

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410090

研究課題名(和文) スピン交換相互作用を用いた分子ワイヤ伝導特性の評価法の確立

研究課題名(英文) Evaluation of conductance property of molecular wires using spin exchange interaction

研究代表者

東口 顕士 (Higashiguchi, Kenji)

京都大学・大学院工学研究科合成・生物化学専攻・助教

研究者番号：90376583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：分子ワイヤの電気伝導特性として代表的なパラメータである減衰定数は、以前の研究でピラジカルの交換相互作用の減衰定数と相関があることを見出している。ESR測定を行い分裂パターンから評価する本法は、測定感度域は狭いものの相互作用の弱い領域の測定が可能であるため、飽和炭化水素のような減衰率の大きなユニットの評価に利用できる。籠状飽和炭化水素であるピシクロオクタンと、直鎖アルキルスペーサーでは、交換相互作用が10倍以上異なることを確認した。この差異は、籠状飽和炭化水素においては架橋部位で複数の軌道同士が相互作用していることに由来すると推測された。

研究成果の概要(英文)：Molecular rods with two nitronyl nitroxide radicals having some regulator unit were synthesized to investigate the decay property of the units. The spin-spin exchange interaction between neutral radicals had a decay constant similar to the molecular conductance. Although the dynamic range was small, weak interaction could evaluate. The biradical having bicyclo[2.2.2]octane showed larger interaction than another biradial having two ethylenes. The difference was caused by orbital-orbital interaction near the cage moiety.

研究分野：有機光化学

キーワード：分子ワイヤ 減衰定数 交換相互作用 ラジカル

1. 研究開始当初の背景

分子ワイヤの減衰定数は、有機分子エレクトロニクス物性として重要なものの一つである。減衰定数は低いものは電導性ワイヤとして、高いものはレギュレーター（高抵抗ユニット）として、それぞれに重要な役割を有する。減衰定数の小さな、電導性ワイヤの候補としては π 共役化合物が知られ、トンネル電流を流すこともあって減衰定数は様々な手法で求められている。これに対して、アルキル系化合物は少ない炭素数であっても電流を大幅に減衰させることが出来るため、レギュレーターとしての効果が見込まれる。言い換えると、分子長が短くてもトンネル電流を流しにくく、効率的な測定が難しい。このためアルキル系化合物の減衰定数を求めた事例は少ない。

2. 研究の目的

減衰定数は一般にトンネル電流の減衰によって求められるが、本研究ではスピン-スピン間交換相互作用から減衰定数を求める方法を選択した。両者は本質的に別の物理化学的性質であるにも関わらず、同種の π 共役ユニットに対して同程度の値を示すことが我々により以前に報告されている。それぞれの特徴としては、トンネル電流の減衰は測定可能範囲(ダイナミックレンジ)が広い一方、感度は高くないため、 π 共役分子ワイヤ長が短め～中程度の領域においてしばしば用いられる。対してスピン-スピン交換相互作用を用いる本手法は、ダイナミックレンジこそ狭いものの感度が高いため、長い π 共役分子ワイヤ、あるいはアルキル系のような減衰率の高いユニットの評価に適している。ただしトンネル電流法であればホッピング伝導が起きる分子長であっても、スピン-スピン交換相互作用の場合には原理上ホッピングを示さない点において注意を必要とする。

本研究では sp^3 炭素4つ分のスペーサーであるピシクロ[2.2.2]オクタンと、エチレンスペーサー(sp^3 炭素2つ分が二組)を比較することを目的の一つとした。両者は同じ炭素数であるが、ピシクロ[2.2.2]オクタンではいくつかの軌道に重なりがあることから、エチレンスペーサーよりは減衰定数が小さいと考えられる。

3. 研究の方法

アルキル系スペーサーを含む分子ワイヤの両末端にラジカルを配したピラジカルについて交換相互作用を測定した。ラジカルとしては、大気中室温で安定な有機ラジカルのニトロニルニトロキシドを導入した。具体的には、フェニレン-ピシクロオクタン-ピフェニル骨格のピラジカル1、およびエチレン-ターフェニレン-エチレン骨格のピラジカル2を合成、精製し、ESRスペクトルを実測した。交換相互作用の値は、シミュレーションとの照合により推測した。ESRスペクト

ルの形状は、ラジカル種や交換相互作用には支配されるが、ワイヤ自体には影響されない。このため、シミュレーションと実測のESRスペクトル形状が一致すれば、その時のパラメータから交換相互作用を見積もることが可能であることを、以前の研究で我々が報告している。またこの際、単一の交換相互作用の値だけでなく、より弱い交換相互作用のESRスペクトルと混合させないとシミュレーションと実測のスペクトルが一致しないことが以前の研究で確認されている。報告当時は共役系のねじれに由来する交換相互作用の変化と報告していたが、ピシクロオクタンを導入し共役系を短くした下記の測定でも同様の現象が現れた。文献調査を行ったところ、2017年の海外グループの論文で、溶液中での分子全体の回転に由来する現象であること、それによるシミュレーションの精度の向上などが報告されていた。本手法にもこの原理を取り入れることで、交換相互作用の見積もり精度の向上や現象の理解が進むことが見込まれる。

