

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310090

研究課題名(和文)発光およびスピン伝導を実現する単一分子デバイスの創成戦略の確立

研究課題名(英文)Molecular design and exploitation of emitting and spin transport single-molecular devices

研究代表者

田中 一義 (TANAKA, KAZUYOSHI)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90155119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円

研究成果の概要(和文)：単一分子発光デバイスの作製を目的として、数ナノメートルから10ナノメートル超級の長さを有する共役電子伝導ワイヤー部分と発光性分子部位もしくはスピン機能分子部位からなる分子全長の異なる共役有機超分子の合成を行った。さらにそれら合成分子の電気化学測定、吸収・発光スペクトル測定の結果をもとにレドックス特性ならびに発光特性の分子長依存性について検討した。

研究成果の概要(英文)：To exploit light-emitting and spin-transport single-molecular devices with nanoscale dimension, we have successfully prepared giant conjugated molecules containing strong light-emitting and/or spin-containing molecular core units and long oligothiophenes as molecular wires. Sequential coupling reactions gave a series of giant conjugated light-emitting molecules, the lengths of which reach over 10 nm. The electronic properties of these giant molecules were investigated by the electrochemical and electronic absorption and/or emission spectroscopic measurements.

研究分野：量子機能材料

キーワード：1分子科学 分子発光素子 分子スピン素子 複合有機超分子 ナノギャップ電極

## 1. 研究開始当初の背景

すでに良く知られている通り、既存の電子デバイスの微小化の限界が "More than Moore" のコンセプトとともに議論されている。こうしたトップダウン方式の極微小デバイス作製に拮抗する形で、分子を基礎にしたボトムアップ方式による分子ナノエレクトロニクスデバイス作製に向けた努力が21世紀初頭からここ10年あまり営々と蓄積されている。

この動きは単一分子ナノデバイスの設計・作製においても顕著であるものの、現状では、分子合成を得意とする化学者の知見及びノウハウの集積が必ずしも反映されないまま、比較的「単純でありきたりの分子」をナノ電極に接合しただけの初期的な計測を行うことが多く、しかもナノギャップ電極の作製・計測技術における再現性の低さから、ブレイクジャンクション法などの単純な手法によって単一分子の電気抵抗計測を行っているに過ぎないことなどが散見される。特に本格的な単一分子デバイス用の超分子の合成開発が行われないまま、最近のエネルギー・エコ政策による研究費の傾斜もあって、ナノ分子科学はいくぶん減速していると言わざるをえない。一方、欧米を始め、中・韓などアジア諸国は着実にこの研究を進めている。

## 2. 研究の目的

こうした我が国の状況を打開するために、本研究代表者は、機能性分子合成化学者と微細加工を専門とする電子工学者との間で緊密な連携を図ることのできる研究チームを編成し、上記のように我が国においてやや閉塞状況にある分子ナノエレクトロニクスを再度推進して、単一分子デバイスの実現に資する真の先導的研究を目指している。今回編成する研究チームでは、発光分子・

高スピン分子をはじめとする有機分子合成で成果をあげている機能性分子合成化学の研究者、ボトムアップ技術で到達可能な10~20 nm級の長さを有する巨大共役電子伝導ワイヤーの精密合成技術で成果を挙げている研究者とともに、分子ナノエレクトロニクスにとって裏方的に見えながら中心的役割を果たす高信頼性ナノギャップ電極作製技術を開発し、10 μm角のチップに合計432個のナノギャップ電極(20 nm以下)を歩留まり80%以上で作製できる技術をもつ研究協力者を擁している。こうした世界トップレベルの要素技術を機動的かつ有効に活用することにより、複合有機超分子とナノギャップ電極を接続して得られる単一分子デバイス作製のプロセスへと展開し、有用な分子ナノエレクトロニクスの例証・確立に向けた研究を効果的に推進する。

## 3. 研究の方法

本研究課題でターゲットとする複合有機超分子は、分子ワイヤー部分と機能分子部分からなる。ワイヤー部分としては、ワイヤー内の共役によるスピン電気伝導を確保しつつ、嵩高い置換基により外部分子との絶縁性を確保した被覆型オリゴチオフェンを用いる。この精密合成を分子研グループ(田中彰治)が担当する。重要な点は、ナノギャップ電極幅と機能分子部分の長さにより、ワイヤー部分の分子長が一意に決まってしまうことである。このためnm単位で様々な分子長のワイヤーを準備する必要があり、高効率な合成を目指して研究を推進する。またワイヤー部分と電極部分との接合を確かなものとするため、合成分子ワイヤーの一端にアンカーと呼ばれる官能基を導入する必要があり、この部分についても適切な官能基選択と合成技術開発が必要となる。

次に機能分子部分については、発光分子と高スピン分子の新規合成を京大グループ(田

中一義)が担当する。機能分子としては、発光分子や高スピン分子を考えており、これら機能性分子の開発は所望の電子状態を得るために、分子構造や置換基の微調整をしながら行う必要があり、量子化学計算を駆使した分子設計を援用して実施する必要がある。

また研究協力者である東洋紡グループ(佐藤万紀)はすでに高効率発光を確認済みの発光分子群を擁しており、これらも機能発現部位として有効利用する。

最後に上記で得られた各種分子パーツを結合し、複合有機超分子を完成する合成研究について京大グループ(田中一義)が担当する。分子ワイヤー部分と機能分子部分の異種分子パーツの結合のために、各分子パーツの末端につけた官能基同士のいわゆるカップリング反応を高効率に実施する必要があり、合成経路戦略の確立を図る。

20 nm 以下の間隔を持ったナノギャップ電極と、複合有機超分子の両端にあるアンカー基に脱水素反応を起こさせることにより、電極と硫黄原子の化学結合が形成される。ナノギャップ電極間に、この複合有機超分子が架橋する確率はそれほど高くはないとは予想されるが、分子が比較的剛直であること、基板表面との相互作用が比較的小さくなるようにワイヤー部分を被覆していることなどから考えて、十分に起こりうると考えている。このようにして単一複合有機超分子の電流注入による単一分子特性を計測することが可能になる。

このために、研究協力者である東洋大グループ(和田恭雄)は、研究期間中に、ナノギャップ電極のさらなる改良、歩留まり率の向上を図るとともに、単一分子特性計測技術の開発ならびに観測を実施する。

#### 4. 研究成果

(1) 機能性分子パーツの開発：発光機能分子としては、東洋紡グループが先攻して

各種の候補化合物の合成に成功した(図1)。分子ワイヤー部分との化学結合形成により超分子を合成するためにこれらの分子の両末端は臭素原子で終端してある。

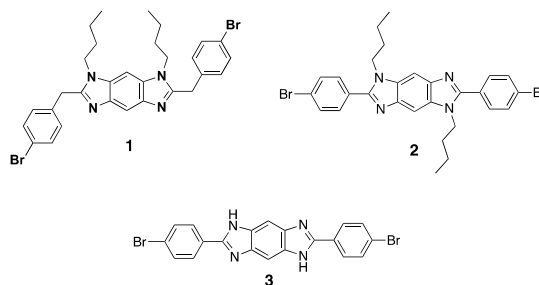


図1. 開発した発光機能分子群.

このうち、分子1がコア分子として適切であることがわかった。

一方、スピン機能分子としては、京大グループが開発を担当し、図2に挙げたような一連の中性高スピン分子(6)や多段階酸化によって順次スピン多重度が高くなる分子(7-8)などの合成に成功し、そのスピン多重度の決定に成功した。分子6は、中性状態でスピン3重項状態の高スピン分子であり、McConnell 則に従ってシクロファン骨格を通じて2つのニトロキシドラジカル部位上のスピン間に強磁性的相互作用が働くことを確認した。また分子7は中性状態では閉殻電子構造であるが、酸化することにより生じたスピン中心間に強磁性的相互作用が期待される系である。特に、分子8は1電子酸化によって、スピン多重度が顕著に高くなり、分子内に局在したスピンと非局在化したスピンの共存し得る興味深い分子であることを明らかにした。このことは、こうした分子を分子ワイヤーに繋げて超分子化した際に、分子ワイヤーを伝導する電荷担体との磁氣的相互作用によって、通電のオン・オフによって、コア分子のスピン多重度をスイッチングできることを意味しており、スピン伝導を実現するコア分子の候補として最適であることを示している。

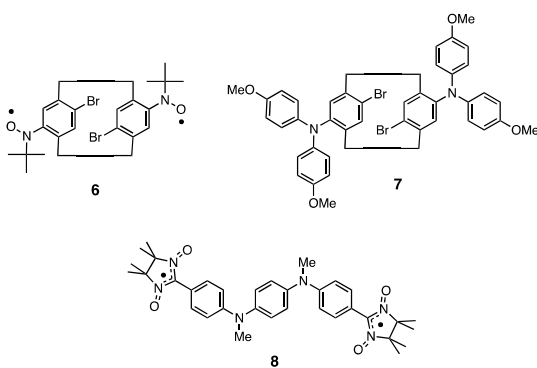


図2. 開発したスピン機能分子群.

(2) 分子ワイヤーの開発: 機能性コア分子に結線する分子ワイヤーとしては、分子研グループがこれまで開発してきた被覆型オリゴチオフェンを応用して、適切な分子長を持つオリゴマーを精密合成化学の手法で作製した(図3)。本研究では、ナノギャップ電極との接続と機能性コア分子との接続を図るために、図に示したように両末端につける官能基を違えたものを合成する必要があったために、新たに合成経路の開発を行った。

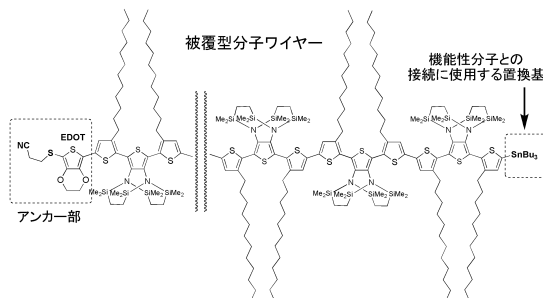


図3. 分子ワイヤー部分として使用する10~20 nm長の被覆型オリゴチオフェン

(3) 電子伝導ワイヤー部位と発光部位を有する 共役有機超分子の合成: (1)と(2)で合成に成功した各パーツを化学結合によって繋げるにより、超分子化することが、本研究における目的の主たるものである。例えば、発光部位として図1の分子1を有する超分子4は図4のスキームに従い、主としてワイヤー部位の伸長や機能性部位と連結のためには、クロスカップリング反応の一つである Stille 反応を利用して合成、さらに単離精製した。得られた化合物の同定は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、MALDI-TOF-MS により行った。

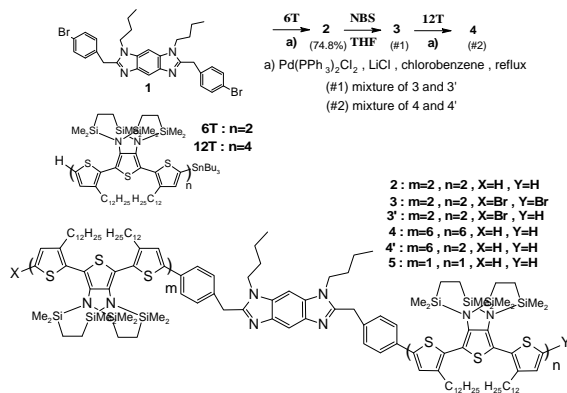


図4. 分子4の合成スキーム.

分子2のジブロモ化反応では目的とするジプロモ体3の他にモノプロモ体3'が副生成物として得られた。これらを単離することは困難であったため、そのまま12Tとのカップリング反応を行い、得られた4と4'の混合物を最終的にGPCにより分離精製した。

(4) 共役有機超分子の物性: サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により得られた分子2、6T、12Tの酸化還元電位を表にまとめた(表1)。

表1. 分子2、6T、12Tの酸化還元電位<sup>a</sup>

Compound	E <sub>1</sub> (in V)	E <sub>2</sub> (in V)
2	0.41	-
6T	0.42	-
12T	0.34	0.50

<sup>a</sup> Conditions: 0.1 mM solution containing 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in THF, potential, vs. Fc/Fc<sup>+</sup>, Pt electrode, 298K, scan rate 100mVs<sup>-1</sup>.

3分子全てにおいて可逆な酸化還元波を観測することができ、酸化体を比較的安定に発生できることがわかりホール輸送型分子ワイヤーとして働くことがわかった。一方、還元体の生成は確認する事ができなかった。分子2は、分子中央部に位置する発光部位により共役が切断されているため、観測された酸化過程は左右のワイヤー部位が独立に酸化される2電子酸化過程であるとわかった。このことは2と6Tの第1酸化電位と似た値を示していることから示唆された。

次に分子1、2、4、5、6T、12Tの電子状

態について知見を得るために吸収スペクトルを測定した。その結果を図5に示した。

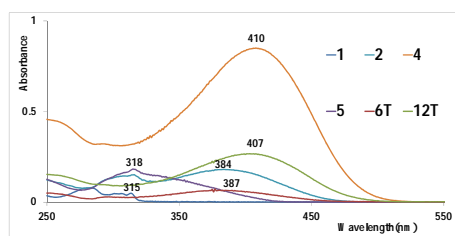


図5. 分子 1, 2, 4, 5, 6T, 12T の室温 THF 溶液中の吸収スペクトル.

オリゴチオフェン部分の鎖長が長くなるとともに吸収極大波長  $\lambda_{max}$  が長波長シフトすることがわかった。また、CV 測定の結果と同様に、分子 2 および 4 は 共役を分断されているため、吸収極大波長は 6T および 12T の  $\lambda_{max}$  とほぼ同じ値を示すことがわかった。一方、発光スペクトルを測定したところ、分子 1 は、330 nm に極大発光波長を示すのに対して、6T や 12T の極大発光波長は 500 nm 付近であることがわかった。今回合成に成功した 共役有機超分子 3, 4, 5 の極大発光波長は 520 nm 付近であり、励起波長を変えても変化しないことから判断して、ワイヤー部位から発光していることがわかった。このことは、分子ワイヤー部位と発光機能分子部位の HOMO-LUMO ギャップの精密な制御が発光機能性中心からの発光を誘起する際に重要となることを示している。

(5) 単一分子測光システムの開発: (4) で合成した 共役有機超分子群の単一、もしくは少数分子からの電界発光特性を測定するために、東洋大グループは測定システムの構築を行った。シールドボックス内に 4 端子プローバーと様々な波長の光に対応する光検出器と光路系を組み合わせ、さらに発光の分散度も調べるためにミニ分光器も導入したコンパクトな測定系である。またギャップ長が 20 nm 程度の縦型ナノギャップ電極の試作に成功し、測定システム内のプローバーを用いて、電極の性能について評価した。また予備的な

実験として標準サンプルにより、測光システムの動作確認をした。今後、共役有機超分子群のナノギャップ電極への接合実験と、電界発光特性の測定解析を実施する。

## 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7件)

Yuichiro Kameoka, Masashi Uebe, Akihiro Ito, Tohru Sato, and Kazuyoshi Tanaka, "Fluorescent Triphenylamine Derivative: Theoretical Design Based on Reduced Vibronic Coupling," *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 615, 44-49.

Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, Takashi Matsumoto, and Kazuyoshi Tanaka, "Electronic Structure of Tetraaza[1.1.1.1]o,p,o,p-cyclophane and Its Oxidized States," *RSC Adv.*, **2014**, 4, 39476-39483.

Akihiro Ito, Ryohei Kurata, Daisuke Sakamaki, Soichiro Yano, Yosuke Kono, Yoshiaki Nakano, Ko Furukawa, Tatsuhisa Kato, and Kazuyoshi Tanaka, "Redox Modulation of Para-Phenylenediamine by Substituted Nitronyl Nitroxide Groups and Their Spin States," *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 12858-12867.

Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, Ko Furukawa, Tatsuhisa Kato, and Kazuyoshi Tanaka, "Meta-Para-Linked Octaaza[1<sub>8</sub>]cyclophanes and Their Polycationic States," *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 2947-2956.

Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, Ko Furukawa, Tatsuhisa Kato, Motoo Shiro, and Kazuyoshi Tanaka, "Polymacrocyclic Oligoarylamine with Pseudobeltane Motif: Towards a Cylindrical Multi-Spin System," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 12776-12781.

Yuichiro Yokoyama, Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, Kazuyoshi Tanaka, and Motoo Shiro, "A Triphenylamine Double-Decker: From a Delocalized Radical Cation to a Diradical Dication with an Excited Triplet State," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 9403-9406.

Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, Kazuyoshi Tanaka, Ko Furukawa, Tatsuhisa Kato, and Motoo Shiro, "1,3,5-Benzenetriamine Double- and Triple-Decker Molecules," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 8281-8281.

[学会発表](計13件)

Ryohei Kurata, Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, and Kazuyoshi Tanaka, "Preparation and Characterization of a Polymacrocyclic Arylamine Containing Localized Spins," International Conference on Synthetic Metals (ICSM) 2014, Turku, Finland 30 June - 5 July, 2014.

Masashi Uebe, Akihiro Ito, and Kazuyoshi Tanaka, "Structural Change in Oxidized States of

9,10-Diaminoanthracenes and Their Electronic Structures,” International Conference on Synthetic Metals (ICSM) 2014, Turku, Finland 30 June - 5 July, 2014.

風間達也, 上辺将士, 伊藤彰浩, 田中一義, 「ニトロキシドラジカル置換カルボラン誘導体の合成とスピン状態」, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7日~9日, 東北大学川内キャンパス・萩ホール

上辺将士, 伊藤彰浩, 田中一義, 「カルボラン含有芳香族アミンの合成と電子物性」, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7日~9日, 東北大学川内キャンパス・萩ホール

大西亜維良, 倉田亮平, 伊藤彰浩, 田中一義, 「フェニレン架橋したテトラアザシクロファンダイマーの合成と電子物性」, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7日~9日, 東北大学川内キャンパス・萩ホール

倉田亮平, 伊藤彰浩, 田中一義, 「ヘキサベンゾコロネンからなるアザシクロファンの合成と電子物性」, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7日~9日, 東北大学川内キャンパス・萩ホール

Soichiro Yano, Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, and Kazuyoshi Tanaka, “Synthesis and Electronic Properties of 4-Hydroxyphenyl-Group-Substituted Arylamines,” 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Taipei, 28 July – 2 August, 2013.

Masashi Uebe, Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, and Kazuyoshi Tanaka, “Synthesis and Electronic Properties of Boron-Nitrogen-Substituted Anthracene Derivatives,” 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Taipei, 28 July – 2 August, 2013.

Ryohei Kurata, Mariko Kinoshita, Daisuke Sakamaki, Akihiro Ito, and Kazuyoshi Tanaka, “Preparation and Characterization of a Polymacrocyclic Oligoarylamine,” 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Taipei, 28 July – 2 August, 2013.

Akihiro Ito and Kazuyoshi Tanaka, “Spiro-Fused Oligo(triarylamines),” 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Taipei, 28 July – 2 August, 2013.

倉田亮平, 木下真梨子, 酒巻大輔, 伊藤彰浩, 田中一義, 「多環性大環状芳香族アミンの合成とその物性」, 第23回基礎有機化学討論会, 2012年9月19日~21日, 京都テルサ

酒巻大輔, 伊藤彰浩, 田中一義, 「2つのテトラアザシクロファンからなる大環状芳香族アミンの合成と電子的性質」, 第23回基礎有機化学討論会, 2012年9月19日~21日, 京都テルサ

石川泰嗣, 酒巻大輔, 伊藤彰浩, 笛野博之, 和田恭雄, 田中一義, 田中彰治, 阿部幸浩,

佐藤万紀, 小松陽子, 「パイ共役ワイヤー部位と機能性部位を有する複合分子の合成と物性」, 第6回分子科学討論会, 2012年9月18日~21日, 東京大学本郷キャンパス

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng\\_03/index\\_J.html](http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_03/index_J.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中一義 (TANAKA KAZUYOSHI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90155119

### (2) 研究分担者

田中彰治 (SHOJI TANAKA)  
分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・助教  
研究者番号: 20192635