研究成果報告書 科学研究費助成事業

Е

今和 2 年 7月 2 日現在 機関番号: 32702 研究種目: 基盤研究(B)(一般) 研究期間: 2016~2019 課題番号: 16H04106 研究課題名(和文)炭素架橋による安定開殻 共役分子の構築と機能発現 研究課題名(英文)Synthesis and properties of pi-conjugation open-shell species featured by carbon tethers 研究代表者

过 勇人 (Tsuji, Hayato)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号:20346050

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文):独自開発の炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)誘導体のラジカルカチオンお よびジカチオンを用いた評価から、COPVの理想的な電子共役効果による電荷の非局在化効果ならびに電子ワイヤ としての有用性を示す結果を得た。また、空間を介した電子的相互作用を評価するためのダブルデッカー型COPV 誘導体の合成にも成功した。さらに、開殻系ならびに励起状態の安定性向上のための熱力学的および速度論的安 定化効果を有する誘導体の合成と安定性評価からその有用性を確認した。基礎研究の成果から派生した単分子デ バイス応用においても常温共鳴トンネル現象の発現を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 従来では、極低温で分子構造を物理的に「凍結」させた状態でしか観測されなかった機能が、化学的に分子構造 が理想的な形に固定されたCOPVでは、室温でも優れた機能性を発現することが一連の研究によって明らかとなっ た。これは、単分子ワイヤの研究成果によって顕著に示されており、従来のトランジスタを10分の1程度のサイ ズ、100~1000倍程度の高速化を室温で実現する可能性がなけた。また誘道化にトッズ、日始にする世界をした ズ、100~1000倍程度の高速化を室温で実現する可能性が拓けた。また誘導化によって、目的とする性質をより 優先的に発現したり高い安定性を実現したりするなど、構造-機能相関という学術的な観点に加えて社会実装の ための基礎的かつ重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文): The evaluation of COPV derivatives using radical cations and dications showed that the charge delocalization effect of COPV is due to the ideal electron conjugation effect and that COPV is useful as an electronic wire. We also succeeded in synthesizing a double-decker COPV derivative to evaluate the electronic interaction through space. Furthermore, the usefulness of thermodynamically and kinetically stabilized derivatives for improving the stability of open-shell systems and excited states was confirmed from their synthesis and stability evaluation. Based on these basic research results , the room-temperature resonance tunneling phenomenon was also observed in single molecule device applications.

研究分野:物理有機化学

キーワード: 共役 構造制御 フェニレンビニレン 開殻系 光物性 電子物性 共鳴トンネル

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。

様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)1.研究開始当初の背景

 π 電子共役系有機分子は、 π 電子の分子内・分子間の非局在化効果に由来する光吸収・発光・ 電子物性を示すことから、機能性材料としての応用が注目されている。本研究課題の開始時期以 前から、分子内の電子が対を作らないジラジカル(ビラジカル)などの開設性をもつ有機化合物 が注目されていた。そのような電子構造をもつ有機分子を安定に得る方法として、国内外の多く の研究者によって、ヘテロ原子の利用や π 電子系の共鳴構造を巧みに利用した新たな安定一重 項ジラジカル分子の開発が行われていた。同時に、その特異な電子状態や光機能性、スピン・磁 気特性の応用研究も盛んに行われていた(引用文献①②)。理論計算を用いたアプローチも方法 論が確立されつつあった。このように、開設化合物の研究は、学術的な観点からは有機化合物の 新局面を開くものとして、応用的観点からは先進的材料としての有用性の可能性が示唆されて いた。

2. 研究の目的

我々は「炭素(オリゴメチレン鎖)架橋による分子構造制御」という方法によって、オリゴシ ランσ電子共役系(引用文献③)やフェニレンビニレンπ電子共役系の分子構造の精密制御を十 数年来行っている。この方法によって、電子共役系を拡張/分断する構造に固定し、構造一物性 相関の研究において新しい知見を得てきた。また、共役拡張に最適な構造をもつ分子が示す優れ た機能性と、構造固定による卓越した安定性の実現などをそれまでの研究から明らかとしてい た。この方法を用いたπ電子共役系化合物の例として、図1に示した「炭素架橋フェニレンビニ レン(COPV)」と名付けた独自開発の化合物が挙げられる。

Carbon-bridged Oligo(p-PhenyleneVinylene) (COPV)



Rigid Planar π-Conjugation System-100% QY, High Stability (J. Am. Chem. Soc. 2012)-Fast Electron Transfer (Nature Chem. 2014)-Stable & Efficient Laser (Nature Commun. 2015)

図1 COPV の構造と特徴

COPV 骨格を用いることで安定な開設分子が得られることも見出していた。具体的には、空気中で1年以上安定な NIR 吸収・発光性ジラジカル性キノイド型分子(図2a)や,一重項ジラジカル性ジカチオン種(図2b)を安定に得ることに成功している。そこで、「炭素架橋による分子構造制御」という方法は、本課題の遂行にあたって強力な手段となると考え、この骨格をベースとした誘導体を合成し、構造一物性・安定性の相関について検証することを目的とした。

a. Quinoidal COPV derivative with diradical character and Near-IR absorption/emission



図2 開殻系 COPV 誘導体

3.研究の方法

本研究課題では、開設分子の設計指針の確立を目的として、「炭素架橋による分子構造制御」 に基づく新たな COPV 誘導体の開発とその開設分子を構築し、機能と分子構造の相関について理 論的・実験的考察を行うこととした。また、分子内の結合を介した相互作用のみならず、空間を 介した相互作用の影響を検証するためのモデル化合物の構築、熱力学的および速度論的安定化 による安定性向上効果の検証、さらには COPV 誘導体の光学的・電子的機能を活かした応用も試 みた。

4. 研究成果

新たな COPV 誘導体ならびに骨格の構築、安定性向上のための分子設計、さらには基礎研究の 成果から派生したデバイス応用の3項目に分けて、それぞれの主要な成果について述べる。

(1) COPV 誘導体ならびに骨格の構築

1-1.アリールアミン置換 COPV の合成とカチオン状態の電子非局在化効果

COPV 1-4 の両末端にアリールアミノ基を有する誘導体[DA (COPVn)]のラジカルカチオンおよびジカチオン状態における電子の非局在化効果効果についての知見を得た。[DA (COPVn)]は、パラジウム触媒を用いたアミノ化反応を用いて合成した。得られた[DA (COPVn)]のラジカルカチオ

ンおよびジカチオンを化学的に発生させた。これらのカチオン種は、脱気溶媒中では非常に安定 であり、[DA(COPVn)]のラジカルカチオンの電荷移動(CT)吸収帯の分析によって電子的カップ リングの評価を行うことができるようになった。その結果、最短の[DA(COPV1)]では3600 cm⁻¹も の大きな電子的カップリング(V)を示し、正電荷は分子内に完全に非局在化したクラス III の 混合原子価状態となることが示された。この際、COPV 部位はキノイド構造をとることもラマン 分光から示唆された(図3 a)。このような大きな電子的カップリングは、COPV の剛直平面構造 による効果的なπ共役に由来するものであり、この値は同等の長さをもつ既存分子に比べて 1.5 倍程度の大きなものであった。COPV が分子ワイヤとして有用であることを示唆する結果である。

この電子的カップリングは COPV の長さとともに減衰し、[DA(COPV4)]のカチオンでは相互作 用が弱まったクラス II の混合原子価状態となる(図3b)。この際、分子端はキノイド構造をと るが、分子中央のベンゼン環はベンゼノイド構造をとることが示唆される。このような違いは、 キノイド構造/ベンゼノイド構造、開殻構造/閉殻構造のエネルギー的なバランスで説明できる。 すなわち、ベンゼン環の数が増えるにしたがって、ベンゼノイド構造をとることによる安定化効 果が開殻構造による不安定化効果を上回るためであると考えられる。



図3 アミノ置換 COPV のモノカチオン(ラジカルカチオン)およびジカチオンの電子状態

1-2. 高精度計算を用いたキノイド型化合物の励起状態と開設分子の二量化

COPV1 および COPV2 の両末端にジシアノメチレン基を有するキノイド型化合物である QM1CN および QM2CN における、高精度計算を用いた励起状態の検証と、キノイドーベンゼノイド構造の双安定性に基づく興味深い現象を見出した (図4)。QM1CN は 578-744 nm の可視領域、QM2CN は 769-1102 nm の近赤外領域に吸収帯をもつことがこれまでの実験で観測されていた。これらの吸収帯は一つの電子遷移に基づくものと考えていたが、高精度計算を用いた再検証によって、禁制のS₀-S₁遷移と許容の S₀-S₂遷移の吸収帯の重ね合わせであることが新たに明らかとなった。また、温度可変吸収スペクトルの測定から、QM1CN の溶液を低温(140K)にすると σ -ダイマーが形成されることが観測された。これは、キノイド型構造をもつ QM1CN モノマーが二量化することで、分子内のキノジメタン部位がベンゼノイド型になり、これによってエネルギー的に安定化するためであると考えられる。一方で、QM2CN ではこのような二量化は観測されなかった。これは、QM2CN モノマーが既にベンゼノイド型を示すために、エントロピー的に不利な二量化が起こらないためであると考えられる。





1-3. ダブルデッカー型 COPV 分子の構築

上述の研究から、結合を介した分子内の電子的相互作用についての知見が集積されたため、次 に空間を介した相互作用の検証を目的として、[2.2]パラシクロファンユニットと COPV が縮環 した di (ethylene)-bridged di COPV1 (EBCOPV1) をモデル化合物として設計し、その合成を行っ た(図5)。ジブロモ誘導体のX線結晶構造解析によって、確かにシクロファンとCOPVが縮環した構造をもつことを確認した。シクロファン骨格端の素原子間の距離は2.76 Åで、[2.2]パラシクロファンとの差異は見られなかったが、エチレン架橋を有する炭素原子間の距離は、[2.2] パラシクロファンでは3.09 Åであるのに対し、3.162 Åと3.089 Åと、片方の原子間距離が 長くなり、ベンゼン環が歪んだ形となっていることが分かった。また、結合長に関しても全体的 に長くなっていることが見られ、空間を介した相互作用の存在を示唆している。中性状態の EBCOPV1 の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを希薄溶液中で測定したところ、ともに極大波 長が COPV1 に比べて長波長シフトすることから、シクロファンユニットを介した空間的相互作 用の存在についても確認した。



図5 ダブルデッカー型 COPV の構造

(2) 安定性向上のための分子設計

分子長の長い無置換 COPVn ($n \ge 3$) は光励起状態や開殻種が比較的安定であるのとは対照的 に、短い COPVn (n = 1, 2) では安定性が著しく短かいという点が問題であった。電荷の非局在 化効果の検証によって得られた知見から、不安定性の原因について次のような仮説を立てた。す なわち、短い分子では分子軌道が分子の末端まで非局在化するために、励起状態や開殻状態にお いて、架橋炭素原子上の置換基による立体保護効果のない分子端の反応性が著しく高くなって いると考えた。そこで、分子端を熱力学的および速度論的に安定化することを試み、数種類の分 子群を設計・合成し、光励起状態に関する安定性向上効果を検証した。

2-1. 熱力学的安定化に基づく新分子の開発

大きく分けて2種類の誘導体を検討した。一つ目として、分子端の数を減少するために、反応 性が高いと考えられる分子端で重合させた poly-COPV1 を検討した(図6)。COPV1 が紫色発光を 示すのに対して、poly-COPV1 は吸収・発光が大幅に長波長シフトし、緑色発光を示した。光安 定性評価のために、薄膜に対してレーザー光を照射した際の自然放出増幅(Amplified Spontaneous Emission: ASE)の発光光量の半減期と、分布帰還型(Distributed Feedback:DFB) レーザーデバイスとした際のデバイス寿命を評価した。その結果、単量体 COPV1 の薄膜を用いた ものに比べて寿命が 300 倍も向上することが明らかとなった。



図6 COPV1の熱力学的安定化

二つ目の誘導体として、COPV2 分子の末端をナフト縮環とした DBCOPV2 誘導体を検討した(図7)。縮環様式の違いにより、linear(1)、unsymmetrical(u)、bent(b)の3種類の異性体を 生じ、互いに光物性が異なることを見出した。これら3種類の希薄溶液中での紫外光照射によっ て吸収帯強度の減少率から光安定性を評価した結果、全てにおいて COPV2 と比べて光安定性が 向上することを確認した。中でも linear 体は COPV2 に比べて2倍程度の安定性を示した。



図 7 π 拡張 COPV 2 の構造と光安定性

2-2. 速度論的安定化に基づく新分子の開発

速度論的安定化の例としては、COPV1 および COPV2 分子末端に、嵩高い置換基である tert-Bu 基および 2,4,6-トリイソプロピルフェニル(Tip) 基を導入した化合物を合成し、これらを用い た検討を行った。上述の熱力学的安定化の系に比べて、これらの置換基導入による電子的な摂動 は小さいために、吸収および発光波長は母体に比べた大きな変化は認められなかった。レーザー 照射による ASE 強度の半減期から評価した光安定性については、tert-Bu 基を導入 COPV2 では、 母体 COPV2 よりも安定性が低下したものの、Tip 誘導体については安定性が 10 倍程度向上する ことを見出した。



図8 速度論的に安定化された COPVn の光安定性

(3)応用

3-1.単分子ワイヤへの応用

(1)で検証した優れた電子伝達機能を利用して、金ナノギャップ電極を用いた単一 COPV 分子の単分子デバイスへの応用を行った。両末端にチオール基を有する HS-COPV6-SH を、Si / SiO2 基板上に無電解めっき法で調製されたナノサイズ(約4 nm)のギャップを有する金電極間に導入して測定を行った(図9 a)。このデバイスは、温度9 K で観測した微分抵抗(dI/dV)特性に明確な4本のピークを示した。これは、COPV6 における HOMO-1 から LUMO+1 の 4 つの分子軌道に エネルギー的に対応するものであり、共鳴トンネルの発現を示している(図9 b)。このような 共鳴トンネル現象に由来する特性は、片方の分子端が化学吸着で電極に固定され、他端は Au 表 面に物理吸着された有機分子を用いた類似の系で、低温下にて観測された例があり、今回の HS-COPV6-SH についても同様の形で吸着されているものと考えられる。今回のデバイスは安定性が 非常に高く、空気中に室温で1.5 年以上保管した後でも同様の特性を再現性良く示す。

さらに、300 K に昇温すると、HOMO と LUMO に対応する 2 番目と 3 番目のピークに熱的な広が りや熱振動によるノイズの増加が見られるものの、共鳴トンネル特性が維持されることを見出 した(図 9 c)。常温付近での有機小分子系での観測は、我々の知る限り初めての例であり、これ も COPV 骨格の剛直性に起因していると考えられる。常温で駆動する有機単分子デバイスの実現 に向けた大きな一歩となるものである。次の挑戦としては、室温でのトランジスタ動作(ゲート 変調)と熱によるノイズ抑制が挙げられ、デバイス・分子設計の両方から取り組んでいる。



図9 COPV の単分子ワイヤへの応用

<引用文献>

- ① M. Abe "Diradicals", *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011.
- ② T. Kubo, "Recent Progress in Quinoidal Singlet Biradical Molecules" Chem. Lett. 2015, 44, 111.
- ③ H. Tsuji, J. Michl, K. Tamao "Recent Experimental and Theoretical Aspects of the Conformational Dependence of UV Absorption of Short Chain Peralkylated Oligosilanes", J. Organomet. Chem. 2003, 685, 9.

5.主な発表論文等

1.著者名 K. Iwai, H. Yamagishi, C. Herzberger, Y. Sato, H. Tsuji, K. Albrecht, K. Yamamoto, F. Sasaki, H. Sato, A. Asaithambi, A. Lorke, Y. Yamamoto	4.巻 -
2.論文標題 Single-crystalline Optical Microcavities from Luminescent Dendrimers	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6 . 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202000712	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1.著者名 V. Bonal, M. Morales–Vidal, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, N. Lin, S. Watanabe, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Diaz–Garcia	4.登
2 . 論文標題 Kinetically Protected Carbon-bridged Oligo(p-phenylenevinylene) Derivatives for Blue Color Amplified Spontaneous Emission	5 .発行年 2020年
3.雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6 . 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200042	査読の有無 有
オープンマクセフ	国際卅茎
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国际共有 該当する
1.著者名 H. Tsuji, E. Nakamura	4 . 巻 52
2.論文標題 Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: A de novo Designed Flat, Rigid, and Stable pi- Conjugated System	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 Acc. Chem. Res.	6 . 最初と最後の頁 2939-2949
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.9b00369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 S. Watanabe, K. Yamanishi, H. Tsuji	4.巻 3
2.論文標題 Conformational Control and Photophysical Properties of Methylene-Tethered Bis[(naphthalene-2- yl)vinyl]benzenes	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 ChemPhotoChem	6.最初と最後の頁 605-608
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201900145	査読の有無 有
オープンアクセス	ᆿᅄᄮᅕ

〔雑誌論文〕 計13件(うち査読付論文 13件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 2件)

1.著者名	4.巻
Hayato Tsuji, Anna Ichimura, Mizuki Kudo, Junpei Sukegawa, Eiichi Nakamura	14
2 . 論文標題	5.発行年
Carbon bridged Oligo(phenylenevinylene)s as Light harvesting Antenna for Porphyrins	2019年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Chemistry – An Asian Journal	1672-1675
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/asia.201801715	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	
1 . 著者名	4.巻
O. Chun, K. Hashimoto, H. Tsuji, E. Nakamura, Y. Majima	3
2.論文標題 Coherent Resonant Electron Tunneling at 9 and 300 K through a 4.5 nm Long, Rigid, Planar Organic Molecular Wire	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Omega	5125-5130
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acsomega.8b00559	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	
1.著者名 D. Okada, S. Azzini, H. Nishioka, A. Ichimura, H. Tsuji, E. Nakamura, F. Sasaki, C. Genet, T. W. Ebbesen, Y. Yamamoto 2.論文標題	4.巻 18 5.発行年
-Electronic Co-crystal Microcavities with Selective Vibronic-Mode Light Amplification: Toward Foerster Resonance Energy Transfer Lasing 3.雑誌名 Nano Lett.	2018年 6.最初と最後の頁 4396-4402
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.nanolett.8b01442	有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1.著者名 M. Morales-Vidal, J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, H. Nishioka, H. Tsuji, E. Nakamura, G. L. Whitworth, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel and M. A. Diaz-Garcia	4.巻 6
2.論文標題 Carbon-bridged p-phenylenevinylene polymer for high-performance solution-processed distributed feedback lasers	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Adv. Opt. Mater.	1800069
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/adom.201800069	査読の有無 有
オーブンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	該当する

1. 著者名	4.巻
Hiroki Nishioka, Hayato Tsuji, Eiichi Nakamura	51
2.論文標題 Homo- and Copolymers Based on Carbon-Bridged Oligo(p-phenylenevinylene)s for Efficient Fluorescence over the Entire Visible Region	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名 Macromolecules	6 . 最初と最後の頁 2961-2968
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b00102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 J.A.Quintana, J.M.Villalvilla, M.Morales-Vidal, P.G.Boj, X.Zhu, N.Ruangsupapichat, H. Tsuji, E.Nakamura, M.A.Diaz-Garcia	4.巻 5
2 . 論文標題 An Efficient and Color-tunable Solution-processed Organic Thin Film Laser with a Polymeric Top- layer Resonator	5 . 発行年 2017年
3.雑誌名 Adv. Opt. Mater.	6.最初と最後の頁 1700238
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.201700238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1 . 著者名 R. C. Gonzalez–Cano, S. di Motta, X. Zhu, J. T. Lopez Navarrete, H. Tsuji, E. Nakamura, F. Negri, J. Casado	4.巻 121
2 . 論文標題 Carbon-Bridged Phenylene-Vinylenes: On the Common Diradicaloid Origin of Their Photonic and Chemical Properties	5 . 発行年 2017年
3.雑誌名 J. Phys. Chem. C	6.最初と最後の頁 23141-23148
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b08011	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1.著者名 Paula Mayorga Burrezo, Nai-Ti Lin, Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, Eva M. Calzado, Pedro G. Boj, Maria A. Diaz Garcia, Carlos Franco, Concepcim Rovira, Jaume Veciana, Michael Moos, Christoph Lambert, Juan T. Lopez Navarrete, Hayato Tsuji, Eiichi Nakamura, Juan Casado	4.巻 56
2 . 論文標題 Bis(aminoaryl) Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s Expand the Limits of Electronic Couplings	5 . 発行年 2017年
3.雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6.最初と最後の頁 2898-2902
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/anie.201610921	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1.著者名 Qifan Yan, Yunlong Guo, Anna Ichimura, Hayato Tsuji, Eiichi Nakamura	4.巻 138		
2.論文標題 Three-Dimensionally Homoconjugated Carbon-Bridged Oligophenylenevinylene for Perovskite Solar Cells	5 .発行年 2016年		
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6.最初と最後の頁 10897-10904		
79年10月又の1007(デジタルオフジェクト詞がリナ) 10.1021/jacs.6b04002	直読の有無有		
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -		
〔学会発表〕 計26件(うち招待講演 6件 / うち国際学会 9件) ┃ 1.発表者名 H.Tsuj i			
2.発表標題 Highly luminescent and stable hydrocarbon molecules featured by intramolecular carbon-bridging structure in oligo(phenylenevinylene)			
3.学会等名 Japanese-German Workshop "Aquatic Materials Made to Order"(招待講演)(国際学会)			
4 . 発表年 2020年			
1.発表者名 辻 勇人			
2.発表標題 炭素架橋オリゴフェニレンビニレンを用いた有機レーザー			
3 . 学会等名 光化学討論会(招待講演)			
4 . 発表年 2019年			
1.発表者名 H. Tsuji			
2.発表標題 Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s (COPVn) with High Photoluminescence Efficiency and their Application to Organic Laser			
3.学会等名 -EJ2019(招待講演)(国際学会)			
4.発表年			

