

研究成果概要

1. 研究課題

和文 有機金属単分子スイッチの開発
英文 Development of organometallic single-molecule switches

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 田中 裕也	ローマ字表記 TANAKA YUYA
所属大学・機関名 東京工業大学	英訳表記 Tokyo Institute of Technology
研究科専攻名・部課名等 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所	英訳表記 Institute of Innovative Research Laboratory for Chemistry and Life Science
役職名 助教	英訳表記 Assistant Professor

3. 研究目的、成果、今後の見通し

シリコン半導体に基づくトランジスタの小型化が現代情報社会の発展を支えている。近年、その配線ピッチは 5 nm スケールに到達したものの、小型化に必要なコストの向上や使用する電力量の増加が問題となり、代替となる電子デバイス開発に注目が集まっている。分子エレクトロニクスは一つの分子を電極間へ架橋し、それらを集積化することで実現できると考えられ、既存の手法と比べて原理的に省電力・高機能な電子デバイスが構築可能であると予測されている。分子スイッチは ON と OFF の区別可能な二つの伝導状態を外部刺激により制御可能な分子素子であり、デジタル情報回路を構築するために最も重要な分子素子である。分子スイッチの中でも酸化還元刺激に応答する分子スイッチはデバイスへの組み込みの容易さから実用化に有望である。一方、既報の分子スイッチは分子と電極の相互作用の弱さにより伝導度が低く、また酸化還元により生じるラジカル種が高反応性のために分解するために *in situ* での検出に留まっている。さらに分子スイッチ能の制御が難しいことから、適切な分子設計指針の確立が求められている。そのため長鎖 (1 nm 以上) で高い電気伝導度 ($>10^{-3} G_0$, $1 G_0 = 77.5 \mu S$) を示し、なおかつ双安定状態を持ち、高 ON/OFF 比 (S/N 比) を示す分子スイッチの開発は分子エレクトロニクス実現に向けた根幹的課題である。そこで本研究では高伝導・可逆的・高 ON/OFF 比を持つ単分子スイッチの開発を目的とし、多核有機金属錯体を基盤とした分子スイッチの合成と単分子電気伝導度計測に挑戦した。

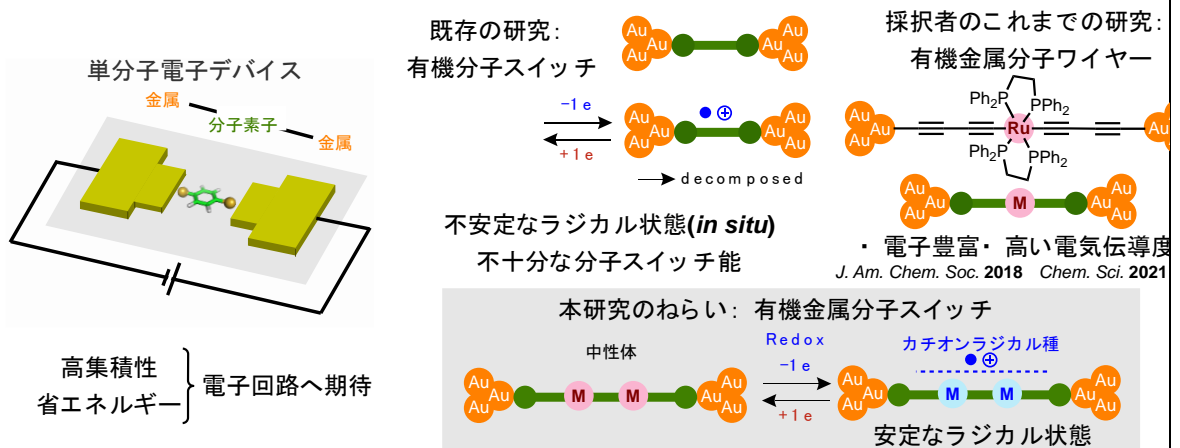


図 1. 研究背景、これまでの研究と本研究のねらい

(1) 有機金属分子スイッチの合成

二核分子スイッチ 1^R ($R = OMe, H, CF_3$) を既知化合物から一段階で合成した。電気化学的計測から全ての化合物で二段階の可逆な酸化還元波を観測した。二つの半波電位の差からモノカチオン種 (酸化種) $[1^R]^+$ の熱力学的安定性の指標となる均化定数 (K_0) を算出すると全ての錯体で 10^3 以上の値となり、モノカチオン種が熱力学的に安定に存在しうることが示唆された。モノカチオン種 $[1^R][BARF]$ ($BARF = [3, 5-(CF_3)_2-C_6H_3]_4B^-$) を得るため、 1^R に対して酸化剤として $[Fe(C_6H_5)_2][BARF]$ を 1 当量作用させ合成を試みた。 $[1^{OMe}][BARF]$ や $[1^H][BARF]$ では単離に成功したが、電子求引性置換基を持つ $[1^{CF_3}][BARF]$ は系中での生成を確認したものの単離が困難であった。そのため、以後の実験では系中において $[1^{CF_3}][BARF]$ と酸化剤を作用し、 $[1^{CF_3}][BARF]$ を発生させ実験を行った。

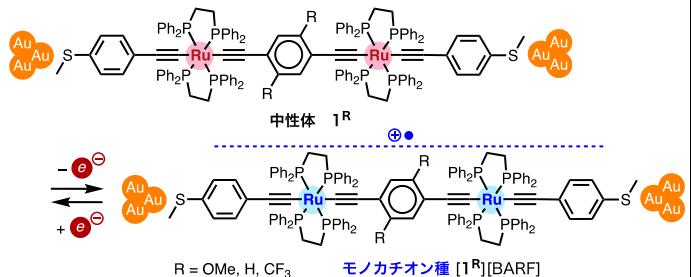


図 2. 有機金属分子スイッチの分子構造

(2) 有機金属分子スイッチの物性解明

モノカチオン種 $[1^H]$ [BARF]は熱的に安定であることが明らかとなった。ジクロロメタン溶液中で化合物を放置したところ、UV-vis 吸収は窒素雰囲気および大気下でほとんど変化を示さなかった。一方、単核錯体 $[2^H]$ [BARF]は溶液中で吸光度が顕著に減少し、同条件下で約4時間後に全て分解した。このことから二核化することによりモノカチオン種の安定性が向上することが明らかとなった。また安定性は $[1^{OMe}]$ [BARF] $>$ $[1^H]$ [BARF] $>$ $[1^{CF_3}]$ [BARF]の順で安定であった。

このような安定化はラジカルカチオンの分布が置換基に依存することがESR測定で明らかとなった。 $[1^R]$ [BARF]はルテニウムに起因した異方的な g テンサーが観測されるが、異方性パラメータ($\Delta g = g_3 - g_1$)は置換基の電子供与性が上がるほど小さくなった。すなわち 1^{CF_3} ではよりルテニウム原子に、 1^{OMe} ではより有機架橋配位子にスピンの存在する。後者では二つの金属間をスピンの非局在化し広がった状態であることがDFT計算により示唆されており、これが 1^{OMe} の高い熱的安定性に繋がったものと考えている。

(3) 有機金属分子スイッチの単分子電気伝導度計測

単分子電気伝導度計測を走査型電子顕微鏡ブレイクジャンクション(STM-BJ)法により行った。メシチレン溶液中で100 mV バイアス電圧を印加した際の伝導度を1Dヒストグラムから得た。中性体 1^R の伝導度は置換基により大きく変化し、 1^{OMe} では $2.0 \times 10^{-3} G_0$ ($1 G_0 = 77.5 \mu S$)であるのに対して、 1^H および 1^{CF_3} ではそれぞれ 1.8×10^{-5} 、 $9.6 \times 10^{-6} G_0$ と100倍以上低い伝導度を示した。一方、モノカチオン種では伝導度の違いは小さく、すべて $0.7-1.7 \times 10^{-3} G_0$ の範囲に収まった。以上の結果から酸化により伝導度の変化はそれぞれ0.4(O_{Me}体)、48(H体)、172倍(CF₃体)となり、伝導度のスイッチング能を置換基により制御可能であることを明らかにした。

続いて系中での伝導度のスイッチに挑戦した。中性体 1^H のメシチレン溶液に酸化剤として $[Fe(C_6H_5)_2]$ [BARF]を加えSTM-BJ法による計測を行ったところ、 $10^{-3} G_0$ 付近に伝導ピークを示した。このことからモノカチオン種が系中で生成したことが明らかとなった。続いてモノカチオン種 $[1^H]$ [BARF]に対して、還元剤としてデカメチルフェロセン $[Fe(C_{10}H_{15})_2]$ を作用させると中性体 1^H に帰属される伝導ピークが見られた。以上のように系中での分子スイッチに成功した。

まとめと今後の見通し

本研究では電子豊富な二核有機金属錯体を基盤とした酸化還元応答性の混合原子価分子スイッチを開発した。本分子スイッチは(1)混合原子価状態に起因するモノカチオン種の高い熱的安定性、(2)有機リンカー上の置換基により分子スイッチ能を制御可能である。今回の成果により、大きなON/OFF比を持つ分子スイッチの分子設計指針を示すことができたと考えている。今後も有機金属錯体の特徴を活かした分子素子の開拓を進めていきたい。