

平成 30 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03794

研究課題名(和文) 高効率・低減衰な電子トンネリングを示す 共役分子ワイヤの合理的設計と合成

研究課題名(英文) Rational design and synthesis of pi-conjugated wire which shows high efficiency and low attenuation of electron tunneling

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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：ラジカル間交換相互作用の理論計算により、3-チエニルエテンでは約400倍の光スイッチングが起こることが分かり、この値はS,S-ジオキソド誘導体や2-チエニルエテンに比べて大きいことが分かった。ジアリールエテンの光スイッチングに伴うスピン間交換相互作用(J)と一次の超分極率()の変化についてDFT計算を用いて検討し、Jと の光スイッチングの基本動作原理を明らかにした。[5]ヘリセンのS1-S0遷移は対称禁制のため蛍光量子収率は4%と低いが、適切な位置に置換基を導入することにより、遷移を対称許容に変化させ、蛍光量子収率を23%に向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Theoretical calculations of exchange interactions between radicals show that ca. 400-fold photoswitching occurs with 3-thienylethene, which was found to be greater than that of S,S-dioxide derivatives and 2-thienylethene. We investigated the change of spin exchange interaction (J) and first hyperpolarizability () accompanying optical switching of diarylethene using DFT calculation and clarified the basic operation principle of photoswitching of J and . Since the S1-S0 transition of [5]helicene is symmetry forbidden, the fluorescence quantum yield is as low as 4%, but by introducing substituents at appropriate positions, the transition became symmetry allowed and the fluorescence quantum yield has been successfully improved to 23%.

研究分野：物理有機化学

キーワード：分子コンダクタンス 電子トンネリング 分子ワイヤ 交換相互作用 共役系

1. 研究開始当初の背景

π 共役有機分子は非局在の π 電子を有しており、多彩な物性をもたらす源泉となっている。一次元の箱の自由電子モデルで表現されるように、 π 共役が長くなり非局在の程度が大きくなれば、量子化されたエネルギー準位の間隔は狭くなり、HOMO-LUMO ギャップが小さくなり、容易な酸化還元反応や可視光応答をもたらすようになる。このことにより、 π 共役有機分子は、導電性高分子や有機 EL 素子などの機能材料に応用されている。

一方で、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、分子一つ一つの物性を測定したり反応を観測したりする分子スケールナノサイエンスと呼ばれる分野が急速に発展している。

本研究では分子スケールナノサイエンスの分野から π 共役有機分子の非局在化した π 電子を俯瞰し、 π 共役電子を介した情報伝達に着目する。非局在化した π 電子を有する有機ワイヤ分子の片方の端からもう片方の端へ、電子の電荷やスピンの情報を低減衰・高効率に伝えるための合理的分子設計の指針を確立することを着想した。

2. 研究の目的

π 共役系の分子ワイヤを流れるトンネル電流、つまり分子コンダクタンス G は、距離に対して指数関数的に $G = G_0 \exp(-\beta l)$ に従って減衰することが知られており、その減衰定数 β の値は π 共役系の中の電子の動きやすさの尺度として用いることができる。小さい β 値を持つものが距離に対する減衰が小さく、情報伝達に適していると言える。ここで、交換相互作用も分子コンダクタンスも電子のトンネリングがその起源であることを考えると、交換相互作用の β 値とコンダクタンスの β 値は同じ値をとると考えられる。

様々な π 共役系に対する分子構造と減衰定数 β の値の相関を明らかにすることで、高効率な情報伝達のための分子ワイヤの設計指針を得ることを目指し、多方面からこの問題にアプローチすることを目的とした。

3. 研究の方法

これまでの実験、理論両方のアプローチにより、交換相互作用の減衰定数 β の値はラジカルの種類にはよらず、各種実験で求められた値と良い一致を示すことが明らかとなっている。得られた知見の中の重要なものの一つが、芳香族ワイヤよりもオレフィンワイヤの方が減衰が小さいという事実である。

キノイド構造は、代表的なオレフィン構造であるが、分子長が長くなると、失う芳香族安定化エネルギーが大きくなり分子全体が不安定化するために、実験的にはもちろんのこと、理論的にも取り扱うことが難しいものであった。我々は、チオフェン-*S,S*-ジオキシ

ドとアリルニトロニトロキシド(allylNN)を用いることにより、初めてキノイド構造の β 値を計算により求めることに成功し、対応する芳香族ワイヤに比べて小さいことを示すことに成功した(図1)。

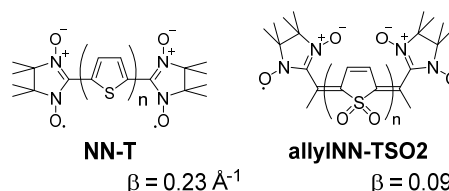


図1 allylNN を用いたキノイド構造における交換相互作用の減衰定数 β 値の計算

どのような共役系が小さい β を持つのか調べ、 β の小さい分子ワイヤを作るための一般的設計指針を確立することを目標にする。現在、ポルフィリンテープなど β の小さい共役系は報告があるものの一般的な設計指針はあるとは言えない。また、カーボンナノチューブは長さを制御した分子の合成が盛んに研究され始めているが、分子ワイヤとしての評価は進んでいるとは言えない。新しい設計指針に基づく共役系分子を合成し、その評価を行う。

グラフェンやカーボンナノチューブのように横方向に広がった分子ワイヤについても、実験、理論の両面からの検討を行う。allylNN を用いると、二重結合でワイヤに結合できるために、多環芳香族のような複雑な共鳴構造をとるような分子に対応できると考えられる

4. 研究成果

(1) ジアリールエテンの光異性化による交換相互作用変化

理論計算により、ジアリールエテンの光異性化における交換相互作用の変化を減衰定数 β の変化で説明することに成功した。まず初めに、3-チエニルエテン、2-チエニルエテンとその硫黄原子を酸化した誘導体の計4種類のジアリールエテンについて両端にニトロニトロキシドを付けた分子の交換相互作用を計算し、光異性化前後での変化について調べた。その結果、3-チエニルエテンでは約400倍のスイッチングが起こることが分かり、この値は、硫黄原子上を酸化しチオフェン-*S,S*-ジオキシドにした誘導体や、チオフェン環とエテン部位の結合位置を変えた2-チエニルエテンに比べて著しく大きい値であった。次に4種類のジアリールエテンについてオリゴマーを作成し、分子長の変化に対する交換相互作用の指数減衰の減衰定数 β を求めた(図2)。閉環体のオリゴマーはキノイド構造を取り、 0.09 \AA^{-1} と非常に小さい β の値を持つことを明らかにした。この際に allylNN を用いて計算を行った。他のジアリールエテンでは β の値は大きく、交換相互作用のスイッチングを β 値のスイッチング

としてとらえなおすことができた。オレフィンワイヤの方が芳香族ワイヤよりも減衰が小さいことは、これまでも我々が計算で示してきたことであるが、スイッチング効率の評価においても同様の手法が有効であることを示すことができた。また、本研究により、3-チエニルエテンが他の分子に比べて高いON/OFF比を持つことが明らかとなり、スイッチング分子としての有用性が示された。

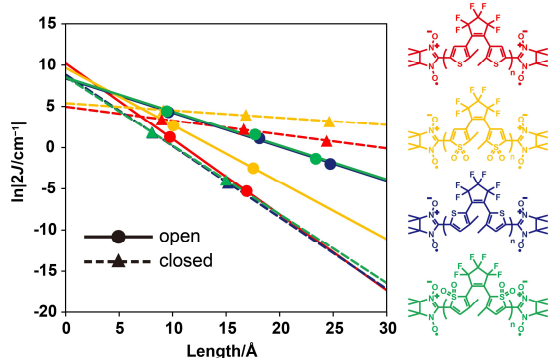


図2 ジアリアルエテンの光異性化に伴う減衰定数のスイッチング

(2)ジアリアルエテンの光異性化によるスピン間交換相互作用と一次の超分極率変化の対比

ジアリアルエテンの光スイッチングに伴うスピン間交換相互作用(J)と一次の超分極率(β)の変化について DFT 計算を用いて検討した。5,5'-diphenyl-di(3-thienyl)ethene (1)、5,5'-diphenyl-di(2-thienyl)ethene (2)、2,5-diphenyl-di(3-thienyl)ethene (3)について検討を行った結果、分子2のスイッチング方向は、分子1の反対であることが分かった。分子3のスイッチング方向は、 J の変化に関しては分子1と反対であったが、 β の変化に関しては同じであった(図3)。すべての分子において、 β の変化割合は J の変化割合より小さかった。また、チオフェン部分を酸化して S,S -ジオキッドにした場合も、上記の結果には大きな違いは見られなかった。本研究により、 J と β の光スイッチングの基本動作原理を明らかにすることができた。

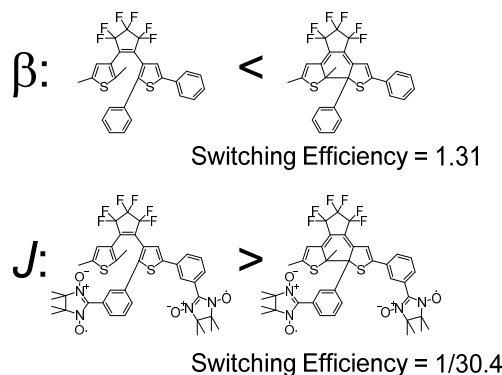


図3 ジアリアルエテンの光異性化に伴う減衰定数のスイッチング

(3)高発光[5]ヘリセンの設計と合成

[5]ヘリセンのHOMOとLUMOは、それぞれ2つの擬縮退した軌道からなり、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移は2つの対称禁制の遷移の重ね合わせで記述され、蛍光量子収率は4%と低い。対称禁制に起因して、計算される振動子強度は $f = 0.002$ と小さく、蛍光寿命と蛍光量子収率から求められる発光速度定数は $k_f = 0.002 \text{ ns}^{-1}$ と小さい。本研究では、分子軌道のエネルギー準位を制御する目的で、[5]ヘリセンに対して、2,13位にメトキシ基、5,10位にジシアノビニル基を導入した化合物を設計し、合成した(図4)。この化合物では、軌道の縮退が解消され、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移は対称許容となり、蛍光量子収率は23%と大きくなった。計算された振動子強度は、 $f = 0.550$ 、蛍光寿命と蛍光量子収率から求められた発光速度定数は $k_f = 0.15 \text{ ns}^{-1}$ と大幅に増加した。一方で無輻射失活速度定数は増加しており、蛍光量子収率の抑制に寄与していた。以上、適切な置換基導入により、[5]ヘリセンの蛍光量子収率を23%まで大きく増加させることに成功した。

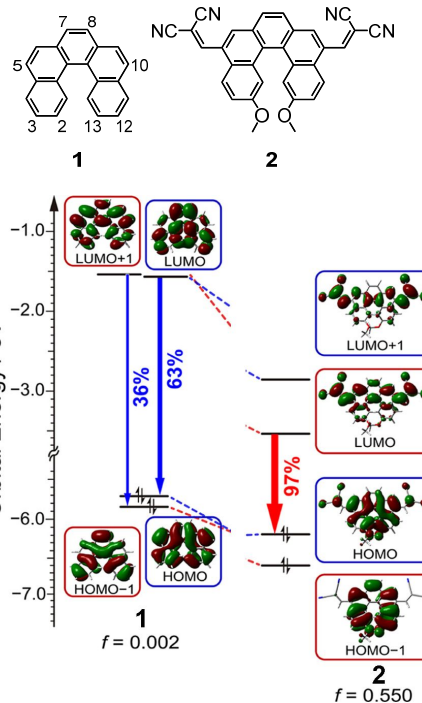


図4 高発光[5]ヘリセンの設計

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3件)

