

令和元年6月2日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17863

研究課題名(和文)化学平衡に基づく制御可能な動的応答性単分子素子の開発とその応用

研究課題名(英文)Utilization of chemical equilibrium toward dynamic single-molecule electronic devices

研究代表者

谷 洋介 (Tani, Yosuke)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：00769383

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子エレクトロニクスは、分子を能動的に電子素子として利用することを目指す学問分野である。中でも、ひとつの有機分子でナノ電極を架橋した単分子素子は、最も基本的かつ重要な研究対象といえる。本研究では、分子特有の機能である化学反応を素子特性に取り入れるべく、安定な架橋形成を可能にするアンカーの評価と、それを用いて形成した分子素子の連続的な伝導特性の評価を行った。その結果、2種の分子素子において分子に由来する整流特性を観測することに成功した。特にそのうちの1つでは、この整流性が時間変化することを見出した。種々の対照実験から、この挙動は分子の動的な構造変化を反映していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子エレクトロニクスの研究では従来、時間的に変化しない静的な特性が主に注目されてきた。計測対象の中心は剛直な分子骨格や単純な炭素鎖であり、分子の運動や化学反応といった動的な特性は抑制すべき課題と考えられてきた。本研究のおよびその成果は、それら動的な特性を積極的に素子特性として利用するために重要な知見を与えるものである。単分子の架橋構造において重要な分子と電極の接合とその伝導特性の時間変化に関する知見が得られた他、接合ではなく分子に由来する素子特性の時間変化の観測にも成功した。これらの成果は、分子科学に基づく動的応答性を情報処理技術に応用するための重要なマイルストーンとなることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Molecular electronics is a discipline that aims to actively use single molecules as electronic devices. A single molecule device in which a nanoelectrode is bridged by one organic molecule can be regarded as the most basic and important research object. In this research, in order to incorporate chemical reactions, which are functions unique to molecules, into device characteristics, we evaluate anchors that enable stable junction formation, and evaluate the continuous conduction characteristics of molecular devices formed using them. As a result, we succeeded in observing rectification characteristics derived from molecules in two types of molecular devices. Particularly in one of them, it was found that this rectifying property changes with time. Various control experiments suggested that this behavior reflects the dynamic structural change of the molecule.

研究分野：分子エレクトロニクス、有機合成化学

キーワード：ブレイクジャンクション法 単分子素子 分子ダイオード ゆらぎ

1. 研究開始当初の背景

個々の分子を極小の電子素子とした電子回路や情報処理システムの構築を目指す分子エレクトロニクスにおいて、ひとつの有機分子で電極を架橋した「単分子素子」は、最も基本的な研究対象である。分子の高い設計性とそれを実現する有機合成技術は、分子構造—電気特性相関の理解に大きく貢献してきた。しかし研究開始当初、単分子素子の電気特性は分子構造が一意に安定した状態でしか測定されておらず、得られる電気特性のほとんどは静的な（時間変化しない）ものであった。

単分子素子の動的応答性（時間変化する電気特性、ゆらぎ）は、現行の電子回路にはない素子や、脳を模した情報処理などを実現しうる重要な機能として期待されている。代表的な特性である確率的スイッチング（二つの伝導度間をランダムな時間間隔で遷移する現象、Random Telegraph Signal, RTS; 図1）は、数例の単分子素子で偶発的ながら観測されていた (*Science*, 2016, 352, 1443 等)。しかし、RTS の発生機構や分子構造との相関はほとんど不明で、分子設計による RTS 特性の制御は不可能であった。

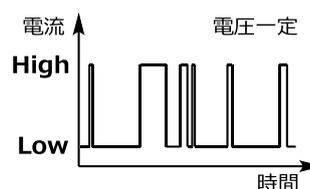


図1：RTSの模式図。

2. 研究の目的

研究代表者は、分子構造が一意に決まらない系を意図的に構築すれば「動的応答性」を示す単分子素子が開発できるのではないかと考え、単分子の化学平衡に注目した。平衡では順・逆両方向の反応速度が等しいため、多数分子の集合体（バルク）においては見かけ上反応は起きておらず物性は変化しない。しかしひとつの分子に注目すると、その構造は平衡下で確率的に変化を繰り返すため一意には決まらない。そこで本研究では、1分子の架橋を保ち電圧を印加した状態で化学反応を連続的に起こすことで、分子の確率的構造変化を素子の動的応答性として検出することを試みた。その実現に向けた課題として、以下に挙げる3つを具体的に設定し、解決することを目的とした。(1) 反応前後で大きな伝導度差が期待できる分子の設計と合成、(2) 架橋および伝導度の安定性に優れた、分子と電極の接合基（アンカー）の開発、(3) 分子素子の伝導特性の評価。

3. 研究の方法

本研究ではベンゾインを基盤とした3種類の分子を設計し、研究を遂行した。ベンゾインは、ひとつの sp^3 炭素を挟んで左右の共役系に HOMO・LUMO がほぼ局在化したドナー・ σ ・アクセプター(D σ A)型分子である。①転位反応でその配向が逆転し、②エノール化では共役系が対称に伸長、さらに③酸化により交差共役系分子に変換される。①～③は平衡反応で、反応条件によって反応速度や平衡定数を制御できる。各反応の前後では、過去の研究例から電流—電圧 (I - V)特性が大きく異なると予想され、定電圧で電流値の時間変化 (I - t)を測定すると、確率的な構造変化に伴って電流値が変化し、RTS を発振すると期待した。具体的には、以下の3つの観点から研究を実行した。

- (1) ベンゾインの①～③に挙げた反応に適した、3種の分子骨格の設計と合成
- (2) 種々のアンカーを有するベンゾイン誘導体の合成と単分子伝導特性の評価
- (3) 化学反応の条件検討および単分子計測

4. 研究成果

(1) 分子の設計と合成

反応①に適した分子として 4,4'位にアンカーをもつベンゾインを設計し、ベンズアルデヒド誘導体のベンゾイン縮合や菌頭カップリングによって合成に成功した。一方、反応②、③に対応する分子は、合成が困難、または目的分子の安定性が低いことがわかり、この段階で当初設計した分子に関する検討は中断した。なお、検討過程において偶然、興味深い光学特性を有する分子を見出すことに成功している。

(2) アンカーの評価

STM-BJ 法と呼ばれる単分子計測法によりアンカーの評価を行った。アンカーは一般に、電極に用いる金表面との接合様式によって異なるコンダクタンスを示す。最も頻繁に用いられるアンカーはチオール基であるが、接合様式によって大きなコンダクタンス変化を生じることがわかっている。またチオール基はしばしば保護された状態で合成され、脱保護条件下で計測がなされるが、これは素子の動作条件を制限することになる。実際に無保護のチオール基を有するベンゾインも合成を検討したが、単離できなかった。以上の理由から、本研究では取りうるコンダクタンスの幅が狭く、脱保護を必要としないアンカーが必要となった。種々のアンカーをもつベンゾインを合成し検討した結果、エチニル基をアンカーとするベンゾイン **1** が上記の要請を満たすことを見出した。エチニル基は菌頭カップリングによって容易に有機分子に導入できるが、これをアンカーとして利用した例は未だ限られている。本研究ではエチニル基のアンカーとしての特性についても有用な知見が得られた。

(3) 化学反応の条件検討および単分子計測

ベンゾインはその $D\sigma A$ 型構造から、静的な素子特性として整流性を有すると期待され、本研究はこの予想に基づいて計画されていた。そこでまず、反応①が有意な時間スケールで起こらないと考えられる低温・真空下において、MCBJ 法を用いてベンゾイン **1** 単分子素子の $I-V$ 特性を評価した。その結果、期待通り整流性を観測することに成功した (図 2)。本研究では報告例の少ないエチニル基をアンカーとしているが、1,8-ノナジンを用いた対照実験では同様の整流性は観測されなかった。これにより、分子 **1** の整流性は、アンカーや電極界面ではなく分子骨格に由来するものであることを明らかにした。

続いて塩基性条件下での転位反応を観測すべく、溶液中で各種有機塩基を添加して計測を試みた。しかし、明確な単分子架橋を観測できなくなることがわかった。電極を皮膜したデバイスを用いた計測や、塩基に代えて酸触媒を用いる条件などは、今後検討する価値があると考えられる。

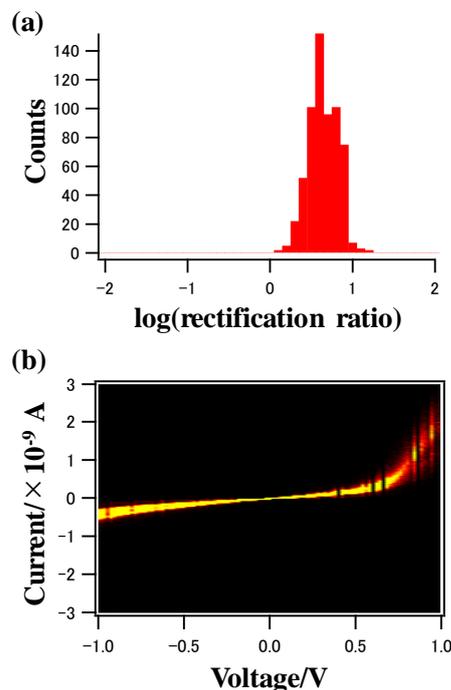


図 2 : 分子 **1** の整流性。整流比は ± 1 V における電流値の比として算出した。

本研究では、分子 **1** の対照実験として、エチニル基をアンカーとするスチルベン **2** についても I - V 特性を評価した。このとき予想に反し、整流比が約 10 にもなる大きな整流性が観測され、更には整流比が時間変化する様子がみられた (図 3)。これはまさに本研究で達成目的とした動的応答性であるため、その原理を明らかにするべく、いくつかの対照実験を行った。アンカーが分子 **2** と同じである 1,8-ノナジインでは、整流性や整流比の時間変化は観測されなかった。一方、チオール基をアンカーとするスチルベンでは同様の現象が観測された。これらの結果は、整流性および整流比の時間変化がスチルベン骨格に由来することを示唆している。しかし、従来提唱されている機構ではスチルベンの整流性は説明できない。さらなる研究によって、新たな分子ダイオードの設計指針を確立することが必要である。整流性、および整流比が変化する要因を特定することで、その頻度などの支配因子を明らかにでき、化学的に制御可能な動的応答性単分子素子の実現につながると期待される。

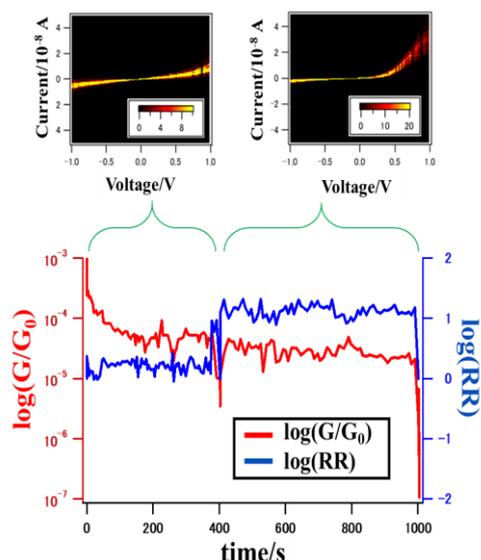


図 3 : 分子 **2** の伝導特性の時間変化。400 s 付近で整流性が現れたことがわかる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. 査読あり [Tani, Y.](#); Ogawa T.
“Palladium-Catalyzed Double Carbonylative Cyclization of Benzoin: Synthesis and Photoluminescence of Bis-Ester-Bridged Stilbenes”
Org. Lett. **2018**, *20*, 7442–7446. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b03169.
2. 査読あり Fujihara, T.; Sawada, A.; Yamaguchi, T.; [Tani, Y.](#); Terao, J.; Tsuji, Y.
“Boraformylation and Silaformylation of Allenes”
Angew. Chem., Int. Ed. **2017**, *56*, 1539–1543. DOI: 10.1002/anie.201611314

[学会発表] (計 30 件)

1. [Yosuke Tani](#), Takuji Ogawa
A Rigid π -system That Shows Enhanced Emission in the Solid-state; Versatile Synthesis and Photoluminescence of Ester-bridged Stilbenes
The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (2018)
2. 谷口 広樹, [谷 洋介](#), 森川 高典, 筒井 真楠, 谷口 正輝, 小川 琢治
スチルベン単分子架橋における電流-電圧特性の経時変化
応用物理学会秋季学術講演会 2018 (2018)
3. [谷 洋介](#), 小川 琢治
剛直で置換基をもたないパイ共役分子の固体における発光増大の機構
2018 年光化学討論会 (2018)
4. [Yosuke Tani](#), Takuji Ogawa
Synthesis and Solid State Emission Enhancement of Benzoin-Derived Fused π -Conjugated Molecules; Impact of the Peripheral Structure on the Nonradiative Decay
日本化学会第 98 春季年会 (2018)
5. Hiroki Taniguchi, [Yosuke Tani](#), Takanori Morikawa, Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi, Takuji

Ogawa

The evaluation of I-V characteristics of single benzoin molecule using mechanically controllable break junction method

International Workshop on Molecular Architectonics 2018 (2018)

6. Yosephin D. Rahmayanti, Yosuke Tani, Takuji Ogawa Synthesis and optical properties of boron-bridged benzoin derivatives International Workshop on Molecular Architectonics 2018 (2018)
7. Yosuke Tani, Takuji Ogawa
Synthesis and Photoluminescence of Carbonyl-Bridged Benzoin Derivatives; Impact of the Peripheral Structure on the Nonradiative Decay
International Workshop on Molecular Architectonics 2018 (2018)
8. Yosephin Dewiani Rahmayanti, Yosuke Tani, Takuji Ogawa
Boron-Bridged Benzoin Derivatives by Utilizing Intramolecular B-N Coordination and Its Impact on Photophysical Properties
「高次複合光応答」「分子アーキテクト」「精密制御反応場」「光圧ナノ物質操作」新学術4領域合同シンポジウム (2017)
9. Yosuke Tani, Takuji Ogawa
エステル架橋スチルベン誘導体の合成と発光特性；無輻射失活に対する縮環構造の影響
「高次複合光応答」「分子アーキテクト」「精密制御反応場」「光圧ナノ物質操作」新学術4領域合同シンポジウム (2017)
10. 谷口 広樹, 谷 洋介, 森川 高典, 筒井 真楠, 谷口 正輝, 小川 琢治
機械制御ブレークジャンクション法を用いた単一ベンゾイン分子の I-V 特性評価
第8回分子アーキテクトニクス研究会 (2017)
11. Yosephin Dewiani Rahmayanti, Yosuke Tani, Takuji Ogawa
Syntheses, Structure and Photophysical Properties of Boron Bridged-Benzoin Derivatives
Seoul National University - Osaka University Jouint Symposium (2017)
12. Yosuke Tani, Takuji Ogawa
Expeditious synthesis and an unorthodox aggregation-induced emission enhancement of bis-ester-bridged diarylethenes
Seoul National University - Osaka University Jouint Symposium (2017)

〔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

小川研究室 | 大阪大学大学院 理学研究科 化学専攻

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/ogawa/>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。