

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05631

研究課題名(和文)次世代型高密度有機分子メモリの創出を指向した有機スイッチング分子の開発

研究課題名(英文) Design of Organic Switching Molecules for Next Generation High Density Organic Molecular Memory Development

研究代表者

隅本 倫徳 (Sumimoto, Michinori)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：40414007

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)：TiPc2において、D2およびD4d対称構造をつなぐ熱的異性化反応では、まずD2対称構造中の二つのPc環をつなぐC-C結合の一つが切断されるTSが得られた。しかし、このTSから得られる生成物は、D2対称構造のC-C結合が一つだけ残ったC2対称構造の生成物となること、C2対称構造の方が不安定であることがわかった。

光誘起異性化反応による異性化では、ほぼC2対称のようなC1構造とD4d対称構造が得られた。二種類の励起状態構造の相対エネルギーから、励起状態ではD4d対称構造の方が安定であることがわかった。つまり、基底状態と励起状態では二つの対称構造の安定性が入れ替わることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「有機分子メモリ」は未だ実用化に至っておらず、実現できた場合の需要は計り知れない。本研究では、有機分子メモリの構築までは至っていないものの、その可能性を見出すまでの成果は得られた。研究過程で得られた新規構造も数種存在しており、その分子が持つ物性によっては、有機EL材料やディスプレイ用色素など応用展開の可能性も考えている。さらに本研究が進み、最終的には、新規電子材料として確立できれば、事業化および先端産業の集積のきっかけとなる可能性も高く、学術的意義のみならず社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：The purpose of our research is to “develop a switching molecule that can switch between two molecular structures with one molecule by heat or light”. In this study, we focus on the functional dye, metal bisphthalocyanine (MPc2) and its analogue. In TiPc2, we carried out the reaction analysis of the thermal isomerization connecting two symmetrical structures. In TS, one of two C-C bond connecting two Pc rings in D2 symmetric structure are broken, to form intermediate of C2 symmetry having only one C-C bond. However, the TS that connects between C2 and D4d symmetry structures could not be calculated. On the other hand, TS was obtained in which the remaining C-C bond was cleaved while the other C-C bond was reformed. From these results, it is suggested that the possibility of constructing a switching molecule by introducing a substituent at a specific site of the Pc ring and breaking the symmetry.

研究分野：計算化学

キーワード：金属フタロシアニン スwitching分子 機能性電子材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究では「一つの分子で二つの分子構造を、熱もしくは光により、行き来することができるスイッチング分子を開発する」ことを目的としている。このスイッチング分子候補構造は、安定に存在できる二つの分子構造を取り得る、二つの安定構造の構造変化が小さい、に加え、二つの安定構造を結ぶ遷移状態 (TS) が存在する、壊れにくい、銅などの基板上に均一に蒸着することができる、という条件を満たす必要がある。

金属ビスフタロシアニン化合物 (MPc_2) は、耐熱性、耐薬品性など使用特性の面で優れ、様々な電子材料に利用されている機能性色素である。また、基板上に蒸着した場合、分子が三次元的に規則正しく配列することが知られている。このことから、 MPc_2 およびその類似化合物はスイッチング分子構築に必要な、およびの条件を満たす有機分子であると考えられる。 MPc_2 を用いた先行研究としては、東北大・米田らは $TbPc_2$ が電流により構造変化を起こすことを報告したが、未だにスイッチング分子としての実用化の報告はなされていない。

