

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550006

研究課題名(和文) P型フォトクロミック反応を利用した蛍光モジュレーション分子アセンブリの理論設計

研究課題名(英文) Theoretical Design of Fluorescence Modulation Molecular Assemblies Using P-type of Photochromic Reaction

研究代表者

天辰 禎晃 (AMATATSU, YOSHIAKI)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90241653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円、(間接経費) 1,320,000円

研究成果の概要(和文)：分子アセンブリは複数の要素を統合した機能性分子であり、本研究課題のテーマである蛍光モジュレーション機能を有する光スイッチやそれとの連結が可能な分子回転モーターはその典型的な例である。本研究課題では、高精度の非経験的分子軌道計算により、次の2点の理論的考察を行った。その一つは、光スイッチとしての実験的報告が多いジアリールエテン類の光化学的過程に関するものであり、閉環体と開環体の量子収率の偏性や2光子励起による直接的な円錐交差領域への到達などに対する合理的解釈を与えた。もう一つは、エチレノイド系分子の光異性化反応を利用した光駆動型分子回転モーターに関するもので、新たな設計指針の提案を行った。

研究成果の概要(英文)：Molecular assemblies are of great interest in nanotechnology. As important topics, we examined two types of molecular assemblies by means of reliable levels of ab initio molecular orbital calculations. One topic is concerning the photochemical behaviors of diarylethenes which are attracted by photofunctions such as photoswitch, fluorescence modulation device. In the present study, we gave a reasonable interpretation on the quantum yield between the open and ring forms. Also we obtained an implication that electronically excited diarylethene by two-photon process goes to the conical intersection region directly. The other is concerning the light-driven molecular rotary motor of ethylenoids. Thereby, we proposed a new guiding principle in designing a more effective molecular rotary motor from a computational viewpoint.

研究分野：理論化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子設計 電子励起状態 フォトクロミック反応 非経験的分子軌道法 分子アセンブリ 蛍光モジュレーション 分子回転モーター

1. 研究開始当初の背景

分子アセンブリは複数の要素を統合した機能性分子であり、本研究課題のテーマの一つである蛍光モジュレーション機能を有する光スイッチはその一例である。また、複数の機能性分子を適切に組み合わせることにより、いわば機械としての役割を果たす分子系を分子マシナリーと呼ぶ。その代表的な例として分子自動車が挙げられ、本研究課題のもう一つのテーマでもあるエチレノイド系分子のシス-トランス光異性化反応を利用した分子回転モーターは、ジフェニルアセチレン系分子などを回転運動の伝達のための車軸、さらにフラーレンなどを車輪に見立て、これと組み合わせることにより金属表面などを移動する“自動車”としての機能が期待されるものである。特に2000年以降、分子マシナリーや分子アセンブリ、さらにその構成要素たる分子素子の開発および改善は、ナノテクノロジー分野における中心テーマの一つのようになっており、今後益々重要なテーマになると考えられる。そして、この分野の発展にとって重要な役割を担っているのが計算化学である。これは、巨大かつ複雑な分子系から発現する機能の合理的解釈において理論的アプローチが必要なだけでなく、複雑な分子系から新たな機能を創出する、いわば分子設計における重要な手段であることを意味する。この理論計算における学問的な評価は、“複雑系のマルチスケールモデルの発展”への貢献により Karplus, Levitt, Warshelらに対し2013年度のノーベル化学賞が授与されたことから容易に想像される。

2. 研究の目的

本研究課題では、分子アセンブリまたは分子マシナリーにおける重要な構成要素となっているエチレノイド系分子の光異性化反応を利用した光駆動型分子回転モーターおよびジアリールエテン類の光閉環・開環反応を利用した光記録または光スイッチを対象とした理論計算を行い、これらの分子素子に対する機能発現のメカニズムを検討する。前者のテーマに関しては、従来型の分子回転モーターの設計指針における最大の問題点である熱的M-P変換過程の反応障壁を大幅に低下させ、スムーズな回転運動を可能とするような新たな設計指針を提案することを目的とする。一方、後者のテーマに関しては、既に数多く存在するジアリールエテン類に関する実験的知見に対する合理的な解釈を与えることを目的とする。これにより新規な機能性ジアリールエテン類の設計における指針を与える。

3. 研究の方法

本研究では、CASSCF や MRMP2 法などの定量

的議論が可能な非経験的分子軌道計算により、ジアリールエテン類で実験的に既知の事柄についての解釈、および旧来とは異なる分子設計指針に基づいて光駆動分子回転モーターの提案を行う。いずれの場合も、その光化学的過程を論ずるに必須の円錐交差(CIX)の計算が主要課題となる。次に、CIX とそれ以外の重要配座との関連性を論ずるため、それらを結ぶ反応座標やその近傍でのポテンシャル面の計算を行う。

なお、本テーマにおいて対象とする分子は10 π 電子をはるかに超える π 電子系(ただし、フェニル基の部分は除く)であるため、小さな分子の電子励起状態の理論的研究においてほぼ定量的な議論が可能なCASSCFやMRMP2計算をそのまま適用することはできない。そこで、まず対象とする光化学的過程に寄与しうる配座に対してCI計算を行うことにより、励起状態の大域的ポテンシャル面を表現するために必要な分子軌道の選別をし、CAS空間の縮減をする。これによりCASSCFやMRMP2計算を現実的な規模、つまり、CAS空間を10電子10軌道程度にまで縮減する。また、対象分子が大きくなるため、適宜、基底関数の縮減も合わせて行う。

4. 研究成果

以下4つの研究成果を得た。

4-1. ジアリールエテン類の光化学過程

ジアリールエテン類のプロトタイプであるシス-1,2-ジ(2-メチル-3-チエニル)エテンについて、開環体、閉環体の S_0 および S_1 の安定構造、さらにCIXを求めた。その結果、 S_1 の開環体、閉環体のいずれの安定構造も電子励起による π 結合共役の交替が起きるが、 S_0 の安定構造と同様、 C_2 対称性を有している。また、開環体、閉環体の S_1 における安定構造を直接つなぐ遷移状態(TS)も求めた。さらに、CIXに関しては C_2 対称性から大きく歪んだ C_1 対称性しか有していないこと、また、開環体の S_1 における安定構造と直接的につながっていることが分かった。これは、従来、この光化学反応がWoodward-Hofmann則による C_2 対称性保持による同旋的過程であるという説明に変更が必要であることを示唆する。すなわち、開環体からの光化学的過程に関しては S_1 励起後、結合共役の交替により安定化が起き、その後対称性の消失を伴うエネルギー的不安定化によりCIXへ至る。一方、閉環体からの光化学的過程に関しては、 C_2 対称性を保持したまま S_1 の安定化が起きる。その後、余剰エネルギーを使ってTSを超えることにより S_1 における開環体領域に至り、最終的にCIXに到達するというものである。したがって、閉環体は S_1 の安定構造近傍でトラップされ、蛍光による緩和がより起こりやすくなる。しかし、CIXからの緩和は閉環体と開環体でほぼ同じ割

合で起きる。このため、量子収率の偏性が起きると説明できる。また、ジアリールエテン類は2光子吸収により S_5 へ到達するが、そこから直接的に開環過程に対するCIX領域に至ることが分かった。

4-2. フルギド類の光化学過程

フルギド類はジアリールエテン類同様、光スイッチなどとして期待される光機能性分子の一群である。本光化学過程の特徴として閉環体は S_1 からの蛍光を発するが、開環体はほぼ無蛍光であるということが実験的に知られている。本テーマにおいては、この実験的知見を S_1 のポテンシャル面の特徴と関連付けて説明した。

4-3. 低周波フェニル擦り振動を利用した光駆動型分子回転モーターの理論設計

分子回転モーターの従来の設計指針である剛性なかさ高い置換基を、かさ高いがフェニル擦り振動が可能な柔らかな置換基に替えて、回転子とした。その結果、従来の設計指針に基づく分子回転モーターの最大の短所であった熱的M-P変換過程の反応障壁を大幅に低下させることができた(注:旧来の設計指針では10数kcal/molであった反応障壁が10分の1程度になった)。しかし、反応障壁の著しい低下がM-P変換後のM-P間の熱的平衡を生じてしまうため、M異性体からの励起による逆回転を制御できないという副次的な問題が生じることとなった。そこで、フェニル擦り振動をメチレン鎖架橋で制御することにより、M異性体をCIXでの緩和後の単なる通過点とすることが可能であることを示した。これは、旧来型の設計指針に基づく回転過程がP異性体→M'異性体の光変換過程とそれに続くM'異性体→P'異性体の熱的過程という2段階過程によるものとは異なり、P異性体→P'異性体の直接的な光化学的変換過程に簡略化されたことを意味し、この分子系においてスムーズな回転が可能となった。

4-4. エチレノイド系分子のCIX領域のポテンシャル面の特徴に関する理論的考察

エチレノイド系の分子回転モーターに関してその回転過程の詳細な知見を得るためにCIX領域におけるポテンシャル面の計算を行った。フルオレン系エチレノイドの回転モーターにおいては、電子励起後、回転子部分がフルオレン固定子に対してほぼ垂直的に擦りれた S_1 において局所的に安定な配座領域に到達する。次に、フルオレン固定子の部分がエチレン結合の回転軸に対して縦揺れ振動を起こすことによりCIXへ至るが、その方向に依存してCIXにおける緩和後の回転方向が決定されることが分かった(注:筆者の定義では、負方向の縦揺れ振動の場合、正方向回転、正方向の縦揺れ振動の場合、逆方向回転となる)。ただし、逆方向回転が起きて

出発分子に戻ったとしても、再び電子励起によりエチレン結合がほぼ垂直的に擦りれた領域に達し、同様なことが繰り返される。したがって、何回かの逆回転は起こり得るものの、最終的には正方向回転にしか起こらない分子系である。

そこで、このCIX領域におけるポテンシャル面の特徴が回転モーターとして機能し得る分子特有のものであるかを確認するため、回転モーターとしては機能しないフルオレン系エチレノイドについて検討を行ったところ、同様なCIX領域の特徴を得ることができた。

さらに、この回転の方向に関する特徴はエチレノイド系分子の基本であるエチレンやスチレンなどにもみられることが分かった(注:フルオレン系エチレノイドとは異なり、電子励起後最初に到達する垂直的に擦りれた配座領域は局所的な安定配座ではなく、saddle pointに当たる)。

なお、本研究成果の詳細は、下記の論文発表以外に、小冊子をして取りまとめた。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計4件:いずれも査読有)

1. Yoshiaki Amatatsu, Theoretical Study of Topographical Features around the Conical Intersections of 9-(2-Cyclopenten-1-ylidene)-9H-fluorene, *J. Phys. Chem. A*, 117巻、2013年、12529-12539頁
2. Yoshiaki Amatatsu, Theoretical Study of Topographical Features around the Conical Intersections of Fluorene-Based Light-Driven Molecular Rotary Motor, *J. Phys. Chem. A*, 117巻、2013年、3689-3696頁
3. Yoshiaki Amatatsu, Theoretical Design of a Fluorene-Based Light-Driven Molecular Rotary Motor with Constant Rotation, *J. Phys. Chem. A*, 116巻、2012年、10182-10193頁.
4. Yoshiaki Amatatsu, Theoretical Design of a Light-Driven Molecular Rotary Motor with Low Energy Helical Inversion: 9-(5-Methyl-2-phenyl-2-cyclopenten-1-ylidene)-9H-fluorene, *J. Phys. Chem. A*, 115巻、2011年、13611-13618頁.

〔学会発表〕(計1件)

物理化学コロキウム(依頼講演:H24 化学系
学協会東北大会)天辰禎晃、電子共役系の
電子励起状態における特質を利用した分子
デバイスおよび分子マシナリーに関する研
究の現状、秋田大学、H24.9.15

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

天辰 禎晃 (AMATATSU, Yoshiaki)

秋田大学大学院工学資源学研究科・准教授

研究者番号: 90241653