

研究種目： 基盤研究(C)
研究期間： 2007 ~ 2010
課題番号： 19550138
研究課題名(和文) 直交配向分子を用いた電子移動を伴わない新規情報伝達素子の合成と論理回路への展開
研究課題名(英文) Syntheses of noble signal transduction molecules possessing two orthogonally oriented redox moieties and their application to logical gates
研究代表者
植田 一正 (UEDA KAZUMASA)
静岡大学 ・ 工学部 ・ 准教授
研究者番号： 10275290

研究代表者の専門分野：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：分子素子

1. 研究計画の概要

近年シリコンデバイスの超微細化および高集積化の進展とともに、半導体集積化技術には電子伝導に伴う様々な問題が顕在化している。そのうちのひとつに、素子の発熱があり、現在の冷却技術では安定動作の維持の限界に達している。もうひとつに、素子と素子を接続する配線の抵抗成分が増大し、情報の伝達の時間が増大するという問題もある。現在の微細化状況では、微細化が進めば発熱に伴う動作の不安定化と動作速度の遅延の増大という結果をもたらす。微細化のメリットが消失する。電子回路の部品として分子を用いることは、超微細化および集積化の問題を容易に克服すると考えられるが、単純なシリコンデバイスの機能の置き換えだけでは、電子伝導に伴う上記の問題点は未解決のままである。そこで本研究では、既存の電子部品を模倣するのではなく、レドックス中心が直交配向した有機分子を用いて電子伝導によらない情報伝達機能を有するデバイス構築を行う事により、上記問題点の克服を目指す。

本研究目的に適した分子は、(1) 近接位に固定された電気化学的に可逆で化学的に安定なレドックス中心を有し、(2) 隣接分子のクーロン相互作用により電荷のトンネルが可能なレドックス中心間の強いカップリングを有するが(3) 二つのレドックス中心が、異なった電荷を持つ(金属錯体での混合原子価)状態を実現する分子である。上記要件を満たす分子として直交配向分子を候補とした。直交配向分子は、レドックス中心が直交配向することにより、平面分子とは異なり、レドックス間の共役は遮断されている(要件(3)を満たす)が、分子間相互作用

よりも強い空間を介した分子間相互作用(要件(2)を満たす)が期待できる分子である。そこで、まず直交配向分子の合成を試み、そのレドックス中心間相互作用をこの分子の酸化還元挙動により明らかにする。第2に、先の結果を踏まえ、分子内での電荷の偏り(混合原子価状態)を実現するために、レドックス中心の π 共役系の拡張や縮小あるいは炭素原子のカルコゲン原子置換による調整を分子軌道計算による予測と、合成による実証により行う。第3に、隣接分子からのクーロン相互作用により、分子内の電荷分布を容易に変化可能なレドックス部位間の調整を行う。

2. 研究の進捗状況

2つのレドックス中心が sp^3 炭素によって直交配向した分子の合成法が確立され、二電子一段階の酸化還元反応が起こることが明らかになっている。この分子を素子として用いるためには、基板への固定法を確立しなければならない。この方法には2つ考えられる。1つは、分子の末端にアンカー部位を導入すること、もう1つは結晶性の高い均一な薄膜の作成方法を確立することである。アンカー部位の導入の前に、これまでに得られた分子の単結晶作成条件を検討した。種々の作成条件を検討したが結晶性の高い固体は得られなかった。次に、レドックス中心に強い分子間相互作用を導入することにより、結晶内で2つのレドックス中心を直交配向させる方法を検討した。ここでレドックス中心として、テトラチアフルバレンチオキノン-1,3-ジチオールメチドを用いることとした。これまで、この分子の誘導体は低収率でしか得

られなかったので、まず、高収率大量合成法を確立した。次に、結晶中の分子間配向を制御するために、halogen bondingを導入することとした。Halogen bondingは、ヨウ素等のハロゲン原子と非共有電子対を有する原子との間の相互作用である。テトラチアフルバレノチオキノン-1,3-ジチオールメチドには、 sp^3 混成硫黄と sp^2 混成硫黄の2種類の非共有電子対を供与できる原子が存在する。そこで、ヨウ素の置換したテトラチアフルバレノチオキノン-1,3-ジチオールメチドの誘導体を合成し、その単結晶構造解析を行った。その結果、チオカルボニル基とヨード基との間のHalogen bondingにより、2つのレドックス中心を結晶中で直交配向させることに成功した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

本研究で重要な点の一つにレドックス中心を直交配向させる手法を確立することがある。したがって、レドックス中心の配列方法に halogen bonding が有効に働くことがわかり、さらにレドックス中心を直交配向させる手法を見出したため③を選択した。さらに、レドックス間の相互作用をDFT計算により見積もることができたことも、達成度判定の基準となっている。

4. 今後の研究の推進方策

これまでに、結晶中でレドックス中心を直交配向させる方法を見出したので、レドックス間の相互作用を実験的に検討する方法を確立し、情報伝達の可能性を明らかにする。

5. 代表的な研究成果

(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 11 件)

- (1) Syntheses, crystal structures and DFT calculations of 2-[4,5-bis(ethyl-sulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-(4,5-diiodo-1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolan-4-thione and -one (K. Ueda, K. Suzuki, K. Suzuki, K. Yoza, T. Ishida) *Physica B: Physics of Condensed Matter*, DOI: 10.1016/j.physb.2009.12.023 査読: 有
- (2) (5*E*)-2-[4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-(4-iodo-1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolan-4-one (K. Ueda, K. Yoza) *Acta Cryst. E65*, o2920 (2009). 査読: 有
- (3) 5-(4,5-Diiodo-1,3-dithiol-2-

ylidene)-4,5-bis(methylsulfanyl)-2,2-bi-1,3-dithiole-4(5*H*)-thione (K. Ueda, K. Yoza) *Acta Cryst. E65*, o2831 (2009). 査読: 有

- (4) 5-(4,5-Diiodo-1,3-dithiol-2-ylidene)-4,5'-bis(methylsulfanyl)-2,2-bi-1,3-dithiol-4(5*H*)-one (K. Ueda, K. Yoza) *Acta Cryst. E65*, o2716 (2009). 査読: 有
- (5) Switching of A Single Atomic Spin Induced by Spin Injection: Effect of Spin Relaxation (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) *phys. stat. solidi (c)*, 6, pp. 2113-2118 (2009). 査読: 有

[学会発表] (計 11 件)

- (1) Synthesis of a π Extended Tetrathiafulvalenoquinone-1,3-dithiolemethide Derivative and its Aggregating Property of Metal Compounds (Kazumasa Ueda, Kenta Suzuki, Kengo Suzuki) 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM200) (2009) Rusutsu, Japan.
- (2) ヨウ素置換テトラチアフルバレノチオキノン (およびキノン) -1,3-ジチオールメチドの合成、結晶構造解析および DFT 計算による分子間相互作用の評価(植田一正, 鈴木健太, 与座健治, 石田俊正)日本化学会第90春季年会、2009年3月28日、近畿大学本部キャンパス。
- (3) Spin-atomic vibration interaction and spin-flip Hamiltonian of a single atomic spin (S. Kokado, K. Harigaya, and A. Sakuma), Trends in Nanotechnology 2009 Conference, 2009年9月5日, Barcelona, Spain.
- (4) 単一原子スピンのスピン-原子振動相互作用(古門聡士, 針谷喜久雄, 佐久間昭正)日本物理学会、2009年9月25日、熊本大学黒髪キャンパス。
- (5) Fe_4N 薄膜の負の異方性磁気抵抗効果～少数スピン伝導の証拠～(角田匡清, 駒崎洋亮, 古門聡士, 磯上慎二, 陳哲勤, 高橋研)日本磁気学会 2009年9月14日、長崎大学文教キャンパス。

[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]