

機関番号：13801
 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・教授
 研究者番号：10275290

研究成果の概要 (和文)：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目指し、新規情報伝達素子の合成を試みた。新規情報伝達素子は、(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)状態を実現する必要があると考えられる。そこで、レドックス中心としてテトラチアフルバレノチオキノン (あるいはキノン) -1,3-ジチオールメチド骨格を、これらを直交配向させるために halogen-bonding を用いた。結晶構造解析と DFT 計算より、4、5 位にヨード基の置換したテトラチアフルバレノチオキノン-1,3-ジチオールメチド誘導体で、結晶中、レドックス部位を直交配向することが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：Constructing of noble signal transduction molecules without the use of electrical conduction is one of the current issues for power saving function in logical gates. Our approach to overcome this issue is employing charge propagation for signal transduction system. One of the candidates for such system is a molecule possessing two orthogonally oriented redox moieties. We have succeeded in the syntheses of the iodine group substituted tetrathiafulvalenothioquinone-1,3-dithiolethide derivatives and arranging them orthogonally by halogen bonding in the solid state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究代表者の専門分野：材料有機化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：直交配向分子、情報伝達素子、論理回路、レドックス中心、ヨウ素置換、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、Halogen bonding

1. 研究開始当初の背景

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。もう一つに、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。

2. 研究の目的

そこで本研究では、現存の電子部品を模倣するのではなく、レドックス中心を直交配向させることによる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。本研究では、(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の構築を目指した。

3. 研究の方法

レドックス中心としてテトラチアフルバレノチオキノン (あるいはキノン) -1,3-ジチオールメチド骨格を用いた。これらを直交配向させるために、halogen-bonding を用いた。テトラチアフルバレノチオキノン (あるいはキノン)-1,3-ジチオールメチド骨格の配向は、誘導体の単結晶構造解析により明らかにした。

4. 研究成果

2-[4,5-ビス(メチルスルファニル)-1,3-ジチオール-2-イリデン]-5-(4,5-ジヨード-1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン (**1a**)と-オン(**1b**)、(5E)-2-[4,5-ビス(メチルスルファニル)-1,3-ジチオール-2-イリデン]-5-(4-ヨード-1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-オン(**2**)、2-[4,5-ビス(エチルスルファニル)-1,3-ジチオール-2-イリデン]-5-(4,5-ジヨード-1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン(**3a**)と-オン(**3b**)を合成し、それらの結晶構造解析を行い、さらに**3a**と**3b**のhalogen-bondingによる分子間相互作用をDFT計算により評価した。

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。扇型分子のテトラチアフルバレノチオキノン-1,3-ジチオールメチド誘導体 (**1a**、**2**、**3a**)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、テトラチアフルバレノキノン-1,3-ジチオールメチド誘導体 (**1b**、**3b**)には sp^3 混成硫黄と sp^2 混成酸素の2種類の非共有電子対を供与できる原子存在するので、結晶中

halogen-bonding が実現した。単結晶構造解析の結果より、次のことが明らかとなった。

- 1a**と**3a**で見られたように、チオカルボニル基とヨード基との間の halogen bonding により、隣接する分子同士を直交配向させることができる。
- 1b**と**3b**で見られたように、カルボニル基とヨード基との間の halogen bonding により、隣接する分子同士が同一平面状で分子軸が120度の角度をなす。
- 末端置換基をメチルチオ基(**1a**)からエチルチオ基(**3a**)に変えると、空孔が生成する。
- 置換しているヨード基の数が2個から1個になると、分子の長軸間の相互作用が優先する。

DFT 計算より、隣接分子間の配向はチオカルボニル基とヨード基の間の電荷移動量が最大になる状態であり、ここに結晶場の長距離の相互作用が加わることが明らかとなった。

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4,5位にヨード基を導入することにより、2つのレドックス部位を直交配向することに成功した。

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11件)

- ① Syntheses, crystal structures and DFT calculations of 2-[4,5-bis(ethylsulfanyl)-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.*, **405**(11), pp. S69-S74, (2010). 査読：有
- ② Spin-atomic vibration interaction and spin-flip Hamiltonian of a single atomic spin in a crystal field (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, pp. 114721-1 - 114721-24 (2010). 査読：有
- ③ Anisotropy energy, spin-atomic vibration interaction, and spin-flip Hamiltonian of a single atomic spin system: application to iron ion (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) *phys. stat. solidi (c)*, **7**, pp. 2612 - 2615 (2010). 査読：有
- ④ (5E)-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
- ⑤ 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
- ⑥ 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
- ⑦ 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 No. 10 pp. 2113 – 2118 (2009). 査読：有
- ⑧ Switching of a single atomic spin induced by spin injection: A model calculation (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) *Proc. of the 9th Int. Symp. on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology - ISQM-TOKYO'08* pp. 142 – 145 (2009). 査読：有
- ⑨ Localized quantum spin reversal by spin injection in a spin quantum dot: A model calculation (S. Kokado, K. Ueda, K. Harigaya, A. Sakuma) *PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH*, 204, pp. 1937-1943 (2007). 査読：有
- ⑩ Dithiolene Vanadium Complexes Based Regulated Domain Arrangement by Colloidal Lithography (K. Ueda, M. Utsumi) *Polyhedron*, 26, pp. 2381-2385 (2007). 査読：有
- ⑪ Theoretical study of a localized quantum spin reversal by the sequential injection of spins in a spin quantum dot, (S. Kokado, K. Ueda, K. Harigaya, A. Sakuma) *PHYSICAL REVIEW B*, 76, 054451-1 (2007). 査読：有
- [学会発表] (計 19 件)
- ① Anisotropy Energy, Spin-Atomic Vibration Interaction, and Spin-Flip Hamiltonian of a Single Atomic Spin in a Crystal Field (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) American Physical Society (APS) March Meeting 2011 Texas, USA (2011).
- ② ハロゲン原子とカルボニル基を導入した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および結晶構造解析 (植田一正・鈴木健太・刀川翔太) 日本化学会第 91 春季年会 (2011) 3 月 26 日 – 29 日横浜 神奈川 (2011).
- ③ Syntheses, and crystal structures of 5-[4-(4,5-diiodo-1,3-dithiol-2-ylidene)-5-thio-oxo-1,3-dithiolan-2-ylidene][1,3]dithiolo[4,5-*d*][1,3]dithiol-2-one and 5-[4-(4,5-diiodo-1,3-dithiol-2-ylidene)-5-oxo-1,3-dithiolan-2-ylidene][1,3]dithiolo[4,5-*d*][1,3]dithiol-2-on
- e (Kazumasa Ueda and Kenta Suzuki) 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) Dec. 15 – 20 Hawaii, USA (2010).
- ④ Spin-Atomic Vibration Interaction and Spin-Flip Hamiltonian of a Single Atomic Spin in a Crystal Field (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) The Third International Workshop on Dynamics and Manipulation of Quantum Systems (DMQS2010), Tokyo, Japan (2011).
- ⑤ SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF CARBONYL SUBSTITUTED TETRATHIAFULVALENOQUINONE-1,3-DITHIOLEMETHIDE DERIVATIVES, AND THEIR AGGREGATING PROPERTY OF METAL COMPOUNDS (Kazumasa Ueda, Kenta Suzuki, and Shota Tachikawa) The 12th International Conference on Molecule-based magnets (ICMM2010) Beijing, China (2010).
- ⑥ 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(2010) 大阪 (2010).
- ⑦ 単一原子スピン系のスピン-原子振動相互作用 II (古門聡士、針谷喜久雄、佐久間昭正) 日本物理学会 大阪 (2010).
- ⑧ 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) Rusutsu, Japan (2009).
- ⑨ Spin-atomic vibration interaction and spin-flip Hamiltonian of a single atomic spin (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) 10th Trends in Nanotechnology Conference, Spain (2009).
- ⑩ 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 熊本 (2009).
- ⑪ 扇型有機ドナー分子による多孔質結晶の作成と空孔での金属化合物の自己凝集 (植田一正、片山真宏、鈴木健吾) 日本化学会第 89 春季年会 (2009) 船橋 (2009).
- ⑫ Magnetic Component Aggregation in Tetrathiafulvalenoquinone-1,3-dithiolemethide

de Crystals (Kazumasa Ueda) The 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2008) Florence, Italy (2008).

- ⑬ 窒素-ヨウ素原子間相互作用を利用した有機ドナー分子による多孔質結晶の作成と空孔での金属化合物の自己凝集 (植田一正) 日本化学会代 88 春季年会(2008) 豊島 (2008).
- ⑭ Theoretical study of a localized quantum spin reversal by the spin injection in a spin quantum dot: A data writing method for a single-atom memory (S. Kokado, K. Ueda, K. Harigaya, A. Sakuma) Materials Research Society San Francisco, USA (2008).
- ⑮ Theoretical Study of A Localized Quantum Spin Reversal by The Spin Injection in A Spin Quantum Dot: A Data Writing Method for A Single-Atom Memory (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) The 9th International Symposium on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology (ISQM-Tokyo) 東京 (2008).
- ⑯ A Localized Quantum Spin Reversal by Spin Injection in A Spin Quantum Dot: Effect of Spin Relaxation (S. Kokado, K. Harigaya, A. Sakuma) Trends in Nanotechnology 2008 Conference, Spain (2008).
- ⑰ スピン量子ドットにおけるスピン注入局在量子スピン反転 (古門聡士、針谷喜久雄、佐久間昭正) 日本物理学会 岩手 (2008).
- ⑱ Magnetic properties of nanometer-sized ring structure of dithiolenic metal complexes on SiO₂ substrates (Kazumasa Ueda, Yuichi Mizuchi, Masahiro Utsumi) 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets Peniscola, Spain (2007).
- ⑲ スピン量子ドットにおけるスピン注入・局在スピン反転 II: 模型計算 (古門聡士、植田一正、針谷喜久雄、佐久間昭正) 日本物理学会 北海道 (2007).

[図書] (計 1 件)

Multifunctional Conducting Molecular Materials, G. Saito, R. C. Haddon, F. Wudl, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz and J.-H. Choy Eds., NMP TCNQ BASED MOLECULAR WIRES (K. Ueda, T. Suzuki, R. Kita), Royal Society of Chemistry, pp. 131 - 134 (2007)

[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

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tkueda>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植田 一正 (UEDA KAZUMASA)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号 : 1 0 2 7 5 2 9 0

(2) 研究分担者

古門 聡士 (KOKADO SATOSHI)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号 : 5 0 3 7 7 7 1 9

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :