



Title	Development of Highly Functionalized Single Molecular Devices Based on Porphyrin Arrays Synthesized via Sequential Reaction
Author(s)	玉木, 孝
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61510
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (玉 木 孝)

論文題名

Development of Highly Functionalized Single Molecular Devices Based on Porphyrin Arrays Synthesized via Sequential Reaction

(逐次合成法による高次機能性ポルフィリンアレイ単分子デバイスの実現)

論文内容の要旨

有機エレクトロニクスでは、分子を自在にデザインし合成することが可能であり、現行のシリコンデバイスの代替となることが期待されており、盛んに研究がなされている。それらの有機エレクトロニクスデバイスでは、自己集積膜等が利用されている。一方、単分子エレクトロニクスでは、たった一つの分子を電子素子として利用することを目的としており、ブレイクジャンクション(BJ)法が確立されて以来、単一分子の伝導特性に関する研究も盛んになされている。これまでに単分子で様々な伝導特性の発現が報告されている。中でも、ポルフィリンは広い π 電子系を有しており、また、中心金属を挿入することで電子状態などが変化するため、分子骨格としてよく用いられている。本研究では、様々な中心金属配列を有するポルフィリンアレイが多彩な伝導特性を発現するのではないかと期待し、その合成法の開発から単分子伝導特性の評価までを行っている。

本論文は以下の5章から構成されている。

第1章では、これまでの単分子エレクトロニクスデバイスについて論じた。単分子エレクトロニクスデバイスの機能として、整流性、負性微分抵抗、スイッチングを持つものを取り上げ、特性の評価や現象のメカニズムなどをまとめている。また、それらを集積化させた例についても触れている。それらを踏まえ、本研究の背景、目的、手法および概要も論じている。

第2章では、多彩な配列を有するポルフィリンアレイの合成法の開発について論じた。これまでもポルフィリンアレイの合成法は報告されているが、それらの方法では低収率、配列の制御が難しいなどの問題点が残っていた。そこで、本研究では逐次合成法に着目した。つまり、図1に示すように、トリフラート基を有するポルフィリンと、ボロン酸エステルとヒドロキシル基を有するポルフィリンとをカップリングさせることでダイマーを得た。続いて、得られたダイマーの末端のヒドロキシル基をトリフラート基に変換することで活性化させ、再びカップリングを行うことでトライマーについても合成に成功した。同様の反応を何度も行うことで更に長いポルフィリンアレイの合成も可能となる。また、逐次的にユニットを増やしていくことが可能なため、カップリングの各段階で金属ポルフィリンを用いることにより、本研究では実際にフリーベースポルフィリンと亜鉛ポルフィリンを用いて配列の異なる4種類のダイマー、5種類のトライマーについて合成に成功した。また、その光学特性や電気化学特性などの基礎物性についても議論している。

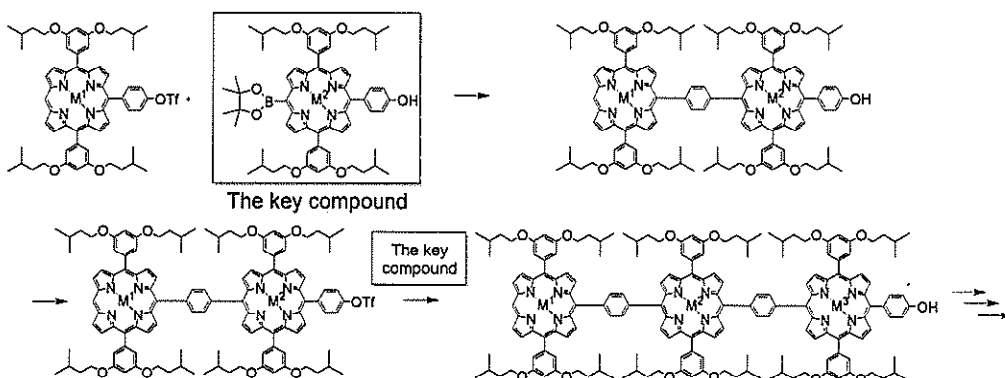


図1 逐次合成法によるポルフィリンアレイの合成

第3章では、ポルフィリン誘導体の単分子伝導特性について論じている。第2章で開発した合成法により得られたポルフィリン誘導体について、チオールアンカーの導入を行った。このアンカーは、BJ法で用いられる金属電極と相互作用し、分子架橋の形成を助けるものである。ブレイクジャンクション法では電極として金が良く用いられるため、アンカーとしては金と強く相互作用するチオールやアミン、ピリジンなどが良く用いられる。一方でベンゼン環がアンカーとして働くことが報告されており、より広い π 共役系を有するポルフィリン環もアンカーとして働くことが期待される。このポルフィリン環のアンカーとしての評価も本研究の目的の一つである。合成した6種類のポルフィリン誘導体について走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いたBJ法 (STM-BJ法) を用いることで単分子コンダクタンスを得ることに成功した。得られた結果を解析することで、それぞれの分子において様々な分子架橋状態をとることが明らかとなり、ポルフィリン環がアンカーとして働くことが確かめられた。理論的に、分子の伝導度はその分子を構成するユニットを通す部分透過確率の積で表されることがわかっている。本研究では、実験的に測定されたコンダクタンス値を基に、実際に部分透過確率を求めた。得られた部分透過確率を用いて、実測のコンダクタンス値を再現することも確認され、この部分透過確率を用いた解析の有用性を明らかとした。

第4章では、様々な金属ポルフィリンについて単分子コンダクタンスの評価について論じている。両端にチオールアンカーを有するポルフィリンモノマーについて、Zn、Co、Cu、Ni、Mg、Pd、Ptを中心金属として導入したものを合成し、STM-BJ法を用いて単分子コンダクタンスを得ることに成功した。DFT計算により得られたHOMO、LUMOのエネルギー準位と測定された単分子コンダクタンスを比較したところ、HOMO準位とコンダクタンス値に相関がみられ、これらの金属ポルフィリンを通した伝導はHOMO準位を通したホール伝導であることが明らかとなった。

第5章では、本研究で得られた知見を基に、どのようなポルフィリンアレイが整流性などの非対称・非線形な伝導特性を示すのかについて論じた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (玉 木 孝)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	小川 琢治
	副 査	教授	中谷 和彦
	副 査	教授	久保 孝史
論文審査の結果の要旨			
申請者は、分子の合理的な設計により、高機能単分子電子素子を作ることを目として研究を行った。要素となる分子としては、中心金属により分子軌道の調整が可能なポルフィリンを用い、様々な中心金属を持つポルフィリンがお互いに電子的に独立した状態を保った多量体（ポルフィリンアレイ）を対象とすることを計画した。 1. 様々な順列の金属ポルフィリンアレイを自由に合成できる方法を開発し、その手法で実際に多様な金属ポルフィリンアレイを合成した。更に、単分子電気特性測定に金電極を用いる際、結合部として必要となるチオールを導入するために、末端に存在するヒドロキシル基を簡便にチオール基に変換する反応条件も見出した。このようにして合成した一連の金属ポルフィリンアレイは、設計通りにポルフィリン環の相互作用が小さい事を紫外－可視吸収スペクトルや電気化学分析により確認した。これらの多様な並び方を持つ金属ポルフィリンアレイは、多くの研究者の興味を惹き、高選択性イオンセンサー、燃料電池触媒などに利用できることが明らかとなった。 2. 一連の金属ポルフィリンアレイの単分子電導度を走査トンネル顕微鏡－破断結合生成法(STM-BJ 法)を用いて系統的に計測し、それらの単分子電導性が分子の部分透過確率 T_1 の積で求められることを見出した。この手法で求めた T_1 によると、中心に金属が入っていないポルフィリン(フリーベースポルフィリン)の方が中心に亜鉛が入っているポルフィリンよりも電導度が高いこと、フリーベースポルフィリンは金電極へのアンカーとして働くときには、一般によく使われているチオールよりも7倍程度電導度が高いことが明らかになった。 3. 一連の中心金属を持つポルフィリンの単分子電導度を求め、電導度は主に分子のHOMO 順位で決定されることを見出した。また、この実験によりナノレベルで分子が吸着している金属電極のフェルミ準位と、分子－金属の相互作用の大きさを実験的に求めることを見出した。 これらの結果は、国際誌として発表済みの論文4報、投稿中の論文2報、準備中の論文2報、単行本の章として投稿済みのレビュー1報としてまとめた。 よって本論文は、博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認める。			