辻 勇人

2.発表標題

炭素架橋オリゴフェニレンビニレンと有機レーザーへの応用

3.学会等名 第11回有機「ものつくり」研究会

4 . 発表年 2019年

1.発表者名

Shoya Watanabe, Hayato Tsuji

2.発表標題

Synthesis and Photophysical Properties of Dibenzo-fused Carbon-Bridged Oligo(p-Phenylenevinylene)s

3 . 学会等名

18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds(国際学会)

4 . 発表年 2019年

1.発表者名 蔀朗弘、佐藤雄治、辻勇人

2.発表標題

ダブルデッカー型炭素架橋フェニレンビニレンの合成および物性

3.学会等名

第30回基礎有機化学討論会

4.発表年 2019年

1.発表者名 渡邊尚也、辻勇人

2.発表標題

炭素架橋を用いたビス[(ナフタレン-2-イル)ビニル]ベンゼン(BNVB)の立体配座制御

3 . 学会等名

第9回CSJ化学フェスタ2019

4 . 発表年 2019年

1.発表者名 蔀朗弘、佐藤雄治、辻勇人

2.発表標題

ダブルデッカー型炭素架橋フェニレンビニレン二量体の合成および物性

3.学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019

4 . 発表年 2019年

1.発表者名 渡邊尚也、辻勇人

2.発表標題

ジベンゾ縮環した炭素架橋オリゴフェニレンビニレンの合成およびその高い光安定性

3.学会等名 第29回日本MRS年次大会

4 . 発表年

2019年

1.発表者名 渡邊尚也・辻 勇人

2.発表標題

ジベンゾ縮環した炭素架橋オリゴフェニレンビニレンの合成および光物性

3.学会等名

日本化学会第99春季年会

4.発表年 2019年

1.発表者名 大勝 賢樹・辻勇人・真島 豊

2.発表標題

一般的な 共役分子を用いた分子トランジスタ

3 . 学会等名

第66回応用物理学会春季学術講演会 4.発表年

2019年

入江 力也・Chun Ouyang・居藤 悠馬・橋本 康平・辻 勇人・中村 栄一・真島 豊

2.発表標題

炭素架橋オリゴフェニレンビニレン6(COPV6)単分子共鳴トンネルトランジスタ

3.学会等名
 第66回応用物理学会春季学術講演会

4.発表年 2019年

1.発表者名

Hayato Tsuji

2.発表標題

Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s: "Frozen" Molecules at Ambient Temperature

3 . 学会等名

ICPAC Langkawi2018(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2018年

1.発表者名

Hayato Tsuji, Ouyang Chun, Kohei Hashimoto, Eiichi Nakamura, Yutaka Majima

2.発表標題

Long-range Coherent Resonant Tunneling through Rigid Planar Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)

