

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750156

研究課題名(和文) スピン交換相互作用における環状飽和炭化水素の減衰定数の決定と伝達機構解明

研究課題名(英文) Evaluation of beta Value of Saturated Cyclic Hydrocarbon by Probing Exchange Interaction and the Transfer Mechanism

研究代表者

東口 顕士 (Higashiguchi, Kenji)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90376583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)： 両末端にニトロニルニトロキシドラジカルを有するフェニレンエチニレン分子ワイヤを合成し、ユニットの減衰定数を求めた。ユニット数の異なるいくつかの化合物を合成し、ESRスペクトルの実測とシミュレーションを利用して交換相互作用を求め、その変化から減衰定数を 0.38 \AA と求めた。この結果は、中性ラジカルのスピン-スピン交換相互作用が分子コンダクタンスと同程度の減衰定数を有することを示した。

研究成果の概要(英文)： Some phenyleneethynylene molecular wires having two nitronyl nitroxide radicals were synthesized to investigate the decay constant of p-phenyleneethynylene. By the measurement and simulation of the ESR spectra of the biradicals with different wire length, it was found that the exchange interaction was decreased with the decay constant beta of 0.38 \AA . This result indicates that the spin-spin exchange interaction between neutral radicals has a similar decay constant to the molecular conductance.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 - 有機化学

キーワード：物理有機化学 有機ラジカル 交換相互作用 減衰定数 分子ワイヤ コンダクタンス

1. 研究開始当初の背景

分子エレクトロニクスは文字通り1分子レベル、すなわちサブナノ～数ナノメートルの物性を捉え応用する物である。近年の微細構造加工技術や微小空間制御技術の発展によって可能となった分野で、このサイズ領域では1つの分子内に物性の制御機構を持たせられる機能性有機分子が有望視されているため、分子スイッチングやトランジスタ等についての検討が進められている。

分子エレクトロニクスに必要なとされる物性のうち、最も代表的な物はコンダクタンス G (導電率、 Ω^{-1}) およびコンダクタンスの減衰定数 β_G (\AA^{-1}) で、 $G = G_0 \exp(-\beta_G h)$ で表される (G_0 は点接触コンダクタンス、 h は分子長)。この β を STM break junction 法などによって測定する方法が多数行われており、例えば p-フェニレン (-C6H4-) は $\beta_G = 0.42 \text{\AA}^{-1}$ 、アルキル基 (-CH2-) は $\beta_G = 1.2 \text{\AA}^{-1}$ と得られている。ただしこの手法は特別な装置と操作の習熟が必要となり、さらには周囲の環境依存性や分子の角度の影響を考慮する必要がある。そのため減衰定数 β は電子移動の速度や交換相互作用の強さなどから求めることも多く、全てのケースで分子長に対する指数関数的減少を示す。例えば p-フェニレンの電子移動減衰定数 $\beta_{ET} = 0.32 \text{\AA}^{-1}$ で、理論研究でも同程度の値が得られている。スピン-スピン交換相互作用 J は磁気感受性や温度依存性等から直接測定できる。p-フェニレンの交換相互作用減衰定数として $\beta_J = 0.37 \text{\AA}^{-1}$ が得られたが、電子移動の磁場効果から求めているためホッピング機構の寄与が無視出来ず、電気的中性構造での検討が望ましいとされてきた。

そこで我々は大気中室温で安定な有機中性ラジカルであるニトロニトロキシド 2つの交換相互作用から β を求める方法を検討した。ESR の分裂パターンから交換相互作用 J が得られ、その結果 $J = J_0 \exp(-\beta_J h)$ の関係式を有し、減衰定数も同程度 (p-フェニレン $\beta_J = 0.51 \text{\AA}^{-1}$) である事を確認した。STM は各原子上の電子軌道の重なりで形成される電子存在確率の高い領域を流れるトンネル電流を評価しているのに対し、ESR は Pauli の排他原理に基づく電子のクーロン反発の大小がその本質であり、本来別の現象であるにも関わらず両者が同様の関係式と値を有している。

ESR 法は STM 法より大きなシグナルが現れる。このため例えば STM が得意とするオリゴフェニレンのような π 共役系に対しては ESR は測定領域外 (相互作用が強すぎて9本線になる) にあたり、分子内にストッパー系ユニットを入れないと測定不可となる。一方でこの特徴は、飽和炭化水素のようなストッパー系ユニット自体の測定に対しては STM 法と比べ有効に働く。

また飽和環状化合物は単なる-CH2-の集合

体として機能しているような印象を受けるが、実際には立体的な寄与が存在すると考えられている。例えば2つの $\text{NO}\cdot$ を有するアダマンタンは-CH2-で形成されているにも関わらず、m-フェニレンのような π 共役系と全く同程度の相互作用を示す。この原因は明示されていないが、籠構造内部で反結合性軌道 σ^* が重なっており、その空軌道を介した伝導があると考えられている。bicyclo[2.2.2]octane にも同様の軌道の重なりがあるため、立体効果の無い cis-cyclohexane と比較したところ、距離は同程度であるにも関わらず交換相互作用 J は 120 G および 26 G と大きな差が見られた。ただし-CH2-経路の本数も前者で3本、後者で2本と異なっているため、解釈のためにより多くの系でのデータが必要とされる。

また前述のようにスピン交換相互作用とトンネル電流は異なる原理でありながら同様の関係式を示すことが確認されている。分子長 h の分子内を流れる電流に関して、距離が短い場合にはトンネル機構 (超交換相互作用) の $G_{\text{tun}} = G_0 \exp(-\beta_G h)$ が優勢で、スピン交換相互作用 $J = J_0 \exp(-\beta_J h)$ と同様の式で表される。しかし長距離ではホッピング電子移動が優勢で $G_{\text{hop}} = G_0 a h^{-1}$ (a は定数) で表されるが、これに対応する中性ラジカルのホッピングスピン相互作用は無いとされている。なぜならホッピング電子移動はラジカルカチオン状態を経由した「電子の多段階移動」であるが、ホッピングスピン相互作用では「電子スピンの向き的情報」をスペーサーの電子スピン状態に依らず伝導しなければならないためである。しかし実際にホッピング領域での挙動を確認したわけではない。この領域について詳細に調べることで、トンネル領域での類似性の原因についても明らかになると期待される。

2. 研究の目的

分子エレクトロニクスの研究で重要な物性である減衰定数 β を、ESR を用いて中性安定ラジカルの交換相互作用 J から見積もることが出来る。この手法は STM よりも弱い相互作用の検出に向いている。また近距離では【トンネル電流型電子移動に対応するスピン交換相互作用】が極めて類似した距離依存性を示すが、長距離では【ホッピング電子移動に対応するスピンホッピング】は無いとされている。ただし実験的な証拠は得られておらず、ホッピング機構の有無を確定させることでこれらの類似性と差異について検討する。

3. 研究の方法

有機中性ラジカルを分子両端に導入し、ESR スペクトルの実測とシミュレーションにより交換相互作用 J の見積もりを行う。

長さの異なる多数の π 共役分子ワイヤ化合物を合成し、それぞれに ESR スペクトル測

定とシミュレーションを行い、 J の変曲点からトンネル領域とホッピング領域の境界を決定する。スピンホッピング機構が仮に存在するならば確認しやすく、また上記境界との関連についても検討を行う。

トンネル機構とホッピング機構の境界は分子構造によって様々であるが、例えば DNA の鎖方向（塩基平面に対し垂直）ではトンネル電流領域の減衰定数 $\beta = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ 、ホッピング領域 1.3 nm 以上であり、*p*-フェニレンビニレン類似構造では $\beta = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 、ホッピング領域 4 nm 以上である。我々の以前の研究では $\beta = 0.51 \text{ \AA}^{-1}$ の 2.4 nm のロッド状分子においてホッピング挙動に伴う屈曲点は発現しなかった（図 1）。

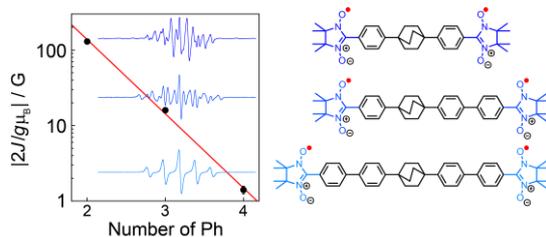


図 1

これを踏まえ、図 2 のように *p*-フェニレンエチニレン系で 4 nm を越える π 共役系の両端に中性ラジカルであるニトロニルニトロキシドを有する、長さの異なる一連の化合物を設計・合成する。これらの ESR スペクトルからスピン間交換相互作用定数 J を求め、特に長距離領域での距離依存性を調べる。吸収極大波長から有効共役長を見積もり、 J の変曲点（トンネル領域とホッピング領域の境界）との関連についても検討を行う。フェニレンエチニレンワイヤのコンダクタンスの場合には、OPE3 相当がトンネリングとホッピングの境界で、OPE4-OPE7 相当はホッピング伝導になることが他グループから既に報告されている。よって OPE4-OPE7 の β 値がトンネリング伝導を示すかを確認する。