4. 研究成果

ピラジカル1は我々が以前合成した化合物であり、既知の方法により得た。またピラジカル2は、1-プロモ-4-ヨードベンゼンとアリルアルコールのカップリングから3-(4-ヨードフェニル)プロパナールを誘導し、ホルミル基のアセタール保護、p-ジヨードベンゼンとの鈴木カップリング、アセタール脱保護により前駆体のホルミル体を得た。目的のピラジカルは原理上NMRが測定出来ないため、ホルミル体を 1H 、 ^{13}C NMR、HRMSにより同定した。ホルミル体から常法によりニトロニルニトロキシドを誘導し、HRMSにより同定した。またESRからは、ニトロニルニトロキシド以外のラジカル(例:イミノニトロキシドなど)ではないことも確認された。それぞれHPLCによる精製を行った。ピラジカル1は青色であったが、ピラジカル2はフェニル基との間に π 共役が繋がっていないため色調が異なり、赤紫色を呈した。

ピラジカル1のESRスペクトルは複雑な分裂を示し、そのパターンの照合によって交換相互作用が $|2J/g\mu_B|=13\text{ G}$ と求められた。ピラジカル2の場合、ESRスペクトルはピラジカル1とは異なり、隣接するエチレンユニットの水素とのカップリングによる分裂を示した。それを考慮に入れた上でシミュレーションを行ったところ、ピラジカル2では交換相互作用が小さく、シミュレーションで決定可能な下限値1 Gよりも小さい値を有していると推測された。

それぞれのピラジカルが有するフェニレンの数および sp^3 炭素数は同じであるため、ピシクロオクタンとエチレンスペーサーの立体構造の差異が影響している。すなわち、ピシクロオクタンの場合、架橋部位の周辺で軌道-軌道相互作用があるために減衰率と

しては小さくなるのに対し、エチレンの場合にはその寄与が無いため交換相互作用の減衰率が大きいと推測された。

それぞれのユニットが交換相互作用の減衰に与える寄与を、実測および計算化学的手法によって求めた。籠状のピシクロオクタン1つはパラ二置換ベンゼン環1つとサイズが同程度で伸長方向も同じく直線的であるが、減衰はベンゼン環5つ分に相当することが求められた。実際にそのような長いワイヤをレギュレーターとして分子内に導入するには溶解度の低下などで困難が予想される。ピシクロオクタンの場合、一ユニットでその役割を果たす上に、形状の剛直性も有するため、レギュレーターとして有用であることが確認された。一方直鎖アルキルであるエチレンユニットは、減衰ユニットとしてはピシクロオクタンよりさらに効果的で、1/10以下にすることが可能である。しかしながら、エチレンのような直鎖炭化水素のスペーサーは単結合周りの自由回転が存在するため構造が柔軟で、真空中や溶液中で分子両末端の距離や向きが安定せず、計算上はラジカル同士が空間的に近接した状態も取り得る。従って、ピシクロオクタンの方が実際には有効であると推測された。

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13件)

1. Bundle Formation of Supramolecular Fibers of Amphiphilic Diarylethene by Depletion Force, A. Sakaguchi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, Chem. Commun. 2018, 54, 4298-4301. (2018.3)
2. Determination of Quantum Yield of Photoreaction in Solution and in Suspension by Global Fitting of Prolonged Change of Concentration, K. Higashiguchi, H. Yotsuji, K. Matsuda, Chem. Lett. 2017, 46(10), 1564-1566. (2017.8)
3. Anisotropic Diffusion of Microbeads Surrounded by an Anisotropically Elongated Supramolecular Diarylethene Architecture under Linearly Polarized Light, A. Sakaguchi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, ChemPhotoChem 2017, 1(11), 488-492. (2017.7)
4. Phototransformative Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethenes Realized by the Combination of Photochromism and Lower Critical Solution Temperature Behavior, H. Yotsuji, K. Higashiguchi, R. Sato, Y. Shigeta, K. Matsuda, Chem. Eur. J 2017, 23(60), 15059-15066. (2017.7)
5. Photocontrol of Clustering, Retaining, and Releasing of Microbeads Concomitant

- with Phototransformation of Supramolecular Architecture of Amphiphilic Diarylethene, A. Sakaguchi, K. Higashiguchi, H. Yotsuji, K. Matsuda, J. Phys. Chem. B 2017, 121(16), 4265-4272. (2017.3)
6. Laser Patterning of Optically Reconfigurable Transistor Channels in a Photochromic Diarylethene Layer T. Tsuruoka, R. Hayakawa, K. Kobashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, Y. Wakayama, Nano Lett. 2016, 16(12), 7474-7480. (2016.11)
 7. Two-Photon Cycloreversion Reaction of Diarylethene on Gold Nanotriangles, K. Higashiguchi, M. Nakazaki, K. Matsuda, Adv. Opt. Mater. 2016, 4(9), 1385-1391. (2016.6)
 8. Photoswitching of Conductance of Diarylethene-Gold Nanoparticle Network Based on the Alteration of π -Conjugation T. Toyama, K. Higashiguchi, T. Nakamura, H. Yamaguchi, E. Kusaka, K. Matsuda, J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7(11), 2113-2118. (2016.5)
 9. Structural Colored Balloons Responsive to pH change, K. Higashiguchi, J. Imai, K. Matsuda, Langmuir 2016, 32(19), 4945-4951.
 10. DNA Microenvironment Monitored by Controlling Redox Blinking, K. Kawai, K. Higashiguchi, A. Maruyama, T. Majima, ChemPhysChem 2015, 16(17), 3590-3594. (2015.9)
 11. Giant Polymer Lattice in a Polymer-stabilized Blue Phase Liquid Crystal, H. Kikuchi, S. Izena, H. Higuchi, Y. Okumura, K. Higashiguchi, Soft Matter 2015, 11(23), 4572-4575. (2015.4)
 12. Interface Engineering for Improving Optical Switching in a Diarylethene-Channel Transistor, R. Hayakawa, M. Petit, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama, Org. Electron. 2015, 21, 149-154. (2015.3)
 13. Photoinduced Macroscopic Morphological Transformation of an Amphiphilic Diarylethene Assembly: Reversible Dynamic Motion, K. Higashiguchi, G. Taira, J.-i. Kitai, T. Hirose, K. Matsuda, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137(7), 2722-2729. (2015.2)

[学会発表](計19件)

- 1 K. Higashiguchi, G. Taira, J. Kitai, T. Hirose, K. Matsuda, "Photoinduced macroscopic morphological transformation of an amphiphilic diarylethene Assembly: Reversible dynamic motion", Japan-Germany Joint Workshop on "Molecular Technology

(Berlin, Germany) 2016.3 依頼
2 東口顕土, “ジアリールエテン超分子構造体の形態変化の制御および物体移動” 第 38 回光化学若手の会, 2017.6 招待
3 東口顕土, “ジアリールエテン超分子構造体に関する研究” 日本 MRS 年次大会, 2016.12 依頼
4 東口顕土, “ジアリールエテン超分子構造体に関する研究” 第 37 回光化学若手の会, 2016.6 依頼
5 東口顕土, “構造色バルーンの溶媒応答性および光制御” 第 35 回光化学若手の会, 2014.6 依頼
6 K. Higashiguchi, G. Taira, J. Kitai, T. Hirose, K. Matsuda
“Photoinduced macroscopic morphological transformation of an amphiphilic diarylethene Assembly: Reversible dynamic motion”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Hawaii, USA) 2015.12 一般口頭
7 K. Higashiguchi, G. Taira, J. Kitai, T. Hirose, K. Matsuda, “Photoinduced Macroscopic Morphological Transformation of an Amphiphilic Diarylethene Assembly: Reversible Dynamic Motion”, International Conference on Photochemistry 2015 (Jeju Island, Korea) 2015.7 一般口頭
8 ジアリールエテン超分子構造体のナノおよびミクロ形態変化に与える水素結合の効果 2017.9 コロイドおよび界面化学討論会 2B09、東口顕土・四辻 肇・松田建児 一般口頭
9 刺激応答性ポリマーを球殻材料として有するマイクロカプセルが示す膜厚変化の構造色による分析 2017.9 コロイドおよび界面化学討論会 1E41、東口顕土・井上雅文・小田智博・今井純・守田直樹・松田建児 一般口頭
10 K. Higashiguchi, H. Yotsuji, R. Sato, Y. Shigeta, K. Matsuda,
“Phototransformative Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethenes Realized by the Combination of Photochromism and Lower Critical Solution Temperature Behavior”, The 28th International Conference on Photochemistry (ICP 2017) (Strasbourg, France), 2017.7 ポスター
11 ジアリールエテンをチャンネル層とした有機薄膜トランジスタの光応答性 2017.9 基礎有機化学討論会 2P-67、東口顕土・早川 竜馬・鶴岡 徹・若山 裕・松田建児 ポスター
12 ビラジカル間の交換相互作用によるフェニレンエチレン骨格の 値の評価 2016.9 第 27 回基礎有機化学討論会 1P070、東口顕土・四宮正亮・湯元孝治・溝川翼・松田建児 ポスター

・他口頭 7 件
・他ポスター数件

〔図書〕(計 2 件)

1 菊池裕嗣、樋口博紀、奥村泰志、東口顕土、
“液晶のトポロジカル欠陥と高分子の相互作用” 高分子, 2015, 64(11), 721-726. 2015.11
2 東口顕土, “構造色バルーンの溶媒応答性および光制御” ナノ・マイクロカプセル(状態粒子)の調製・評価・応用 検討例集, 技術情報協会.2014.10

〔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
該当無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者
東口顕土 (HIGASHIGUCHI, Kenji)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 90376583

(2) 研究分担者
該当無し

研究者番号:

(3) 連携研究者
松田建児 (MATSUDA, Kenji)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80262145

(4) 研究協力者
該当無し