

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

(京都大院・工¹, 分子研², 東洋紡³) ○石川 泰嗣¹, 酒巻 大輔¹, 伊藤 彰浩¹, 笛野 博之¹, 和田 恭雄¹, 田中 一義¹, 田中 彰治², 阿部 幸浩³, 佐藤 万紀³, 小松 陽子³

エレクトロニクスデバイスの構築には、バルク材料を精密な微細加工によってナノオーダーで作製するトップダウン型と、機能を持った分子一つ一つを集積させるボトムアップ型の2種類のアプローチがあり、現在主流のトップダウン型では近い将来微細加工の限界に直面すると考えられている。そこで近年では後者のボトムアップ型に分類される分子ナノデバイスに関する研究が注目されている。本研究では分子ワイヤーや機能性分子パーツを組み合わせて複合化することによって単一分子発光デバイス(図1)、スピン整流素子(図2)に資する巨大分子群の開発を目的としている。

発光分子1とワイヤー分子2をスティール・カップリング反応を用いて複合化し、単一分子発光デバイスのコア部分となる数 nm から 10 nm 超級の長さを有する複合分子3を合成した(図3)。電気化学測定の結果、ワイヤー部位は鎖長が長くなるにつれて酸化電位が低くなる傾向が示唆された。紫外・可視吸収

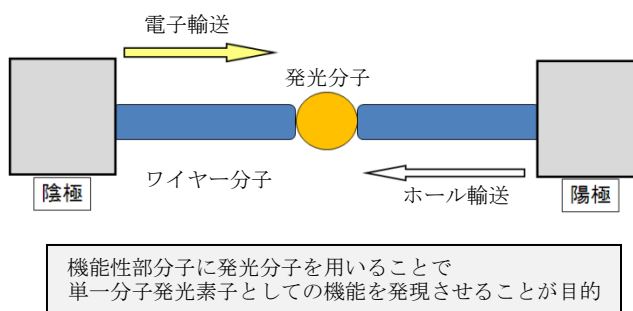


図1. 単一分子発光デバイスの模式図.

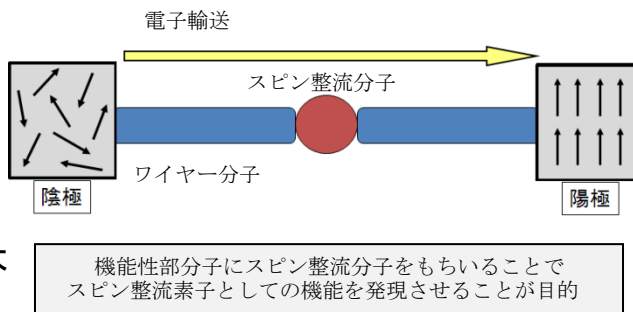


図2. 単一分子スピン整流素子の模式図.

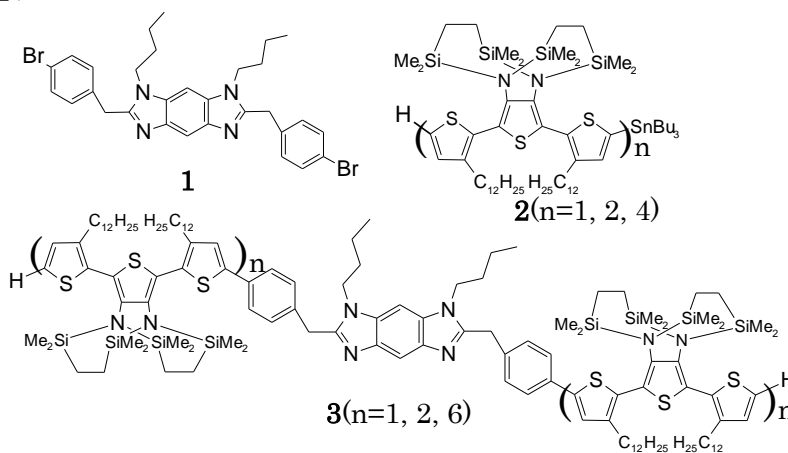


図3. 発光部位(1)とワイヤー部位(2)、ならびにそれらを連結した複合分子3.

スペクトル測定の結果、ワイヤーの鎖長が長くなるにつれてワイヤー部位由来の吸収バンドが長波長シフトする一方、中央の発光部位由来の吸収バンドの波長が変化しないことから発光部位とワイヤー部位の間で π 共役は分断されていることがわかった。以上の結果から複合分子では、発光部位の両端にトンネル接合を有し、ワイヤー部位の鎖長を伸ばすことでホール輸送能が上がることを期待される。

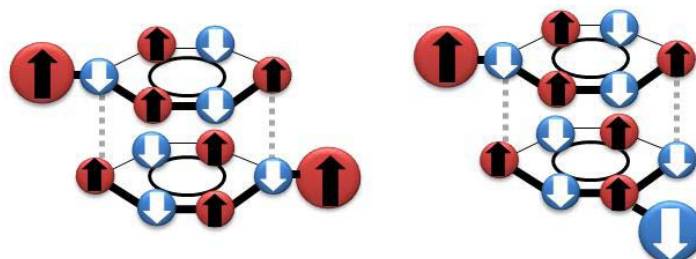


図 4. スピン分極の模式図。

分子 4、5 はスピン分極が積層したベンゼン環を介して伝達することを用いて、ジアニルアミン部位の結合様式の違いにより二つの窒素上に発生するラジカルスピンの向きを制御できるスピン制御部位と考えられる(図 4、5、6)。したがって、2 電子酸化時に分子 4 は三重項状態、分子 5 は一重項状態となることが予想される。

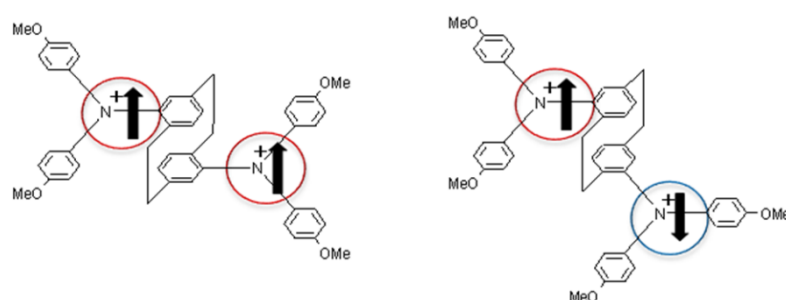


図 5. 分子 4、5 を 2 電子酸化した時のラジカルスピンの様子。

また、この分子をワイヤー分子と連結した分子 6 はスピン整流素子としての機能が期待される(図 6)。現在までに分子 4、5 の合成に成功した。今後は分子 4、5 の反応収率の向上と大量合成に取り組むとともに、酸化電位、酸化状態における電子状態、 π 共役長を調べるために電気化学測定、ESR 測定、紫外・可視吸収スペクトル測定を実施した上で、複合分子 6 の合成へと進む予定である。

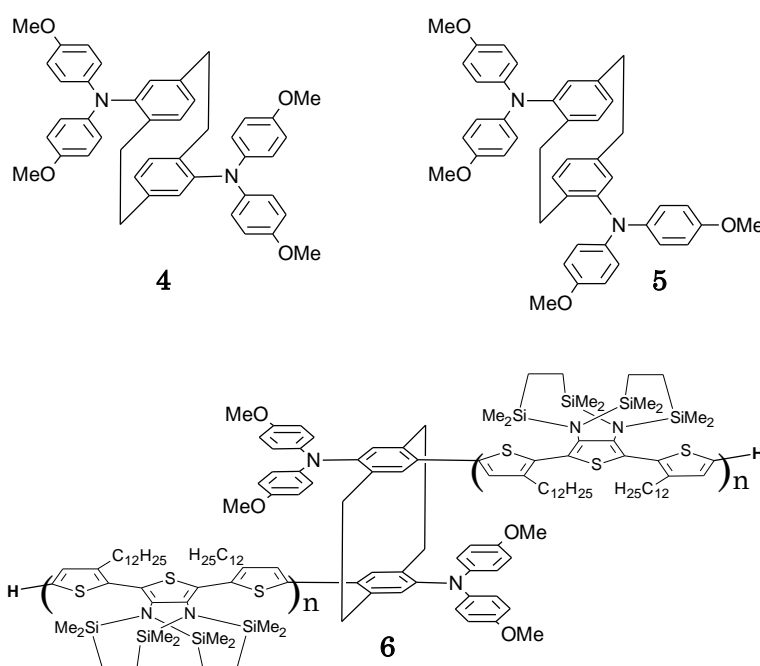


図 2. 結合様式の異なるシクロファン型ビストリフェニルアミン 4 と 5、ならびにワイヤー部位と連結した複合分子 6。