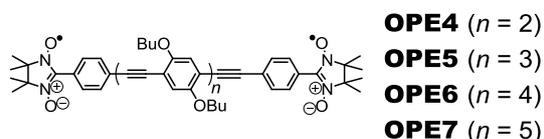


図 2

4. 研究成果

(1) 合成

長さの異なるフェニレンエチニレン骨格の両端にニトロニルニトロキシドを持つ化合物 OPE4-OPE7（図 2）を目的分子として設計した。それぞれについて交換相互作用を求め、ユニットを伸ばしたときの変化を解析することで、減衰定数 β の値を求めることにした。骨格の長さは ESR スペクトルの線形のシミュレーションによって交換相互作用の大きさを測定可能な領域になるように調節した。

ニトロニルニトロキシドの合成法は、ホルミル基とヒドロキシルアミンとの環化反応により合成した前駆体を酸化してラジカルへと誘導する手法が一般的である（図 3 (a)）。しかしこの方法では、分子ワイヤにニトロニルニトロキシドを組み込む場合には収率が低いことが難点であった。実際にこの方法で合成を試みたが、OPE5' は得られなかった（図 4）。

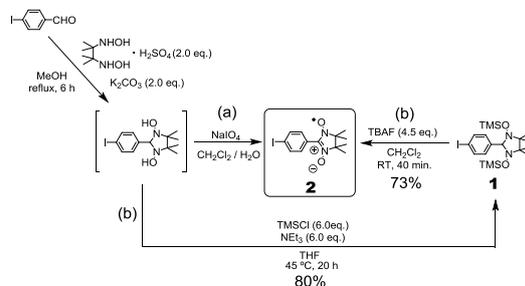


図 3

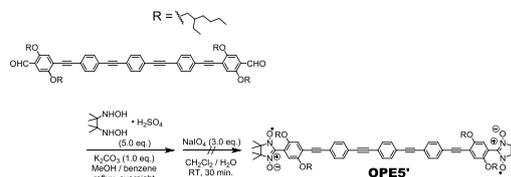


図 4

そこで、ニトロニルニトロキシド前駆体を TMS 基で保護したキャッピング分子 1 を合成し、ワイヤ分子へカップリングさせた後、脱保護・酸化を経てニトロニルニトロキシドへと誘導する方法を採った（図 3 (b)）。このキャッピング分子は収率 80% と高収率で合成することができた。また TBAF を用いる事で脱保護と酸化が同じ系で起こり、収率 73% でニトロニルニトロキシド 2 へと誘導できた。

フェニレンエチニレン骨格の分子ロッドの合成では、低い溶解性が難点となる。そこでベンゼン環にブトキシ基を導入し、溶解度を向上させた化合物を設計した。ヒドロキノンにウィリアムソンエーテル合成法を用いてブトキシ基を導入し、ヨウ素化した後、菌頭カップリングによって中央の部位からワイヤ部分を拡張して分子ロッドを合成した。最後に両末端にキャッピング分子 1 をカップリングさせたのち、TBAF を用いた脱保護、酸化を経て目的の分子ロッド OPE4-OPE7 を合成した（図 5）。

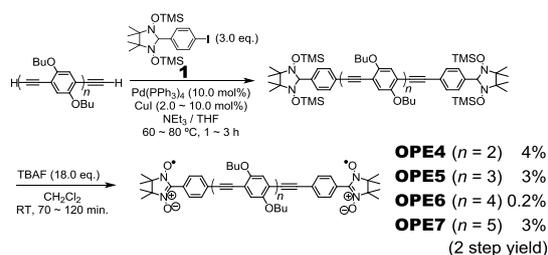


図 5

(2) ESR 測定

OPE4-OPE7 について、まず吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。一連の化合物で極大波長が長波長側にシフトしていくことから、最も長い OPE7 でも有効共役長の制限を受けていないことを確認した。

続いて ESR 測定を行った。実測とシミュレーションのスペクトルの形状の比較から OPE5 と OPE6 の交換相互作用をそれぞれ 1.2×10^2 G, 8.0 G と見積もった。OPE4 と OPE7 はそれぞれ 9 本線 (> 300 G) および 5 本線 (< 1 G) のスペクトルとなった (図 6)。

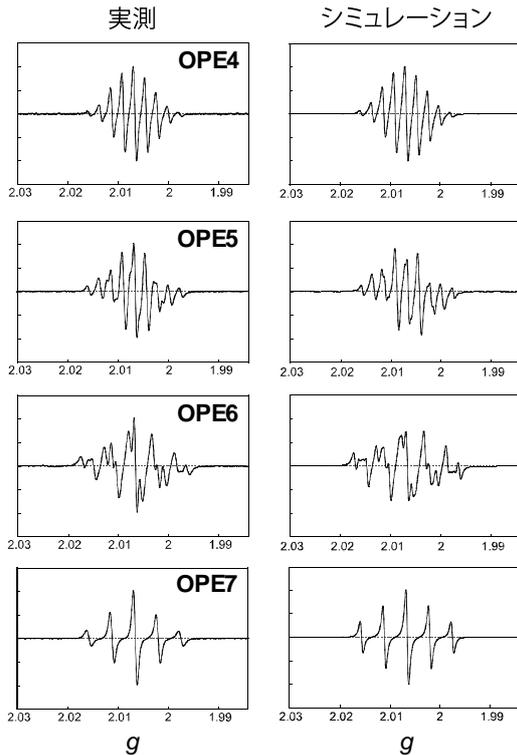


図 6

OPE5 と OPE6 の交換相互作用の値を分子長に対してプロットし、二点の直線の傾きとユニット長から β 値を求めた結果 0.38 \AA^{-1} と得られた (図 7)。この直線上に OPE4 および OPE7 の値が乗ると仮定した場合、交換相互作用はそれぞれ 1.8×10^3 G, 0.53 G である。この値は実測のスペクトルの形状と矛盾しない結果となった。

フェニレンエチニレンユニットのコンダクタンスにおける β 値はトンネリング機構なら 0.2 \AA^{-1} 、ホッピング機構なら 0.03 \AA^{-1} と報告されており、本測定で得られた値が 0.38 \AA^{-1} であることから、本測定においてはトンネリング機構が支配的であると考えられる。従って、本測定法ではトンネリング機構のみに由来する値を測定することが可能であり、 π 共役構造を正確に評価できることが示唆された。

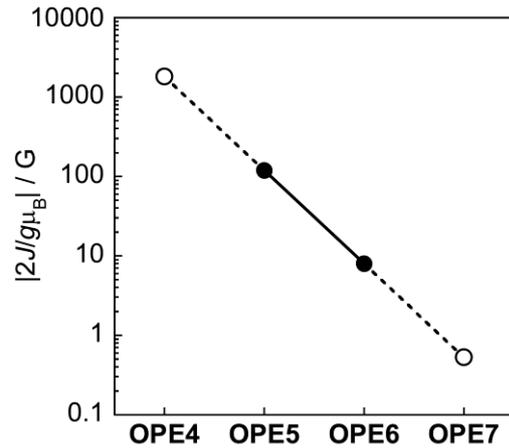


図 7

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 1 件)

M. Shinomiya, K. Higashiguchi, K. Matsuda*, Evaluation of β Value of Phenylene Ethynylene Unit by Probing Exchange Interaction between Two Nitronyl Nitroxides, J. Org. Chem. 2013, 78(18), 9282-9290 (2013.8) 査読有り
Doi: 10.1021/jo4015062

[学会発表] (計 4 件)

① 四宮正堯・東口顕士・松田建児
有機ラジカルの交換相互作用による分子コンダクタンスの評価、2012年3月 日本化学会第92春期年会 口頭 2M3-48

② 四宮正堯・東口顕士・松田建児
ピラジカル間の交換相互作用によるフェニレンエチニレン骨格の β 値の評価、2012年9月 第23回基礎有機化学討論会 ポスター 3P069

③ 松田建児・西澤尚平・四宮正堯・東口顕士・長谷川淳也
ピラジカル間の交換相互作用による π 共役ユニットの β 値の評価、2012年9月 第23回基礎有機化学討論会 口頭 B26

④ 四宮正堯・東口顕士・松田建児
ピラジカル間の交換相互作用によるフェニレンエチニレン骨格の β 値の評価、2013年3月 日本化学会第93春期年会 口頭 4A3-11

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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