1. 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

2. 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

3. 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

〔学会発表〕(計 14 件)

1. 久保拓夢・廣瀬崇至・松田建児

「大きな旋光強度を持つ電子遷移の制御による優れた円偏光発光特性を持つヘリセンの設計と合成」日本化学会第 98 春季年会、日本大学船橋キャンパス、2018 年 3 月

2. Kenji Matsuda

"Decay Constant of Exchange Interaction between Organic Radicals Bridged by π -Conjugated Molecular Wires" The 8th Conference on Nitroxides (SPIN-2017), Padova, Italy, September 2017 (invited)

3. 久保拓夢・廣瀬崇至・松田建児

「分子軌道準位の制御に基づく高発光性ヘリセン誘導体の設計とキラル発光特性の評価」第 28 回基礎有機化学討論会、九州大学伊都キャンパス、2017 年 9 月

4. Hiromu Kubo, Takashi Hirose, Kenji Matsuda

"Strategic improvement of the emission properties by controlling the symmetry and energy levels of their molecular orbitals" The 28th International Conference on Photochemistry (ICP 2017), Strasbourg, France, July 2017.

5. 久保拓夢・廣瀬崇至・松田建児

「高発光性[5]ヘリセン誘導体の設計と合成：置換基導入による分子軌道準位の制御」日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2017 年 3 月

6. 溝川翼・東口顕土・松田建児

「ピラジカル間の交換相互作用による芳香族ユニットの伝導特性の評価」日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2017 年 3 月

7. 久保拓夢・廣瀬崇至・松田建児

「分子軌道準位の制御に基づく高発光性[5]ヘリセン誘導体の設計と合成」第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、タワーホール船堀、2016 年 11 月

8. 東口顕土・四宮正堯・湯元孝治・溝川翼・松田建児

「ピラジカル間の交換相互作用による分子ワイヤの減衰定数の評価」第 27 回基礎有機化学討論会、広島国際会議場、2016 年 9 月

9. 西澤尚平・Arnaud Fihey・Denis Jaquemin・長谷川淳也・松田建児

「ジアリールエテンの交換相互作用および超分極率のスイッチング効率の構造依存性の計算化学的評価」日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、2016 年 3 月

10. 久保拓夢・廣瀬崇至・松田建児

「置換基導入による分子軌道準位の制御に基づく、強発光性[5]ヘリセン誘導体の設計と合成」日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、2016 年 3 月

11. 溝川翼・東口顕土・松田建児

「ピラジカル間の交換相互作用による thiophene-2,5-diyl ユニットの値の評価」日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、2016 年 3 月

12. Kenji Matsuda

"Evaluation of beta value of pi-conjugated molecular wires by probing exchange interaction between two nitroxide radicals" Pacificchem 2015, Symposium#309 Nitroxide Radicals: Synthesis and Functional Bio-/Nanomaterials, Honolulu, USA, December 2015. (invited)

13. Shohei Nishizawa, Jun-ya Hasegawa, Kenji Matsuda

"Theoretical investigation of the efficiency of electron propagating through molecules using biradical molecular wires by DFT calculations" Pacificchem 2015, Symposium#309, Nitroxide Radicals: Synthesis and Functional Bio-/Nanomaterials, Honolulu, USA, December 2015.

14. 西澤尚平・長谷川淳也・松田建児

「ジアリールエテン誘導体の光スイッチング効率に関する計算化学的研究：電子トンネリング効率に基づく考察」第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、2015 年 9 月

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

東口 顕士 (HIGASHIGUCHI, Kenji)
京都大学 工学研究科 助教
研究者番号：90376583

廣瀬 崇至 (HIROSE, Takashi)
京都大学 工学研究科 助教
研究者番号：30626867

(4) 研究協力者

なし