

高次単一分子機能を目指した新規ヘテロ金属ポルフィリンアレイの 合成と特性の評価

Synthesis and property evaluation of hetero metallo-porphyrin arrays aimed at single molecular electronics

阪大院理 ○下地頭所 彰, 谷 洋介, 山下 健一, 小川 琢治

Osaka Univ. Grad. Sch. Sci., ○Akira Shimojitoshio, Yosuke Tani, Ken-ichi Yamashita, Takuji Ogawa

E-mail: shimojitoshoa15@chem.sci.osaka-u.ac.jp

近年、Break Junction (BJ) 法に代表される単一分子電気伝導測定手法の確立により、単一分子エレクトロニクス分野が大きな進展を遂げている^[1]。ポルフィリン環は、単分子電導性が高いこと、中心金属や周辺置換基の就職が容易なことから、単一分子素子の分子骨格としてよく用いられている。当研究室では、逐次合成法による中心金属の並び方を自由に設計できるヘテロポルフィリンアレイの合成法を報告している(図1、分子1, 3)^[2]。また、二量体1の単一分子コンダクタンスが部分透過確率 T_i の積で表せることを報告している^[3]。ポルフィリンにおける電気伝導にはHOMOが関与していることが分かっているが^[4]、HOMO順位の異なる分子をつなげることで、単一分子メモリや負の微分抵抗のような高次の性質が創発することが期待される(図2)。

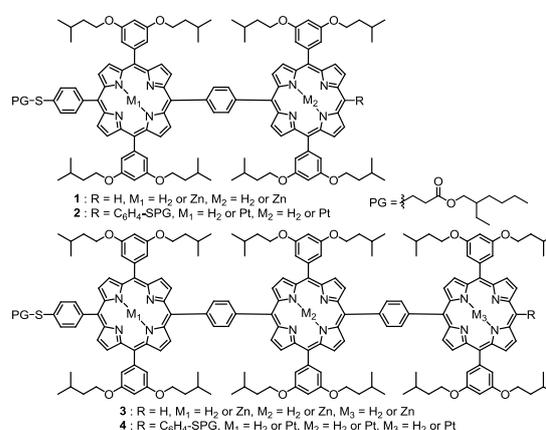


図1. 各種ヘテロポルフィリンアレイの構造

様々な金属テトラフェニルポルフィリンのHOMO準位をDFT計算で求めたところ、フリーベースが最も高く、白金ポルフィリンが最も低かった。そこで、上記のような高次機能を持つ単一分子素子実現のために、白金とフリーベースから成る一連のヘテロ金属ポルフィリンアレイを合成した。既報の逐次合成法により骨格を合成した後、末端の修飾反応により両側にチオール基を持つポルフィリンアレイ2および4を得ることに成功した。これらの分子について機械的破断接合(MCBJ)法を用いた単一分子電流-電圧計測を行い、ヘテロ金属ポルフィリンアレイの電気伝導特性の評価を行った。

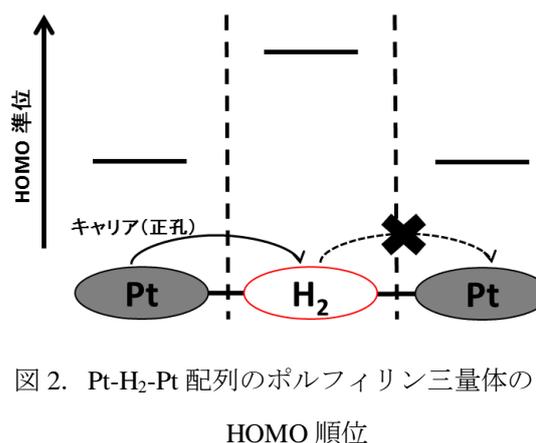


図2. Pt-H₂-Pt 配列のポルフィリン三量体の

HOMO 順位

[1] "Molecular Architectonics", ed. by Ogawa, T., Springer, 2017. [2] Tamaki, T.; Nosaka, T.; Ogawa, T. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11029-11038. [3] Tamaki, T.; Ohto, T.; Yamada, R.; Tada, H.; Ogawa, T. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 7484-7488. [4] Tamaki, T.; Ogawa, T. to be published.