申請者はこれまで計算化学を用いて、 $TiPc_2$ における異性化反応の可能性について検討を行ってきた。これまでの $TiPc_2$ の研究成果より、 MPc_2 を用いたスイッチング分子の構築には、(i) 中心金属のイオン半径、(ii) D_2 対称構造において C-C 結合を形成する分子骨格、が重要な点であると考えた。そこで、本研究において、 Ti^{4+} と同様に IV 価で八配位構造を持ち、イオン半径が比較的小さく中心金属となり得るものを候補金属とし、また、 Pc および Pc と構造類似性があるテトラピラジノポルフィリン (tpb) とテトラベンゾポルフィリン (Pzc) をそれぞれ候補骨格とすることを着想した。申請者は、 MPc_2 ($M = Ti, V, Zr, Nb, Sn, Hf$) およびそれらの類似構造を用いて、安定に存在できる二状態構造ならびに二状態間をつなぐ遷移状態 (TS) 構造を含めた化学反応を理論計算することで、新たなスイッチング分子を理論設計し、さらに設計した分子構造を実際に作製する手法も実験的に確立させ、スイッチング分子を開発するという学術的「問い」を抱いた。

2. 研究の目的

申請者は本研究課題で「一つの分子で二つの分子構造を、熱もしくは光により、行き来することができるスイッチング分子を開発する」ことを目的としている。本研究の目的が達成できれば、1 mol で 6.022×10^{23} ビットのメモリとして使用できる「有機分子メモリ」の開発への第一歩であり、新規電子デバイス材料としての期待が大いに高まる。また、 $TiPc_2$ の D_{4d} 対称構造や $M(tpb)_2$ および $M(Pzc)_2$ の分子構造など、安定に得られれば新規化学物質であるものも多数存在し、その物性も興味深い。発光が確認されれば、有機 EL 材料としても使用できる。さらに、 D_{4d} と D_2 構造の色が異なり、それら二状態間のスイッチングが可能となれば、ディスプレイ用色素としての用途も考えられる。

3. 研究の方法

具体的な研究方法を以下に示した。 MPc_2 および MPc_2^+ が D_2 から D_{4d} 対称構造へ異性化する反応に関して、DFT 計算による反応機構解析を行う。反応解析は主に TS の探索もしくはポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) の作成により行う。PEC では、 D_2 対称構造の C-C 結合距離を少しずつ変化させながら構造最適化することで作成できると考える。得られた結果から、安定な二状態間の熱的異性化反応が可能かどうか、検討する。研究協力者と密に議論し、スイッチング分子としての可能性が高ければ、実験により合成を試みる。 MPc_2 および MPc_2^+ が D_{4d} から D_2 対称構造へ異性化する反応に関して、TD-DFT 計算による反応機構解析を行う。得られた結果から、二状態間の光誘起異性化反応の可能性を評価する。研究対象分子である MPc_2

の D_2 対称構造の C-C σ 結合の強さをコントロールするために、Pc 環へ置換基を導入する。置換基導入後の分子に対して、2 状態間の熱的異性化および光誘起異性化反応の進行を検討する。

$M(\text{tp})_2$ および $M(\text{Pzc})_2$ に関して、二状態の分子構造の安定性、熱的および光誘起異性化反応の反応性および TS の有無について検証する。

本研究での量子化学計算において、構造最適化およびエネルギー計算は密度汎関数理論 (DFT) 計算で行った。構造最適化には、B3PW91 汎関数を使用した。励起エネルギー計算には時間依存密度汎関数理論 (Time-dependent DFT, TDDFT) 法を使用した。

4. 研究成果

(1) 二状態間の異性化反応の反応機構解析

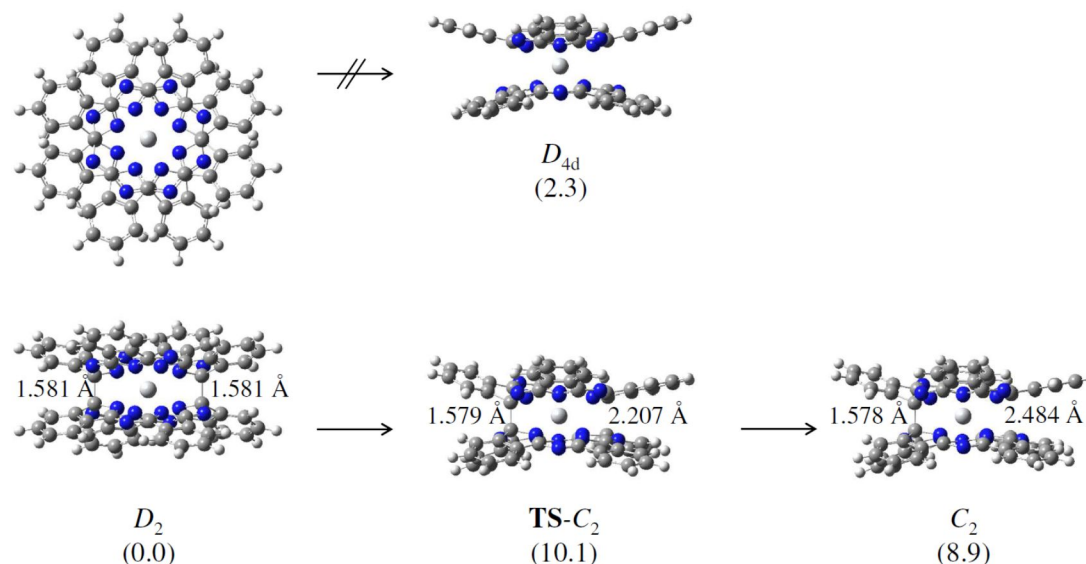


図 1. TiPc_2 の熱的異性化反応の反応機構

TiPc_2 において、 D_2 および D_{4d} 対称構造の両者をつなぐ反応機構の解析 (図 1) を行った。まずは熱的異性化反応について、 D_2 対称構造中の二つの Pc 環をつなぐ C-C σ 結合の一つが切断される TS が得られた。このときの活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger) は 10.1 kcal/mol と計算された。この TS から得られる生成物は、 D_2 対称構造の C-C σ 結合が一つだけ残った C_2 対称構造の生成物となった。このとき D_2 と C_2 対称構造の相対自由エネルギー (ΔG) は、8.9 kcal/mol と計算され、 C_2 対称構造の方が不安定であることがわかった。次に、 C_2 対称構造中に残ったもう一つの C-C σ 結合が切断する反応の反応解析を行ったところ、新たな TS が得られたものの、生成物では再び C_2 対称構造に戻る結果となった。今回得られた反応解析の結果では、 D_2 および D_{4d} 対称構造の両者をつなぐ経路を導くことはできなかった。しかしながら、新たに D_2 と C_2 対称構造をつなぐ反応経路を見出すことができた。得られた反応経路から、スイッチング分子を設計するための新たな二つの課題が明らかとなった。一つは、 D_2 と C_2 対称構造でスイッチングを起こそうとする場合、現在 8.9 kcal/mol と計算された ΔG の差を小さくすることである。エネルギー差が大きければ平衡が D_2 に偏るため、二状態を行き来させることは難しくなる。もう一つは、 C_2 と C_2 対称構造でスイッチングを起こそうとする場合、結合する一つの C-C σ 結合の違いによる構造の違いを明確化することである。これらの課題は、Pc 環の特定の部位に置換基を導入することにより、解決できるものであると考えている。

TiPc_2 に関して光誘起異性化反応の反応解析 (図 2) を行った。本反応ではまず、熱的異性化反応の研究により得られた D_2 , D_{4d} および C_2 対称の基底状態 (S_0) 構造に対応する励起状態 (S_1) 構造の構造最適化をそれぞれ行った。得られた結果を図 1 に示した。 D_2 および C_2 対称の基底状

態構造を基に計算された励起状態構造は、ともにほぼ C_2 対称性を持ったような C_1 構造が計算された。一方、 D_{4d} 対称の基底状態構造から計算された励起状態構造は、基底状態よりわずかに原子間距離が長くなった D_{4d} 対称構造となった。最適化された二種類の励起状態構造の ΔG は、12.6 kcal/mol と計算され、基底状態のときとは異なり、 D_{4d} 対称構造の方が安定であることがわかった。つまり、基底状態と励起状態では二つの対称構造の安定性が入れ替わることが明らかとなった。そこで我々は分子構造のスイッチングが起こる過程として以下のことを考えた。まず、基底状態で既知の分子構造である D_2 対称構造の $TiPc_2$ に光を照射し、励起状態の C_1 構造へ変化させる。次に C_1 からより安定な D_{4d} 対称の励起状態構造へ変化させる。最後に、 D_{4d} 対称の励起状態構造から光放射により基底状態構造へ変化させる。これらの状態変化が起これば、光照射によるスイッチングの可能性が考えられる。この光誘起異性化反応が起こるために最も重要な部分は、 C_1 の励起状態構造から D_{4d} 対称の励起状態への構造変化である。この反応の TS は現時点でまだ得られていないが、前述の熱的異性化反応の一つの C-C σ 結合を切断する TS の構造変化と似通っており、励起状態においても C_1 と C_1 をつなぐ TS (それぞれ別の C-C σ 結合が交互に結合、切断を繰り返す) となり得る可能性が高い。このことから、光誘起異性化反応においても Pc 環の一部に置換基を導入し、対称性を崩すことが重要であると考えられる。この反応についても引き続き検討していく。

Excited State Structures

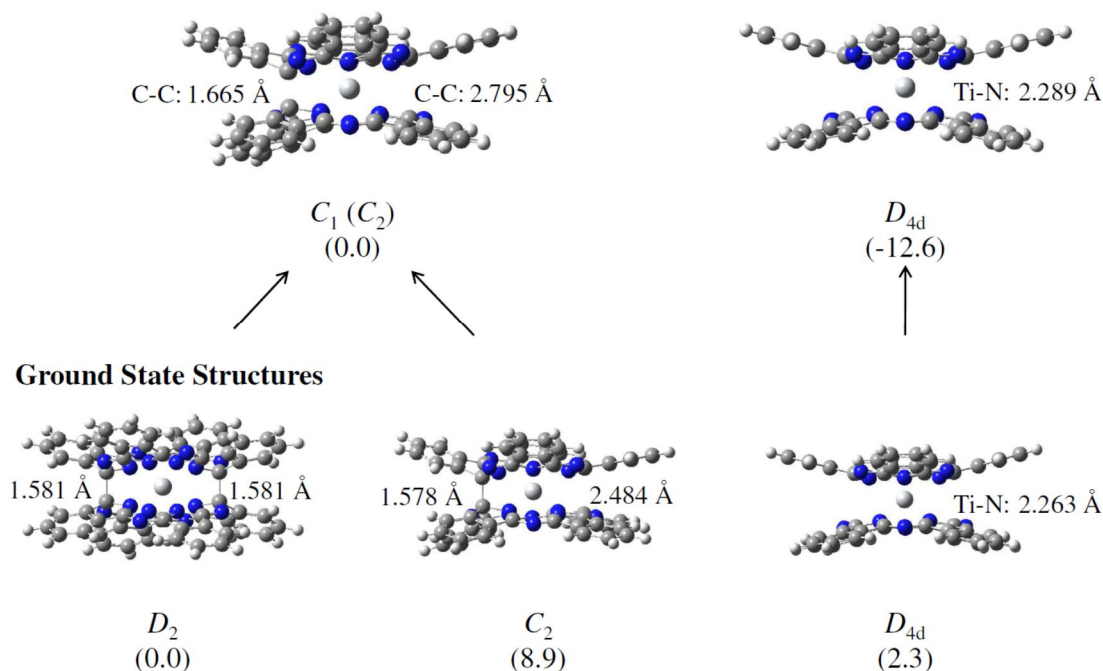


図 2. $TiPc_2$ の光誘起異性化反応の構造変化

< 引用文献 >

- [1] Ikeda, T.; Iino, R.; Noji, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9443.
- [2] Komeda, T.; Isshiki, H.; Liu, J.; Zhang, Y-F.; Lorente, N.; Katoh, K.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 217.
- [3] Sumimoto, M.; Kawashima, Y.; Hori, K.; Fujimoto, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6478.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	藤本 斉 (Fujimoto Hitoshi)	熊本大学・先端科学研究部・教授	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関