3 . 学会等名

IKCOC 14(国際学会)

4.発表年 2018年

1.発表者名

辻 勇人

2.発表標題

反応開発を起点とする含軽元素 共役系 光・電子機能性物質の創製

3 . 学会等名

日本化学会新領域研究G 「有機合成化学を起点とするものづくり戦略」最終研究成果発表シンポジウム

4 . 発表年 2018年

Shoya Watanabe, Yuji Sato, Hayato Tsuji

2 . 発表標題

Some Carbon-Bridged Oligo(p-Phenylenevinylene) Derivatives

3 . 学会等名

7th International Symposium on -System Figuration(国際学会)

4.発表年 2018年

1.発表者名

西垣 佑亮・松井 啓史・高椋 章太・岸亮平・辻 勇人・中野 雅由

2.発表標題

炭素架橋オリゴパラフェニレンビニレン類縁体の三次非線形光学物性についての理論研究

3.学会等名

第20回理論化学討論会

4 . 発表年 2017年

1.発表者名

Hayato Tsuji

2 . 発表標題

New reactions for constructing unique molecular structures: rigid planar phenylenevinylenes and sterically congested hydrocarbons

3 . 学会等名

-System Figuration German–Japanese Workshop Heidelberg(招待講演)(国際学会)

4 . 発表年

2017年

1.発表者名 辻 勇人

2.発表標題

反応開発に立脚したものづくりの新展開

3.学会等名

日本化学会第97春季年会

4 . 発表年

<u>201</u>7年

Hayato Tsuji

2.発表標題

Synthesis, Properties, and Applications of Rigid Planar Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s

3 . 学会等名

2017 Exchange Symposium for Kanagawa University-National Taiwan University(招待講演)(国際学会)

4.発表年

2017年

1.発表者名 西垣佑亮・松井啓史・辻勇人・中野雅由

2.発表標題

Theoretical study on third-order nonlinear optical property of carbon-bridged oligo para-phenylenevinylene(COPV)

3 . 学会等名

福井謙一記念研究センターシンポジウム

4.発表年 2017年

1.発表者名

西垣佑亮・松井啓史・辻勇人・中野雅由

2.発表標題

炭素架橋オリゴパラフェニレンビニレン(COPV)の開殻性と三次非線形光学物性の理論研究

3.学会等名

日本化学会第97春年会

4.発表年 2017年

1.発表者名

居藤 悠馬, Chun Ouyang, 辻 勇人 , 真島 豊

2.発表標題

炭素架橋オリゴフェニレンビニレン単分子ワイヤトランジスタ

3 . 学会等名

第64回応用物理学会春季学術講演会

4 . 発表年 2017年

辻 勇人

2 . 発表標題

剛直平面 共役系を持つ炭素架橋フェニレンビニレンの物性と応用

3 . 学会等名

第26回MRSJ年次大会

4.発表年 2016年

1.発表者名
 岡田大地・西岡拓紀・佐々木史雄・辻勇人・中村栄一・山本洋平

2 . 発表標題

炭素架橋フェニレンビニレンによる自己組織化マイクロ共振器

3 . 学会等名

第77回応用物理学会秋期学術講演会

4.発表年 2016年

1.発表者名

Chun Ouyang, Yousoo Kim, Kohei Hashimoto, Hayato Tsuji, Eiichi Nakamura, Naoto Umezawa, and Yutaka Majima

2.発表標題

Electron Transport Mechanisms for a Rigid Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s between Electroless Au-plated Nanogap Electrodes

3 . 学会等名

KJF-ICOMEP2016(国際学会)

4.発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

H P : https://www.sci.kanagawa-u.ac.jp/chem/tsuji/ プレスリリース「光を集めるアンテナをもつ有機マイクロ結晶レーザーを開発」 https://www.kanagawa-u.ac.jp/att/20158_00.pdf プレスリリース「2つの準位から同時にレーザー発振する有機結晶を開発」 https://www.kanagawa-u.ac.jp/pressrelease/details_16981.html プレスリリース「分子ワイヤの長距離共鳴トンネル現象を室温で確認~分子共鳴トンネルト」ランジスタの実現に期待~ https://www.kanagawa-u.ac.jp/pressrelease/details_16799.html

6	研究組織		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考