

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20350065

研究課題名(和文) スピン偏極電流実現のための大環状芳香族アミン分子ワイヤーの設計と開発

研究課題名(英文) Molecular design and exploitation of spin-polarized molecular wires based on macrocyclic aromatic amines

研究代表者

田中 一義 ( TANAKA KAZUYOSHI )

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90155119

研究成果の概要(和文): 多環式大環状芳香族アミンを分子ワイヤーの開発を行った。これらの分子ワイヤーは強いドナー性を有する分子であり、またスピンを注入した場合、分子ワイヤー上にスピンの非局在化することがわかった。さらに、当該分子ワイヤーに、局在スピン部位を導入した形のスピン偏極型分子ワイヤーの動作確認モデル分子系を構築し、局在スピンとの磁氣的相互作用により、非局在スピんにスピン偏極が生じることを確認した。

研究成果の概要(英文): Novel molecular wires based on polycyclic aromatic amines were successfully prepared. These molecular wires exhibited strong electron-donating ability, and moreover, when they are oxidized, the generated spin was found to be delocalized over the whole molecular wire. In addition, nitroxide radical centers as a localized spin source were introduced into the newly prepared molecular wires. As a whole, the definite magnetic interaction was observed between the localized spins and the delocalized spin that was generated over molecular wire.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能, スピン偏極分子ワイヤー

## 1. 研究開始当初の背景

高度な技術的發展を遂げた無機半導体テクノロジーが微細加工技術及び動作原理の限界に直面し始めているために、近年、電子デバイスの微小化についての困難さが議論されて

いる。こうしたいわばトップダウン方式の極微小デバイス作製に拮抗する形で、主として化学サイドから、分子をもとにしたボトムアップ方式による極微小デバイス作製に向けた動きが活発化してきている。元来、サブナノ

からナノメートルサイズにおける物質変換や物質創製に取り組んできた化学者はいわゆる高集積化が見込まれる分子デバイス合成の実現に対して、基本的なモノづくりの立脚してその優位性を生かす十分に貢献し得ると考えられる。

以上のコンセプトの線上にあるのが、機能性分子合成技術を有効に利用した単一分子デバイス作製に関する基礎研究である。すでに、ナノサイズの三端子電極間に単一分子を挟み込み、電界効果トランジスタ(FET)様の挙動が観測されるかどうか調べられている。しかしながらその段階では、ナノギャップ電極の作製技術および分子架橋が真に実現しているか確認できないという致命的な問題があった。従って、引き続き単一分子を用いた信頼度の高いナノデバイス作製が試行され続けており、非常に近い将来に国内外でその成果が出ることを期待されている。

もう一つの動きとして、これまでの電子デバイスの中心課題であった電子の電荷の制御だけに留まらず、電子スピンの制御による新しいデバイス構築の分野(スピンエレクトロニクス)の研究にも無機デバイス分野ではすでに関心が寄せられている。この分野においても、分子内スピン制御を目指して研究を進めてきたスピン系有機化学者は、いわゆる単一分子スピンエレクトロニクスの実現に先導的に貢献し得ると期待できる。しかしながら現状では世界的に見ても、単一分子スピンエレクトロニクスに向けた研究はほとんど行われていない。従って、我が国でスピン依存型の単一分子素子を実現するための基礎研究を早急に実施してその技術を確認することは緊急課題の一つであると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、単一分子スピンエレクトロニクスの確立のために分子ナノ材料におけるスピン偏極電流、すなわち一定のスピンを持つ電子のみによる電流を作り出すデバイスを創出するための中枢部となる分子ワイヤーの具体的な設計と開発を図ろうとする。このよう

な分子ワイヤーが実現し、さらにデバイス化されれば、100 テラビット/cm<sup>2</sup> に及ぶ超巨大メモリーの実現や、伝導電子のスピンが異なる電流を利用するスピン量子コンピューターに向けての応用展開が考えられる。

具体的には、局在スピンと動的スピンを分子内に共有する有機分子を鍵分子とし、さらに分子ワイヤーとしての剛直性を保持するために大環状化合物に着目して、スピン偏極分子ワイヤーの理論設計ならびに合成経路確立・物性解明を行なう。ここで、局在スピン源としては、超安定ラジカルであるニトロキシドラジカルの持つ不対電子を考えており、動的スピン源としては、導電性高分子であるポリアニリンなどのような芳香族アミンポリマーのオリゴマーを酸化して得られるポーラロンを考えている。局在スピンは置換基としてオリゴマー主鎖に導入する。したがって、別途に局在スピン中心の欠損した参照分子ワイヤーを合成し、電子スピン共鳴測定を実施して電子状態における差異を解析し、局在スピンと動的スピンの相互作用を実験的・理論的に解明し、スピン偏極電流の実現を目指す。

## 3. 研究の方法

図1に示すような、局在スピン源としてニトロキシド基を置換基として有する芳香族アミンオリゴマー分子を標的分子としてその合成を実施する。参照系として、別途、局在スピンを持たない分子も合わせて合成する。これらの化合物は環状母骨格を1電子以上酸化すると混合原子価状態になるために、電極間にこのような分子を接合した場合、電極から分子中に流入した伝導電子は主として分子中の窒素原子部位を経由して流れると予想される。したがって本研究では、特性の異なる動的スピンを発生させる標的分子の合成を実施する。さらに電子供与性置換基の導入やパイ電子系の拡張を通じて、酸化により発生する混合原子価状態(動的スピン)の安定化を達成する。

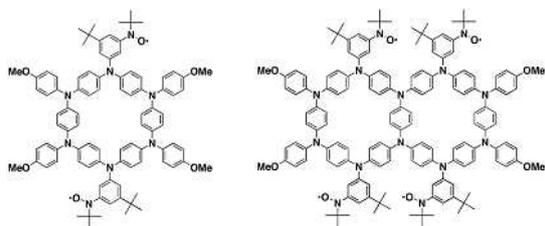


図1. スピン偏極型分子ワイヤーの基本構造

次に、合成した参照分子の溶液中や固体状態における紫外-可視-近赤外吸収スペクトル、電子スピン共鳴スペクトル、帯磁率測定などを実施し、それらの分子のスピン多重度やスピン電子状態について詳細に解析する。また酸化還元電位測定を行いながら吸収スペクトル測定を行い、酸化種の安定性ならびに混合原子価状態の変化について調べる。一般に混合原子価状態にある分子は近赤外領域に特徴的な吸収を持ち、電子移動過程に関する有用な情報を与える。この吸収スペクトルの解析により分子内電子移動速度を見積ることができる。さらにこれらの参照分子について、分子構造、ラジカル置換基の位置などが混合原子価状態の電子移動速度に与える影響を実験的・理論的に系統立てて調べる。また量子化学計算を実施し、各酸化状態における電子状態の詳細について調べ、実験結果と比較検討する。

#### 4. 研究成果

(1) 多環性大環状芳香族アミン分子ワイヤーの開発：図1に示したようなスピン偏極分子ワイヤーのうち、スピン伝導を担う多環性大環状芳香族アミン分子ワイヤー部分の開発に成功した(図2)。これらの分子は、いずれも酸化還元活性であり、分子中に存在する窒素原子数に対応する酸化過程が存在することが、電気化学測定の結果明らかとなった。さらに、第1酸化電位はいずれの分子とも低く、強いドナー性を有する分子であることがわかった。これらの分子の酸化体の電子スピン共鳴スペクトルを測定したところ、酸化によって発生したスピンは分子中を非局在化していることを強く示唆する結果を与えた。また酸化体は、安定な化学種である

ことも判明した。さらに分子1においては、超微細構造が明確に観測され、スペクトルシミュレーションの結果、分子中に発生したスピンは完全に非局在化していることもわかった。このことは1次元鎖状構造の芳香族アミンの酸化体中のスピンの分子中央部に局在化していることと対照的な結果であり、大環状構造をモチーフとする分子ワイヤーにおいては、ワイヤーに注入されたスピンの分子全体に非局在化することを明確に示しており、当初の分子設計が正しいことを示す結果である。このように本研究において開発した多環性大環状芳香族アミン分子群は、いずれもスピン非局在型の分子ワイヤーとして適切であることを明らかにした。

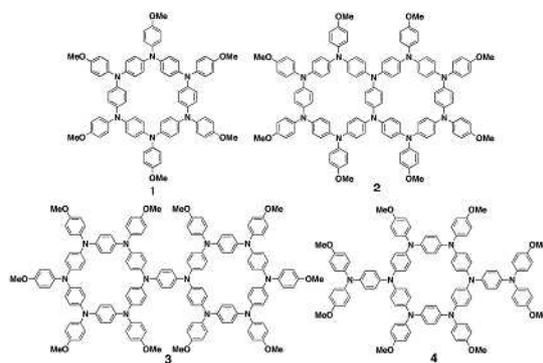


図2. 開発した多環性大環状芳香族アミン分子

(2) 分子ワイヤー部の可溶化：(1)において開発された分子ワイヤーは、一般的な有機溶媒に極めてわずかしか溶けないことが判明した。このことは、分子エレクトロニクス素材として応用する際に問題点となる。可溶性の向上をめざして、可溶性置換基を分子ワイヤーの2級アミン部位に導入し、有機溶媒への溶解性を調べた。結果として、*t*-ブチル基や直鎖のヘキシル基程度の置換基を導入した程度では、溶解性の向上は見込めないことがわかった。最終的に、ドデシル基程度の長さを有し、枝分かれをした長鎖アルキル置換基を導入したところ、分子ワイヤーが液体化することがわかった。分子エレクトロニクス素材としてこれまでなかった液体状の機能性分子を開発できたことになる。もちろん、この液体分子は一般的な有機溶媒のほとんど

ど全てに対して十分な溶解性を示す事がわかった。今後、この液体分子ワイヤーの応用を別途企図することは有用なことと考えられる。

(3) スピン偏極型分子ワイヤーの開発：以上の研究成果から、目的とするスピン偏極型分子ワイヤーのスピン伝導部位の開発を終えたので、これらの分子ワイヤー部に、スピン分極を促す局在スピンを導入する合成化学実験を行い、スピン偏極型分子ワイヤーとして機能するかどうか調べた。まず、図3に示したように、分子1に、局在スピンとしてニトロキシドラジカルを2つ導入したようなジラジカル分子2種類を合成した。

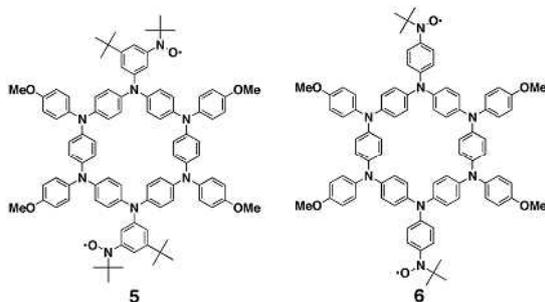


図3. スピン偏極型分子ワイヤーとしての特性評価のためのモデル分子

ここで、分子5と6は、局在スピンとしてのニトロキシドラジカルの分子ワイヤー部への置換様式が異なり、その結果として、分子ワイヤー部との磁氣的相互作用が異なることが予想された。実際中性状態で2分子は、異なる電子スピン共鳴スペクトルを示し、スペクトルの解析の結果、分子5の方が分子ワイヤー部との磁氣的相互作用が大きいことが明らかとなった。次に、これら2つ分子の分子ワイヤー部を1電子酸化させて、非局在スピンを注入し、局在スピンとの間に有意な磁氣的相互作用が働くかどうか調べた。通常連続波電子スピン共鳴スペクトルにおいては、微細構造が観測されず、局在スピンと非局在スピンとの間の磁氣的相互作用に関する知見が得られなかった。そこで、パルス電子スピン共鳴スペクトル測定を実施し、分子内磁氣的相互作用(つまりはスピン偏極度)を明らかにすることにした。その結果、

両分子ともに、局在スピンと非局在スピンとの間に反強磁性的な相互作用が働いていることがわかった。このことは、スピン偏極型分子ワイヤーとして図1に示す分子群が働くことを示す結果であり、本研究の目的を達成することができた。本研究で得られたスピン偏極状態は、局在スピンの向きと反平行の向きに偏極されるタイプの分子ワイヤーであったが、今後の展望としては、局在スピンの向きと平行の向きに偏極されるタイプの分子ワイヤーの開発を試み、分子スピントロニクスに資する分子ワイヤーとしての特性をさらに詳細に解明していきたい。また本研究において得られた多環性大環状芳香族アミン分子はさらなる巨大分子へと拡張が可能であることが本研究を通じて明らかとなった。このことは、形状の固定した非局在分子ワイヤーとして世界でも例を見ない分子系であり、本研究成果が機能性分子材料の分野に与えるインパクトは大きいと考えられる。

## 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15件)

A. Ito, D. Sakamaki, Y. Ichikawa, K. Tanaka, "Spin-Delocalization in Charged States of *Para*-Phenylene-Linked Dendritic Oligoarylamine," *Chem. Mater.*, **23**, 841-850 (2011). 査読有

A. Ito, Y. Yokoyama, R. Aihara, K. Fukui, S. Eguchi, K. Shizu, K. Tanaka, "Preparation and Characterization of *N*-Anisyl-Substituted Hexaaza[1<sub>6</sub>]paracyclophane," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8205-8208 (2010). 査読有

A. Ito, K. Hata, K. Kawamoto, Y. Hirao, K. Tanaka, M. Shiro, K. Furukawa, T. Kato, "*Para*-Phenylene-Bridged Spirobi(triarylamine) Dimer with Four Perpendicularly Linked Redox-Active  $\pi$  Systems," *Chem. Eur. J.*, **16**, 10866-10878 (2010). 査読有

A. Ito, K. Tanaka, "Macrocyclic Oligoarylamine-Based Spin System," *Pure Appl. Chem.*, **82**, 979-989 (2010). 査読有

A. Ito, D. Sakamaki, H. Ino, A. Taniguchi, Y. Hirao, K. Tanaka, K. Kanemoto, T. Kato, "Polycationic States of Oligoanilines Based on Wurster's Blue," *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**,

4441-4450 (2009). 査読有

D. Sakamaki, A. Ito, K. Furukawa, T. Kato, K. Tanaka, "High-Spin Polycationic States of An Alternate *meta-para*-Linked Oligoarylamine Incorporating Two Macrocycles," *Chem. Commun.*, **2009**, 4524-4526 (2009). 査読有

A. Ito, H. Ino, K. Tanaka, "Electronic Structures of Newly Designed Two-Dimensional High-Spin Organic Polymers," *Polyhedron*, **28**, 2080-2086 (2009). 査読有

A. Ito, Y. Yamagishi, K. Fukui, S. Inoue, Y. Hirao, K. Furukawa, T. Kato, K. Tanaka, "Trimacrocyclic Arylamine and its Polycationic States," *Chem. Commun.*, **2008**, 6573-6575 (2008). 査読有

A. Ito, S. Inoue, Y. Hirao, K. Furukawa, T. Kato, K. Tanaka, "An *N*-Substituted Aza[1<sub>4</sub>]metacyclophane Tetracation: A Spin-Quintet Tetradical with Four *para*-Phenylenediamine-Based Semi-Quinone Moieties," *Chem. Commun.*, **2008**, 3242-3244 (2008). 査読有

〔学会発表〕(計 21 件)

酒巻大輔, 伊藤彰浩, 田中一義, 古川貢, 加藤立久, 「積層構造を有する芳香族アミンの合成と電子物性」, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月29日, 神奈川大学横浜キャンパス

D. Sakamaki, A. Ito, K. Furukawa, T. Kato, K. Tanaka, "Synthesis and Electronic Properties of a Cage-Like Aromatic Amine," The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets, 2010.10.10, Beijing, China

酒巻大輔, 横山祐一郎, 伊藤彰浩, 田中一義, 「ダブルデッカー型トリフェニルアミンの合成と電子物性」, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月10日, 名古屋大学東山キャンパス

D. Sakamaki, Y. Yokoyama, A. Ito, K. Tanaka, "Synthesis and Electronic Properties of a Triphenylamine Double-Decker," The 9th International Symposium on Functional *p*-Electronic Systems, 2010.5.24, Atlanta, USA

A. Ito, K. Tanaka, "Electronic Structures of Spiro-Fused Oligo(triarylamine)s," The 9th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electronic Systems, 2010.5.25, Atlanta, USA

酒巻大輔, 伊藤彰浩, 田中一義, 古川貢, 加藤立久, 「2つの大環状部位を含む芳香族アミンの合成と電子物性」, 第20回基礎有機化学討論会, 2009年9月28日, 群馬大学工学部桐生キャンパス

川本健介, 畑一平, 平尾泰一, 伊藤彰浩, 田中一義, 「スピロ結合したトリフェニルアミンの合成と物性」, 第20回基礎有機化学討論

会, 2009年9月28日, 群馬大学工学部桐生キャンパス

相原涼介, 横山祐一郎, 伊藤彰浩, 田中一義, 「多環性大環状芳香族アミンの合成と電子物性」, 第20回基礎有機化学討論会, 2009年9月30日, 群馬大学工学部桐生キャンパス

A. Ito, K. Tanaka, "Multiradicals of Spiro-Fused Oligoarylamine)s," 13th International Symposium of Novel Aromatic Compounds-Satellite Meeting-Diradicals and Multiradicals: Theory and Experiment, 2009.7.27, Namur, Belgium

A. Ito, K. Furukawa, T. Kato, K. Tanaka, "Macrocyclic Oligoarylamine-Based Spin System," 13th International Symposium of Novel Aromatic Compounds, 2009.7.21, Luxembourg

山岸祐子, 井上修治, 平尾泰一, 伊藤彰浩, 田中一義, 古川貢, 加藤立久, 「局在スピンを有する大環状芳香族アミンの合成と電子物性」, 第19回基礎有機化学討論会, 2008年10月4日, 大阪大学コンベンションセンター

相原涼介, 横山祐一郎, 伊藤彰浩, 田中一義, 「多環性大環状アミンの合成」, 第19回基礎有機化学討論会, 2008年10月5日, 大阪大学コンベンションセンター

横山祐一郎, 松永啓吾, 平尾泰一, 伊藤彰浩, 田中一義, 「局在スピンを有する芳香族アミンの電子状態に関する研究」, 第19回基礎有機化学討論会, 2008年10月5日, 大阪大学コンベンションセンター

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng\\_03/index\\_J.html](http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_03/index_J.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中一義 (TANAKA KAZUYOSHI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90155119

### (2) 研究分担者

伊藤彰浩 (ITO AKIHIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 90293901

笛野博之 (FUENO HIROYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 30212179

### (3) 連携研究者

該当なし