

有機ラジカルを含む分子ワイヤの固液界面 STM を用いた単分子コンダクタンス評価

(京大院工) ○安井 隆登・清水 大貴・松田 建児

Investigating contribution of radical unit to molecular conductance with STM apparent height measurement. (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Ryuto Yasui, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

We have reported statistical evaluation of conductance of molecular wires by a combination of STM apparent height measurement and porphyrin templates which form 2D lamellar structures at liquid-HOPG interface.^[1,2] In this work, we applied the technique to evaluate contribution of a radical substituent to molecular conductance.

We synthesized radical-substituted wire **IN-Wire** and the corresponding reference **Me-Wire**. Each wire was appended on a porphyrin template to make **C30-Rh-IN** and **C22-Rh-Me** (Fig.1). We observed 2D lamellar structures of **C30-Rh-IN** and **C22-Rh-Me** by STM (Fig.2) and concluded that **IN-Wire** has 3.2 times larger conductance to **Me-Wire**. We consider that SOMO of **IN-Wire** nearby the Fermi level of STM tip caused such large enhancement of conductance.

Keywords : porphyrin, radical, single molecular conductance, STM, 2D phase separation

走査型トンネル顕微鏡 (STM) で測定される見かけ高さは試料の導電性を反映するため、単一分子のコンダクタンス評価に利用できる。当研究室では分子ワイヤが配位した長鎖アルキル置換ポルフィリン Rh 錯体が固液界面においてワイヤが基板に対して垂直な状態で配列することを利用し、これを STM 観察することによって精度の高いコンダクタンス測定を可能にしてきた。^[1,2]

本研究ではこの手法を利用し、ラジカル置換基が分子ワイヤの導電性に与える影響を調査した。ラジカル置換基をもつ分子ワイヤを軸配位子に有した錯体 **C30-Rh-IN** およびラジカルが置換していない参照化合物 **C22-Rh-Me** を合成し、**IN-Wire** と **Me-Wire** のコンダクタンスを比較した (Fig.1,2)。結果、**IN-Wire** は **Me-Wire** に比べて 3.2 ± 1.7 倍大きなコンダクタンスを持つことが分かった。この値は一般的な非ラジカル置換基の置換基効果に比べて大きな値であり、電極電位に近い SOMO の寄与によるものだと考えている。

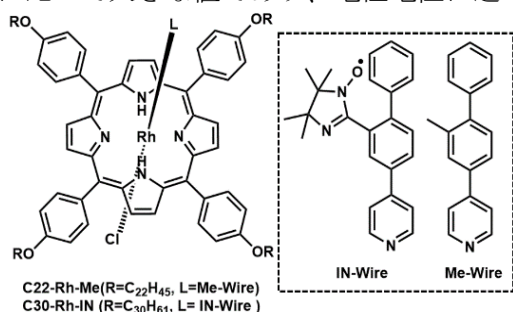


Fig.1 C22-Rh-Me と C30-Rh-IN

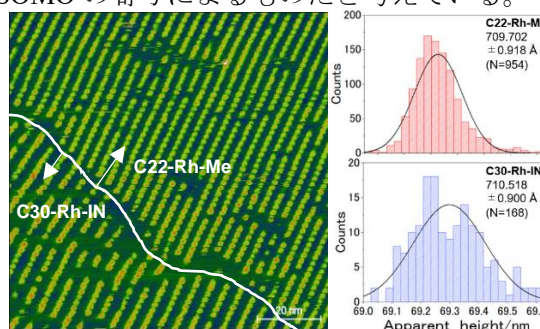


Fig.2 相分離した画像とそれぞれの見かけ高さ

[1] T. Sakano, K. Higashiguchi, K. Matsuda, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8427–8429

[2] T. Iizuka, D. Shimizu, K. Matsuda, *RSC Adv.* **2020**, 10, 22054–22057