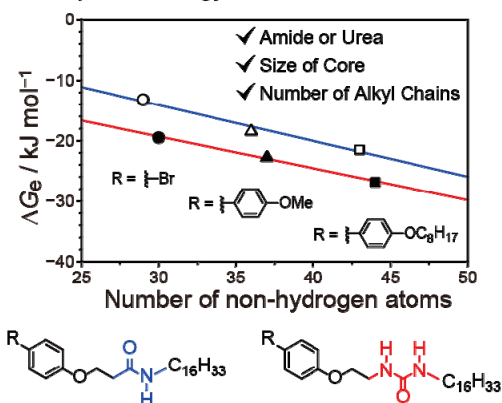


図4. アミド基およびウレア基を有するモデル分子の分子構造と吸着エネルギーの関係性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計13件)

- (1) N. Maeda, T. Hirose, S. Yokoyama, K. Matsuda
"Rational Design of Highly Photoresponsive Surface-Confined Self-Assembly of Diarylethenes: Reversible Three-State Photo-switching at the Liquid/Solid Interface"
J. Phys. Chem. C **2016**, *120*, in press.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02115
(査読有)
- (2) T. Hirose, N. Ito, H. Kubo, T. Sato, K. Matsuda
"Fluorescence Behavior of 5,10-Di-substituted [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
Selected as *a Hot Paper*
(査読有)
- (3) 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)
- (4) 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/HOPG Interface"
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 13569–13576.
DOI: 10.1002/chem.201500707
Selected as *a Hot Paper*
Selected as *a Cover Picture*
Highlighted in *ATLAS of Science*
November 27, 2015
(査読有)
- (5) 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
Selected as *a Very Important Paper (VIP)*
Selected as *a Cover Picture*
Highlighted in *ChemistryViews* July 11, 2015
Highlighted in *ATLAS of Science* January 7, 2016
(査読有)
- (6) D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda
"Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced Co-operativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface"
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 11350–11358.
DOI: 10.1002/chem.201500804
Selected as *a Frontispiece*
Highlighted in *ATLAS of Science* January 4, 2016
(査読有)
- (7) 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)
- (8) T. Hirose, Y. Tsunoi, Y. Fujimori, K. Matsuda
"Fluorescence Enhancement of Covalently Linked 1-Cyano-1,2-Diphenylethene Chro-

- mophores with Naphthalene-1,8-diyl Linker Units: Analysis Based on Kinetic Constants" *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1637–1644.
DOI: 10.1002/chem.201404745
Highlighted by *ACS Noteworthy Chemistry*, March 16, 2015
(査読有)
- (9) 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)
- (10) N. Ito, T. Hirose, K. Matsuda
"Facile Photochemical Synthesis of 5,10-DiO substituted [5]Helicenes by Removing Molecular Orbital Degeneracy"
Org. Lett. **2014**, *16*, 2502–2505.
DOI: 10.1021/ol5008718
Highlighted in *ChemInform* 2014, 45
(査読有)
- (11) T. Hirose, Y. Inoue, J.-y. Hasegawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda
"Investigation on CD Inversion at Visible Region Caused by a Tilt of π -Conjugated Substituent: Theoretical and Experimental Approaches by Using Asymmetric Framework of Diarylethene Annulated Isomer"
J. Phys. Chem. A **2014**, *118*, 1084–1093.
DOI: 10.1021/jp4122694
(査読有)
- (12) S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda
"Phototriggered Formation and Disappearance of Surface-Confined Self-Assembly Composed of Photochromic 2-Thienyl-Type Diarylethene: A Cooperative Model at the Liquid/Solid Interface"
Chem. Commun. **2014**, *50*, 5964–5966.
DOI: 10.1039/c3cc48895k
Selected as a *Back Cover*
(査読有)
- (13) T. Sakano, Y. Imaizumi, T. Hirose, K. Matsuda
"Formation of Two-Dimensional Ordering of Diarylethene Annulated Isomer upon In Situ UV Irradiation at the Liquid/HOPG Interface"
Chem. Lett. **2013**, *42*, 1537–1539.
DOI: 10.1246/cl.130705
(査読有)
- [学会発表] (計 3 6 件)
- (1) N. Maeda, T. Hirose, S. Yokoyama, K. Matsuda
"Surface Confined Self-Assembly Composed of Diarylethenes at the Liquid/Solid Interface and Effect of Substitution Position of Thienyl Group"
26th IUPAC International Symposium on Photochemistry
Central Public Hall (大阪府・大阪市)
2016 年 4 月 4 日
Photochemistry and Photobiology Student Poster Award
- (2) 廣瀬 崇至
"走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた光応答性分子配列の観測: 協同的組織化モデルを用いた配列形成プロセスの解析"
第 61 回超分子創製化学セミナー
立命館大学 薬学部 (滋賀県・草津市)
2016 年 1 月 19 日
[招待講演]
- (3) T. Hirose, S. Yokoyama, D. Frath, T. Sakano, K. Matsuda
"Photoresponsive Supramolecular Assemblies Composed of Photochromic Diarylethenes: Investigation of Concentration Dependence of Surface Coverage at a Liquid/Solid Interface Using a Nucleation–Growth Model"
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)
Honolulu (USA)
2015 年 12 月 19 日
- (4) 廣瀬崇至、前田尚生、横山創一、松田建児
"ジアリールエテンが形成する光応答性二次元分子配列の STM 観察とチエニル基の置換位置依存性"
第 26 回基礎有機化学討論会
愛媛大学・松山大学 (愛媛県・松山市)
2015 年 9 月 25 日
- (5) 前田尚生、廣瀬崇至、松田建児
"ジアリールエテンが形成する分子配列の STM 観察とチエニル基の置換位置効果"
2015 年光化学討論会
大阪市立大学 杉本キャンパス (大阪府・大阪市)
2015 年 9 月 9 日
光化学討論会優秀学生発表賞 (ポスター)
- (6) T. Hirose, S. Yokoyama, D. Frath, T. Sakano, K. Matsuda
"Photocontrol over Surface-Confined Self-Assembly Composed of Photochromic Diarylethenes: Cooperative Model at the Liquid/Solid Interface"
16th International Symposium on Novel

Aromatic Compounds (ISNA-16)

Madrid (Spain)

2015年7月9日

J. Mater. Chem. C Poser Prize at ISNA-16

- (7) F. Denis, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda
"Mixing-Induced Cooperativity" Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface"
日本化学会第95春季年会
日本大学 理工学部船橋キャンパス (千葉県・船橋市)
2015年3月28日
第95春季年会(2015)優秀講演賞(学術)

- (8) T. Hirose
"STM Observation of Phototriggered Formation and Disappearance of Molecular Orderings: A Cooperative Model on 2-D Surface"
The 4th International Kyoto Symposium on Organic Nanostructures (IKSON-4)
Kyoto University (京都府・京都市)
2014年11月6日
[招待講演]

- (9) 横山創一、廣瀬崇至、松田建児
"固液界面におけるジアリールエテンの協同的分子配列形成の評価と配列形成・崩壊挙動の光制御"
2014年光化学討論会
北海道大学 札幌キャンパス (北海道・札幌市)
2014年10月11日
優秀学生発表賞 (ポスター)
Royal Society of Chemistry, Journal of Materials Chemistry A Prize

- (10) 横山創一、廣瀬崇至、松田建児
"固液界面におけるジアリールエテンの光応答性二次元配列形成と協同性モデルによる解析"
日本化学会第94春季年会
名古屋大学 東山キャンパス (愛知県・名古屋市)
2014年3月27日
第94春季年会(2014)学生講演賞

- (11) T. Hirose
"Photo-Control of Binding Affinity at Pyridyl Group Based on Steric and Electronic Effect"
第7回スマート分子材料研究分野セミナー
北海道大学 電子科学研究所 (北海道・札幌市)
2013年4月16日
[招待講演]

[図書] (計0件)

該当なし

[産業財産権]

該当なし

[その他]

ホームページ等

http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/matsuda-lab/pr_of_hirose.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣瀬 崇至 (HIROSE, Takashi)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30626867

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし