

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25706005

研究課題名(和文)単分子磁石精密複合化による分子スピバルブ素子創生

研究課題名(英文)Development of Spin-Valve Devices Based on Precisely Assembled Single-Molecule Magnets

研究代表者

田中 大輔(Tanaka, Daisuke)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：60589399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では単分子磁石を精密に集積する手法を開発し、その分子素子構造を分子スピバルブ素子と位置付ける。有機合成的にポルフィリンを修飾し、単分子磁石の高次構造を精密に制御するという設計指針で、巨大磁気抵抗効果を再現性良く発現する革新的分子磁性材料を開発することを目指した。本研究では、フタロシアニンと同様の配位構造をとり、かつ有機合成的手法で分子修飾が容易なポルフィリン誘導体を用いて新規ダブルデッカー型テルビウム錯体を合成し、プロトンスイッチングや炭素材料上への配列などの機能を付与することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Molecular spintronics, a technology exploiting both charge and spin degrees of freedom at the single-molecule scale, has emerged as a promising topic toward single-molecule magnets (SMMs) at both the fundamental and applied levels of study. In particular, nanocarbon/SMM composites containing at least two SMM centers on the graphene sheet or carbon nanotube is very attractive for future spintronics devices as a molecular spin valve system. Herein, we developed novel porphyrin double-decker SMMs which show proton-induced switching properties, and precisely assemble on atomically flat carbon surfaces.

研究分野：無機錯体合成

キーワード：STM 単分子磁石 分子デバイス

1. 研究開始当初の背景

近年、計測技術の発展に伴い、従来は困難であった単分子の電気特性に関する研究が報告され、単分子エレクトロニクス分野は急速に進歩している。一方、単分子電導の制御にさらにスピンの特性を利用する単分子スピントロニクスに関する研究は、未だ黎明期であり系統的な研究はほとんど行われていない。単分子スピントロニクスの研究では、単分子磁石 (SMM) が中心的な役割を果たすものと期待されている。SMM とは、スピンの緩和時間が低温領域では非常に遅く、磁気緩和が有限時間内で観測されないため、分子一つがまるで磁石のようにふるまう物質群のことである。従来からの単分子磁石の研究では、金属イオンと配位子場の最適化により、磁気緩和挙動を制御する錯体化学からのアプローチが主であった。近年、単分子磁石の電気伝導特性と磁場効果に関する研究が報告され始めているが、近藤効果の観測などの限定されたもので、巨大磁気抵抗効果等の有用な磁気物性を再現性良く発現させるには、従来と異なるアプローチが必要である。一方で、我々はこれまでに、ポルフィリンを基盤とした新規単分子磁石 PorDD-SMM を開発し、従来型の単分子磁石では困難であった、磁性のスイッチングを行うことに成功していた。

2. 研究の目的

本研究課題ではこれまでに代表者が開発してきた技術をもとに、単分子磁石を精密に集積した、全く新しい分子素子構造を提案し、これを分子スピバルブ素子と位置付けて研究を行った。有機合成的にポルフィリンを修飾し、単分子磁石の高次構造を精密に制御するという新しい設計指針で、巨大磁気抵抗効果を再現性良く発現する革新的分子磁性材料を開発することを目指した。

3. 研究の方法

本研究課題では、主に以下の2つのテーマに関する研究を行った。

(1) プロトンによる PorDD-SMM 磁気緩和挙動のスイッチング

PorDD-SMM の磁気特性を外場でスイッチングできれば、磁気抵抗効果に関するより詳細な情報が得られるのみならず、情報の書き込み技術につながることを期待される。代表者はこれまで、プロトンの脱着を利用し、電子移動では達成できない単分子磁石性のスイッチングを世界で初めて実現した (2012, *Chem. Commun.*)。本研究ではまず、プロトンによるスイッチングの機構に関する研究を結晶構造解析と磁化率測定により行った。

また、ダブルデッカー型の錯体は酸化還元活性で、様々な電子状態を取る。一方、単純なプロトンの付加・脱離を固体デバイス中で引き起こすことは困難であり、より制御しや

すい方法が必要である。代表者は PorDD-SMM が STM や光によりプロトンと電子を両方放出することを見出し、検討を行った (図1)。

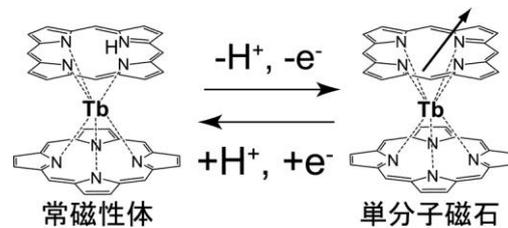


図1. プロトンによる磁性スイッチング

(2) PorDD-SMM の多量体化による分子スピバルブ素子開発

一般に知られるスピバルブ膜は非磁性層を挟んで二つの磁性層を積層した構成をとる。2つの磁性層の向きが平行の場合は電気伝導度が高いが、反平行の場合は伝導電子が散乱されて電気伝導度が低下する。本研究では同様の現象を単分子電導で再現性良く観測するために、分子スピバルブ素子を合成する。ここで言う分子スピバルブ素子とは、単分子磁石 (SMM) を任意の間隔で複数個精密配置した分子素子のことである。複合構造の構築により、単一の SMM では観測不可能な巨大磁気抵抗効果発現を目指す。特に本研究では、自己組織化を利用して、グラフェンやナノチューブなどのスピン輸送層と PorDD-SMM の複合化を志向して、HOPG 上で集積構造を構築することで、スピバルブ素子構造の構築を目指した。

4. 研究成果

(1) プロトンによる PorDD-SMM 磁気緩和挙動のスイッチングに関する詳細な評価

本研究で合成したダブルデッカー型ポルフィリンテルビウム錯体は、単結晶 X 線回折測定により、プロトン付加体と脱プロトン体の両方の結晶構造を決定することに成功し、両物質で Tb(III) への配位構造の対称性に大きな差異があることを明らかにできている。従来、ダブルデッカー型錯体のプロトンの位置は結晶構造で決定することが不可能とされており、世界で初めてダブルデッカー型錯体のプロトンの位置を結晶構造解析により決定することに成功した例である。さらに、配位構造の変化は、Tb(III) に由来する単分子磁石特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。高理由磁化率測定より、単分子磁石性が脱プロトン体のみで見られることが明らかになっている。今回、プロトン付加体で単分子磁石性が消失したのは、プロトン付加により配位環境の対称性が破れたことに由来する。

一方、TPP とフタロシアニン (Pc) からなるヘテロなダブルデッカー型テルビウム錯体に関して新たに合成を行い、そのプロトン体の結晶構造を決定した。構造解析の結果、Tb-N 距離は 2.52 Å 以下であり、プロトンは

ピロール環上の窒素原子に局在化している構造は確認できなかった。一方で、フタロシアニンのメソ位の窒素上に一つだけ弱い電子密度が観測されたため、H原子と帰属して最小二乗法による構造解析を行ったところ、R値が低下して収束させることに成功した。

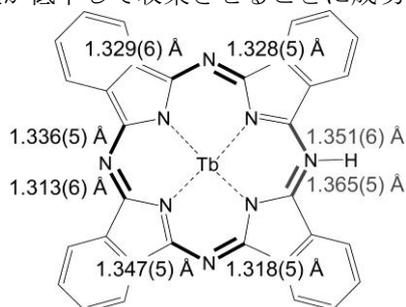


図2. フタロシアニン錯体の結合距離

テトラピロール環の結合距離についても評価を行ったところ、プロトンが局在化していると考えられる窒素のC-N結合距離が他の物に比べて長いことが確認された(図2)。水素が付加した窒素の共鳴構造を考慮すると、この結合距離の変化が説明できることから、フタロシアニンを含むヘテロなダブルデッカー型テルビウム錯体のプロトンはメソ位の窒素上に局在化することが示された。このプロトン化されたヘテロ錯体の交流磁化率測定を評価したところ、単分子磁石としての特性を維持していることが明らかとなった。このことは、プロトンによる磁性のスイッチングはポルフィリンのみで構成されたダブルデッカー型錯体に特有の特性であることを示唆している。

さらに、これらの知見を応用して、光やSTMパルスによって、プロトンの脱着を行う試みを行っている。この手法により、固体デバイスの状態で磁気特性を制御する事が可能になると期待される。

(2) 炭素材料上でのPorDD-SMMの多量体化による分子スピンバルブ素子開発

オクタエチルポルフィリン(OEP)について、ホモレピックなダブルデッカー型錯体[Tb(OEP)₂]を合成し、その単分子磁石性を調べるとともに、高配向グラファイト(HOPG)上での配列の違いについて走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて観察した。まず、オクタエチルポルフィリンのプロトン体とアニオン体およびラジカル体を合成し、それぞれ単離することに成功した。また、SQUIDを用いた交流磁化率測定から、本ポルフィリンダブルデッカー型錯体においても、プロトン体のみ単分子磁石性を示さず、アニオン体とラジカル体は単分子磁石としての性質を示す事が明らかになった。このことは、上記で得られたポルフィリン錯体の結晶構造から、配位構造の歪が原因であると考えられる。[Tb(OEP)₂]の三種類の電子状態(プロトン体、アニオン体、ラジカル体)でそれぞれ単離して、ジクロロ

メタン溶液としてHOPG上にキャストしたところ、2次元結晶性を示す単分子膜を作成することに成功した。さらにSTM観察によりそれぞれの構造を決定することに成功した。すべての電子状態でヘキサゴナルパッキングに近い細密充填構造を取り、電子状態が変化してもそのパッキング構造は一樣であることが明らかとなった。分子力学計算により、配列構造を評価したところ、予想される構造はSTM観察で得られた分子像と良い一致を示した。

また、対称性が比較的低い5,15-bis(3,5-isopentoxyphenyl)porphyrin(BIPPP)を用いて錯体[Tb(BIPPP)₂]を新規に合成し、そのアニオン体の磁気特性を評価した。交流磁化率測定の結果から、この錯体が単分子磁石としての特性を示すことが明らかとなった。さらに、[Tb(BIPPP)₂]の溶液をHOPG上に滴下して、AFMで観測すると、基板に分子膜が形成されていることが明らかとなった。詳細な高さ解析から、この分子膜は[Tb(BIPPP)₂]のπ平面が基盤と平行に吸着した単分子膜であることが強く示唆された。一方で、この分子の膜に関してSTM測定で分子分解能を得ることはできなかった。このことは、対称性が低く分岐した側鎖を持つ分子構造のため硬い二次元結晶が形成されず、熱的に構造が乱れてしまうことに由来すると考えられる。

HOPG上に分子を配列する手法として、近年報告されたテンプレートを利用する方法についても検討を行った。これは、あらかじめHOPG上に多孔性の2次元ネットワークを形成させて、その細孔中にターゲットとする分子をゲストとして今日吸着させる手法である。テンプレートが存在するために、分子配列の予測が可能となるのみならず、ゲスト分子の導入量を調整することで、ターゲット分子の吸着密度を均一に制御することが可能となる。

本研究ではまず、優れたテンプレート分子として知られるdehydrobenzo[12]annulene(DBA)誘導体を用いて、[Tb(OEP)₂]をHOPG上に配列させることを目指した(図3)。

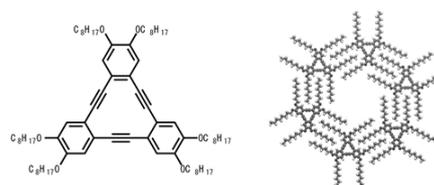


図3. DBAの分子構造と細孔構造

テンプレートとして、オクチル基を有するDBA-OC8を用い、細孔構造を形成させた。この細孔はおおよそ、1.5 nmと見積もることができる。この細孔中に[Tb(OEP)₂]を様々な濃度で導入する事で、細孔内部への単分子磁石の吸着がどのように起きるのかをSTMを用いて観測した。その結果、錯体の濃度が高

くなるにつれて、吸着量が増加することがSTM像から明らかとなった。吸着量と濃度の相関は Freundlich 式を用いることで表現することが可能であった。この結果は、テンプレート法を用いることで HOPG 上に導入する単分子磁石の密度を比較的自由に制御することを可能にするものと期待される。

さらに、PorDD-SMM を集積化するテンプレートとして、新規有機分子の開発と、金属-有機構造体 (MOF) を利用することを検討した。特に、新規テンプレート分子として、含長鎖ヘキサアザトリフェニレン誘導体を開発し (図 4)、HOPG 上でのその集積構造を STM で明らかにすることに成功した。今後は、これらのテンプレートを利用して、PorDD-SMM の集積構造を制御する手法へと展開していく。

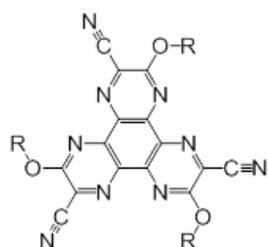


図 4. ヘキサアザトリフェニレン誘導体

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)

① Coadsorption of Tb(III)-Porphyrin Double-decker Single-molecule Magnets in a Porous Molecular Network: Toward Controlled Alignment of Single-molecule Magnets on a Carbon Surface, Inose, T.; Tanaka, D.; Ivashenko, O.; Tahara, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y.; Tanaka, H.; Ogawa, T.*, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 286-288. (査読有)

② Effect of Protonation on the Single-Molecule-Magnet Behavior of a Mixed (Phthalocyaninato)(porphyrinato) Terbium Double-Decker Complex, Tanaka, D.*; Sumitani, N.; Inose, T.; Tanaka, H.; Ishikawa, N.; Ogawa, T.*, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 668-670. (査読有)

③ Switching of single-molecule magnetic properties and observation of carbon-surface supramolecular structures of Tb(III) porphyrin double-decker complexes, Inose, T.; Tanaka, D.*; Tanaka, H.; Ivashenko, O.; Nagata, T.; Ohta, Y.; De Feyter, S.; Ishikawa, N.; Ogawa, T.* *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11362-11369. (査読有)

④ Surface self-assembly of

trans-substituted porphyrin double-decker complexes exhibiting slow magnetic relaxation, Tanaka, D.*; Inose, T.; Shimono, S.; Tanaka, H.; Tamaki, T.; Abd El-Mageed, A. I. A.; Dyab, A. K. F.; Ishikawa, N.; Ogawa, T.*, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2014**, *12*, 124-128 (査読有)

〔学会発表〕 (計 16 件)

① 「走査型トンネル顕微鏡によるヘキサアザトリフェニレン誘導体の二次元集積構造決定」小野敏典・塩尻南央・檜本晃・猪瀬朋子・雲林院宏・田中大輔 日本化学会第 97 回春季年会 2017 年 3 月 17 日 慶應義塾大学 日吉キャンパス (神奈川県横浜市)

② 「ヘキサアザトリフェニレン誘導体と第一級アミンの方向族求核置換反応を利用した新規 π 共役分子の開発」檜本 晃・田中大輔 日本化学会第 97 回春季年会 2017 年 3 月 17 日 慶應義塾大学 日吉キャンパス (神奈川県横浜市)

③ 「Switching Properties of Double-Decker Porphyrin Single-Molecule Magnets」D. Tanaka, N. Sumitani, T. Inose, H. Tanaka, N. Ishikawa, and T. Ogawa The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets 2016 年 09 月 05 日 仙台国際センター (宮城県 仙台市)

④ 「二種の置換基を導入した新規ヘキサアザトリフェニレン誘導体の合成と評価」檜本晃・田中大輔 日本化学会第 96 回春季年会 2016 年 3 月 24 日 同志社大学 (京都府京田辺市)

⑤ 「ポルフィリン単分子磁石の磁気挙動制御」田中大輔・猪瀬朋子・下野颯騎・酒井駿・田中啓文・小川琢治 第 25 回基礎有機化学討論会 2014 年 09 月 07 日 東北大学 (宮城県 仙台市)

⑥ 「アルキル鎖を導入したポルフィリン Tb ダブルデッカー型錯体の合成と系統的特性評価」下野颯騎、田中大輔、猪瀬朋子、田中啓文、石川直人、小川琢治 日本化学会第 94 回春季年会 2014 年 3 月 28 日 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

⑦ 「単分子電導度計測を目指したポルフィリン ダブルデッカー型単分子磁石の合成と物性評価」炭谷宣登、TIMMERMAN Vanessa、田中大輔、猪瀬朋子、田中啓文、石川直人、小川琢治 日本化学会第 94 回春季年会 2014 年 3 月 28 日 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

⑧ 「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁

石の界面 微細構造評価」猪瀬朋子、田中大輔、田中啓文、石川直人、永田央、Oleksandr Ivasenko、Steven De Feyter、田原一邦、戸部義人、小川琢治 日本化学会第9回4回春季年会 2014年3月28日 名古屋大学(愛知県名古屋市)

⑨ 「Controlling molecular alignment of double-decker single molecular magnets.」 Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Hirofumi Tanaka, Oleksandr Ivasenko, Toshi Nagata, Steven De Feyter, Naoto Ishikawa, Takuji Ogawa ACSIN-12 & ICSPM21 2013年11月5日 Tsukuba International Congress Center (茨城県 つくば市)

⑩ 「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石のSTMによるHOPG上表面構造評価」猪瀬朋子、田中大輔、田中啓文、石川直人、永田央、Oleksandr Ivasenko、Steven De Feyter、小川琢治 錯体化学会第63回討論会 2013年11月4日 琉球大学(沖縄県那覇市)

⑪ 「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石のスウィッチング特性」田中大輔・猪瀬朋子・下野颯騎・炭谷宣登・田中啓文・石川直人・小川琢治 錯体化学会第63回討論会 2013年11月4日 琉球大学(沖縄県那覇市)

⑫ 「長鎖アルキル基を導入したポルフィリンダブルデッカー型錯体の合成と磁気特性評価」下野颯騎・田中大輔・猪瀬朋子・田中啓文・石川直人・小川琢治 錯体化学会第63回討論会 2013年11月2日 琉球大学(沖縄県那覇市)

⑬ 「新規ポルフィリン Tb ダブルデッカー型錯体の合成と磁気特性評価」炭谷宣登・Vanessa Timmerman・田中大輔・猪瀬朋子・田中啓文・石川直人・小川琢治 錯体化学会第63回討論会 2013年11月2日 琉球大学(沖縄県那覇市)

⑭ 「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石のHOPG上分子配列制御」猪瀬朋子、田中大輔、田中啓文、石川直人、永田央、Oleksandr Ivasenko、Steven De Feyter、田原一邦、戸部義人、小川琢治、第74回応用物理学会秋季学術講演会 2013年9月16日 同志社大学(京都府京田辺市)

⑮ 「新規ポルフィリン Tb ダブルデッカー型錯体の合成と磁気特性評価」下野颯騎、田中大輔、猪瀬朋子、田中啓文、石川直人、小川琢治、第24回基礎有機化学討論会 2013年9月5日 学習院大学(東京都豊島区)

⑯ 「ポルフィリン単分子磁石の磁気特性評価と単分子膜作製」田中大輔、猪瀬朋子、田中啓文、永田央、Oleksandr Ivasenko、Steven De Feyter、石川直人、小川琢治、第24回基礎有機化学討論会 2013年9月5日 学習院大学(東京都豊島区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 大輔 (TANAKA Daisuke)
関西学院大学理工学部・准教授
研究者番号：60589399