

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2013

課題番号：24108101

研究課題名(和文) 高次元集積型 共役有機金属分子素子の開発

研究課題名(英文) development of molecular devices with organometallic pi-conjugated systems

研究代表者

穂田 宗隆(Akita, Munetaka)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：50167839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,500,000円、(間接経費) 2,250,000円

研究成果の概要(和文)：分子回路開発のため、金属配位を鍵とするワイヤーとジャンクションの二方面から研究を進めた。

ポルフィリンを構造モチーフとする二次元構造体を合成して、集積された共役系分子間の電子的相互作用を、周辺部に結合させた金属フラグメントの酸化還元特性や電子スペクトルの解析を通じて定量的に評価した結果、蛍光特性のスイッチング、ワイヤー性能のチューニング、QCA特性など新規現象を見出すに至った。一方で、実際の分子回路に実装することを想定して、二官能性分子を合成し、STMブレイクジャンクション法により、金電極間に分子をはさんで電気伝導度を実測した結果、金属フラグメントを挿入したワイヤーの方が高性能を示した。

研究成果の概要(英文)：For development of molecular circuits studies on molecular wire and junction based on coordination have been conducted.

Two-dimensional systems based on porphyrin motifs were prepared and their performance based on accumulated pi-conjugated systems has been evaluated. The unique behavior such as switching of luminescence properties by redox processes, tuning of wire-like behavior and QCM properties was observed by analysis of redox properties of the peripheral metal groups and electronic spectra.

Wire-like performance of organic and organometallic molecular wire was evaluated by the STM break-junction method. It has been found that the latter showed performance better than the former presumably because of the relative energetics of the Fermi level of the electrode (Au) and the HOMO level of the molecular wires.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：共役系 分子デバイス 有機金属化学 STMブレイクジャンクション法

## 1. 研究開始当初の背景

分子回路の開発は、電子回路の究極のミニチュア化法の一つとして注目を集めている。申請者も含めた関連研究領域の研究者が、これまで一次元の分子ワイヤーについて広範な研究を進めた結果、物性発現、相互作用現象の理論的解析などに大きな進展を見た。中でも、より高い軌道エネルギーをもつ金属と炭素  $\pi$  共役系から構成される有機金属分子ワイヤーが最高性能を発揮することが明らかにされてきた。

分子回路には、配線を念頭に置いた二次元・三次元構造体形成やスイッチ、ダイオードなどの分子パーツの開発とその機能評価が必要である。本研究では、前者に着目し、特に三次元相互作用を念頭に置いて、ポルフィリン骨格やケージ骨格を基盤とする  $\pi$  共役分子の集積型高次元有機金属構造体を合成して、その機能評価を行う。

## 2. 研究の目的

高次元構造体を合成して、集積された  $\pi$  共役系分子間の電子的相互作用を、周辺部に結合させた金属フラグメントの酸化還元特性や電子スペクトルの解析を通じて定量的に評価して、分子ワイヤーの観点からの機能評価を行う。また、得られた新規化合物の電子構造解析を行って、分子回路開発に向けた知見を集積するとともに、発光機能などの機能開拓、デバイス創成に取り組む。

一方で、実際の分子回路に実装することを想定して、二官能性分子を合成し、ブレイクジャンクション法により、金電極間に実際に分子をはさんで電気伝導度を実測する。

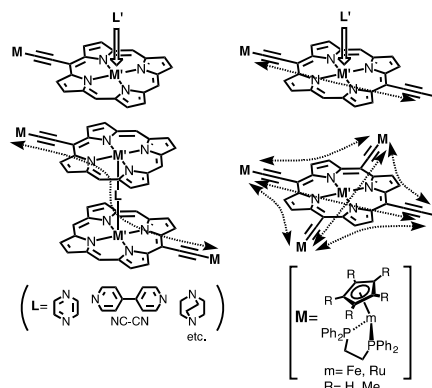
## 3. 研究の方法

前半の研究では、巨大  $\pi$  平面を含むポルフィリンを基本モチーフとし、これにアセチレンを介して酸化還元活性な  $M(\eta^5-C_5Me_5)(dppe)$  ( $M = Fe, Ru$ ) フラグメントを結合させた化合物を合成し、その化合物における金属間相互作用を電気化学的手法および分光学的手法により測定、決定して評価を行う。

後半の研究では、トランスの立体配置を持った  $Ru(dppe)_2$  フラグメントにチオフェンやピリジンなどの配位性置換基を持つアセチリド配位子を導入した分子を設計、合成し、これを金電極にはさんで STM ブレークジャンクション法で単分子の電導度測定を行う。

## 4. 研究成果

申請者らは、これまで、M-L-M 型一次元錯体に関する研究を行ってきたが、分子回路を設計するには、パーツや分岐配線が必要となる。本研究では、二次元構造を有するポルフィリンを基本モチーフとした化合物を設計し、そこにおける電子伝達について精査した。設計したもののうち、合成できたものは検討したのは下図に示した化合物である。

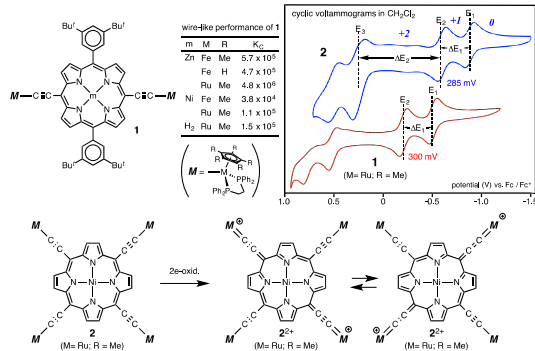


まず単核錯体については、M 部分の酸化還元によってポルフィリン部分の蛍光特性を可逆的に変化させることができた。架橋配位子によって二量化を試みたが、平衡成分として存在することは確認できたものの、単離できるほどの安定性は有していなかった。

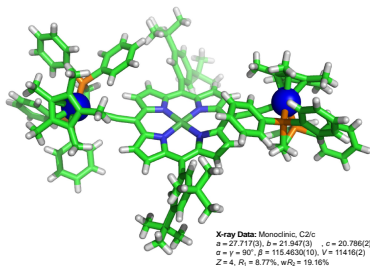
一方、二核錯体については、金属間は 15Å 以上離れているにもかかわらず、他の多環芳香族系などこれまでに報告されている同等の金属間距離を有するリンカーと比べて 2,3 桁よい成績を示すことを、均化定数および電子カップリングを元に明らかにし、ポルフィリン環のリンカーとしての優越性が明らかとなった(次ページの図参照)。また、電子伝達挙動は、ポルフィリンの中心金属 M' に依存し、たとえば、M'=Zn 錯体の場合、上にピリジン類などを配位させることにより、若干ではあるが、金属間相互作用を変化させることに成功した。さらに M'=MnCl の場合には、ピリジンの配位により均化定数が 1/1000 に減少する大きなスイッチング機能を示すことが明らかとなった。これは、ピリジンの配位により、Mn のスピン状態が変化して、配位によって高スピン種が低スピン種に変化したことに起因すると現在のところ推定している。

四核錯体については、単核、二核錯体に適用した方法は中間体が不安定で適用できなかったため、金錯体を中間体とする方法により合成に成功した。すべての M 部分は等価に観察されたことから対称な構造が支持され

た。



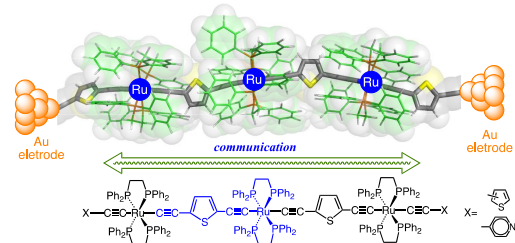
CV 測定では、酸化還元波が大きく分裂することから金属間に強い相互作用が存在することが明らかとなり、その均化定数は二核錯体とほぼ同じ値となった。また、CV からは、二電子酸化種が安定に存在することが予想され、実際に単離することが可能で、(M=Ru; M'=Ni)錯体については、X線結晶構造解析によりその構造を決定した。この化合物について、NMR、X線構造解析は四つの M 部分が等価に観察された。そのような構造をとった場合、分子全体は常磁性となるはずであるが、実際は NMR が測定可能であることから反磁性であり、矛盾が生じている。その解釈としては、上図中に示した二つの極限構造が NMR のタイムスケールより速く相互変換しているということが可能であるが、さらに XPS などによる精密な解析により確定する必要がある。



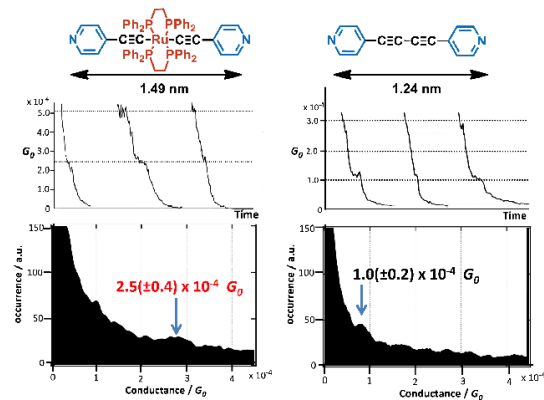
またジカチオンの電子構造を見ると、QCA (quantum cellular automata) に適用可能であり、将来の新たな研究課題として今後新たに取組む計画である。

二番目の課題である単分子測定については、将来的には下図に示した多核錯体を合成してその性能評価を行うことを目的としている。これまで利用してきた電気化学的、分光学的手法は、多核錯体には適用できないため、これに代わる評価法としてブレイクジャンクション法による単分子測定をおこなうこととし、その予備実験として単核錯体の測

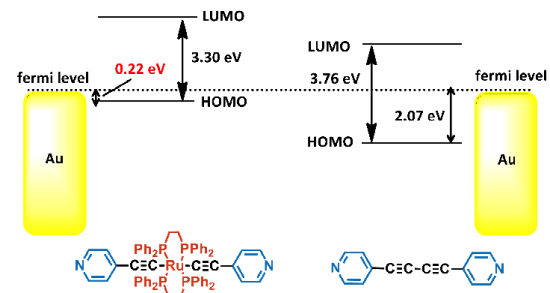
定を行った。これは本学木口教授との共同研究である。



下図に示す単核錯体の測定を行った結果、 $2.5 \times 10^{-4} G_0$  という値が得られた。この値を評価するために、中央のルテニウム部分を取り去った 1,4-ジピリジルブタジンの測定を行った結果、 $2.5 \times 10^{-4} G_0$  であり、N-N 間の距離はルテニウム錯体の方が長いにもかかわらず、大きな値が観察された。



この結果を解釈するために、金のフェルミレベルと、UV および CV から見積もられた HOMO, LUMO レベルと比較した。その結果、ルテニウム錯体の HOMO の方が金のフェルミレベルに近いことが原因と推定している。



最終的に伝導性向上の原因を断定するまで至ってはいないが、いずれにしる金属フラグメントを挿入することによって伝導性が向上したことから、今後多核錯体に新たに挑戦する計画である。分子ワイヤーの大きな問題は、長くなればなるほど指数関数的に伝導性が低下することであるが、このように金属フラグメントを挿入することにより、この欠点を改善できるめどが立った。

本研究を得られた結果を複合化することにより、より高機能分子デバイスの開発が期待される。

## 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4件)

Masahito Murai, Manabu Sugimoto, and Munetaka Akita, Zinc-porphyrins functionalized with redox-active metal peripherals: enhancement of  $d\pi-\pi$  interaction leading to unique assembly and redox-triggered remote switching of fluorescence, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16108 - 16120. (DOI: 10.1039/C3DT51675J) 【査読あり】

Hiroyuki Nitadori, Takeshi Takahashi, Akiko Inagaki, and Munetaka Akita, Enhanced Photocatalytic Activity of  $\alpha$ -Methylstyrene Oligomerization through Effective Metal-to-Ligand Charge-Transfer Localization on the Bridging Ligand, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 51 - 62. 【査読あり】

Makoto Hatakeyama, Satoshi Yokojima, Keiko Shinoda, Takashi Koike, Munetaka Akita and Shinichiro Nakamura, Theoretical Study on the Photocyclization Mechanism of Diarylethenes with Transition Metal Substituents, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 679 - 686. 【査読あり】

Huifang Li, Takashi Koike, and Munetaka Akita, Color Change of Redox-active Organometallic Dithienylethene Complexes by Photochemical and Redox Processes, *Dyes and Pigments* **2012**, 92, 854 - 860. 【査読あり】

〔学会発表〕(計4件)

Masanori Ono, Kentaro Mishiba, Takashi Koike, Yuya Tanaka and Munetaka Akita, Organometallic Molecular Wires with Porphyrin-linkers, International Symposium on Molecular Materials & Devices (平成25年11月4-8日、東京工業大学)

Takashi Koike and Munetaka Akita, Visible light-Driven Organometallic Catalysis, Frontier 2012(平成24年12月2-6日、レンヌ、フランス)

Munetaka Akita, Photochromic Organometallics: Switching and Multi-color Chromism of Dithienylethene Complexes, Symposium on Photoactive Synthetic

Materials 2012 (SPASM2012) (平成24年9月13-14日、プロツワフ、ポーランド)

Munetaka Akita, Molecular Devices Based on Carbon-rich Organometallics, 2011 Inorganic Conference of the Royal Australian Chemical Institute and the New Zealand Institute of Chemistry (IC'11) (平成23年12月4-8日、パース、オーストラリア)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~smart/smartj.html>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

穠田 宗隆 (AKITA, Munetaka)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：50167839

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし