

# 混合原子価単分子スイッチの開発

田中裕也\*

## Development of Mixed-valence Single-molecule Switch

Yuya TANAKA\*

Herein we report new single-molecule switches based on redox interconversion between neutral and monocationic mixed-valence species of organoruthenium complexes  $1^R$  ( $R = \text{OMe}, \text{H}, \text{CF}_3$ ), where  $R$  represents substituents on the phenylene linker. Although organic radical species are commonly unstable under ambient conditions, monocationic species  $[1^R]^+$  turned out to be thermally stable and isolable. Single-molecule conductance measurements revealed the switching ratio of neutral and monocationic species can be finely controlled by the substituents  $R$ .

### 1. はじめに

電極-単分子-電極構造からなる分子ジャンクションは有機デバイスの基本構造であり、機能性を付与することで電子回路の構成要素としての利用が期待されている。これまでに光<sup>1)</sup>やpH<sup>2)</sup>などに応答する単分子スイッチが報告されてきた。一方、デバイスへの応用を考えると電極における電圧印加による酸化還元分子スイッチが簡便である。このような酸化還元応答型単分子スイッチとしてビフルオレニリデン<sup>3)</sup>やナフタレンジイミド<sup>4)</sup>といった有機物のレドックスに基づく報告がされてきたが、酸化還元種の安定性が低いことやスイッチング能を効果的に制御する方法がなく、優れた分子スイッチの設計指針の確立が求められてきた。

我々はこれまでに有機分子ワイヤーに金属錯体を共有結的に導入（ドーピング）した有機金属分子ワイヤーを報告してきた<sup>5)</sup>。特に電子豊富な有機金属錯体を複数ドーピングすることで長距離高伝導性の分子ワイヤーを見出している<sup>6)</sup>。そこで我々はこの電子豊富な性質を活用した酸化還元応答性単分子スイッチが実現できるのではないかと着想した。複数の金属錯体を有機リンカーで架橋した化合物は、酸化還元により価数の異なる混合原子価状態を発現する。この際に電荷が錯体全体に非局在化することでより安定な化学種を形成することを期待した。また有機リンカー上の置換基（ $R$ ）によって電子状態を制御することで分子スイッチの制御をねらいとした。

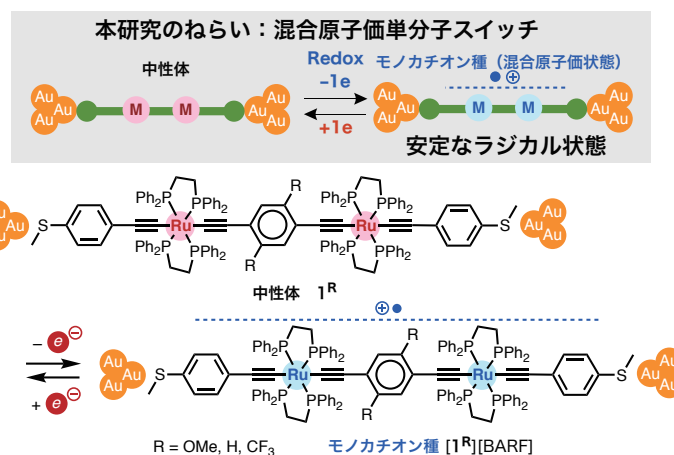


図1 混合原子価単分子スイッチ。

### 2. 分子スイッチの酸化還元応答性と安定性調査

二核分子スイッチ  $1^R$  ( $R = \text{OMe}, \text{H}, \text{CF}_3$ ) を既知化合物から一段階で合成した。電気化学的計測から全ての化合物で二段階の可逆な酸化還元波を観測した。二つの半波電位の差からモノカチオン種（酸化種） $[1^R]^+$  の熱力学的安定性の指標となる均化定数 ( $K_C$ ) を算出すると全ての錯体で  $10^3$  以上の値となり、モノカチオン種が熱力学的に安定に存在していることが示唆された。モノカチオン種  $[1^R]^+$  [BARF] (BARF =  $[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]_4\text{B}$ ) を得るため、 $1^R$  に対して酸化剤として  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{BARF}]$  を1当量作用させ合成を試みた。 $[1^{\text{OMe}}][\text{BARF}]$  や  $[1^{\text{H}}][\text{BARF}]$  では単離に成功したが、電子求引性置換基を持つ  $[1^{\text{CF}_3}][\text{BARF}]$  は系中での生成を確認したものの単離が困難であった。そのため、以後の実験では系中において  $[1^{\text{CF}_3}]$  と酸化剤を作用し、 $[1^{\text{CF}_3}]$  [BARF] を発生させ実験を行った。

2023年2月21日 受理

\* 豊田理研スカラー

東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所

モノカチオン種 $[1^H][BARF]$ は熱的に安定であることが明らかとなった。ジクロロメタン溶液中で化合物を放置したところ、UV-vis 吸収は窒素雰囲気および大気下でほとんど変化を示さなかった。一方、単核錯体 $[2^H][BARF]$ は溶液中で吸光度が顕著に減少し、同条件下で約4時間後に全て分解した。このことから二核化することによりモノカチオン種の安定性が向上することが明らかとなった。また安定性は $[1^{OMe}][BARF] > [1^H][BARF] > [1^{CF_3}][BARF]$ の順で安定であった。

このような安定化はラジカルカチオンの分布が置換基に依存することが ESR 測定で明らかとなった。 $[1^R][BARF]$ はルテニウムに起因した異方的な g テンサーが観測されるが、異方性パラメータ ( $\Delta g = g_3 - g_1$ ) は置換基の電子供与性が上がるほど小さくなった。すなわち  $1^{CF_3}$  ではよりルテニウム原子に、 $1^{OMe}$  ではより有機架橋配位子にスピンの存在する。後者では二つの金属間をスピンの非局在化し広がった状態であることが DFT 計算により示唆されており、これが  $1^{OMe}$  の高い熱的安定性に繋がったものと考えている。

### 3. 単分子電気伝導度による分子スイッチ能の評価

単分子電気伝導度計測を走査型電子顕微鏡ブレイクジャンクション (STM-BJ) 法により行った。メシチレン溶液中で 100 mV バイアス電圧を印加した際の伝導度を 1D ヒストグラムから得た (図2左)。中性体  $1^R$  の伝導度は置換基により大きく変化し、 $1^{OMe}$  では  $2.0 \times 10^{-3} G_0$  ( $1 G_0 = 77.5 \mu S$ ) であるのに対して、 $1^H$  および  $1^{CF_3}$  ではそれぞれ  $1.8 \times 10^{-5}$ ,  $9.6 \times 10^{-6} G_0$  と 100 倍以上低い伝導度を示した。一方、モノカチオン種では伝導度の違いは小さく、すべて  $0.7-1.7 \times 10^{-3} G_0$  の範囲に収まった (図2右)。以上の結果から酸化により伝導度の変化はそれぞれ 0.4 (OMe 体), 48 (H 体), 172 倍 ( $CF_3$  体) となり、伝導度のスイッチング能を置換基により制御可能であることを明らかにした。

続いて系中での伝導度のスイッチに挑戦した。中性体  $1^H$  のメシチレン溶液に酸化剤として  $[Fe(C_5H_5)_2][BARF]$  を加え STM-BJ 法による計測を行ったところ、 $10^{-3} G_0$  付近に伝導ピークを示した。このことからモノカチオン種が系中で生成したことが明らかとなった。続いてモノカチオン種  $[1^H][BARF]$  に対して、還元剤としてデカメチルフェロセン  $[Fe(C_{10}H_{15})_2]$  を作用させると中性体  $1^H$  に帰属される伝導ピークが見られた。以上のように系中での電気伝導度のスイッチに成功した。

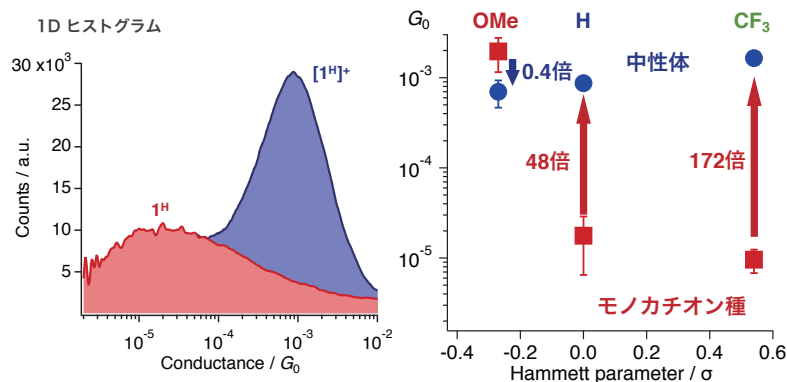


図2 STM-BJ法により得られた(左)  $1^H$  および  $[1^H][BARF]$  の単分子電気伝導度と(右)  $1^R$  および  $[1^R][BARF]$  のハメットパラメータに対する単分子電気伝導度のプロット。

### 4. まとめ

本研究では電子豊富な二核有機金属錯体を基盤とした酸化還元応答性の混合原子価単分子スイッチを開発した<sup>7)</sup>。本分子スイッチは(1)混合原子価状態に起因するモノカチオン種の高い熱的安定性、(2)有機リンカー上の置換基により分子スイッチ能を制御可能である。今回の成果により、大きな ON/OFF 比を持つ分子スイッチの分子設計指針を示すことができたと考えている。今後も有機金属錯体の特徴を活かした分子素子の開拓を進めていきたい。

### 5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成のご支援によって行われました。関係各位に深く感謝いたします。また、穂田宗隆名誉教授の適切なご助言と両角尚樹氏のご尽力がなければ本研究成果は得られませんでした。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

### REFERENCES

- 1) B. L. Feringa, B. J. van Wees, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 207402.
- 2) M. A. Ratner, E. Borguet, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 1098.
- 3) J. B. Neaton, L. Venkataraman, L. M. Campos, *et al.*, *Sci. Adv.*, **3** (2017) 10.
- 4) Y. Li, W. Hong, T. Wandlowski, D. Zhang, C. Lambert, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 13586.
- 5) Y. Tanaka, Y. Kato, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi and M. Akita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018) 10080.
- 6) Y. Tanaka, Y. Kato, K. Sugimoto, R. Kawano, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi and M. Akita, *Chem. Sci.*, **12** (2021) 4338.
- 7) Y. Tanaka, N. Morozumi, T. Ohto, S. Kaneko, Y. Naitoh, H. Tada, T. Nishino and M. Akita, *ChemRxiv*, 2022. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-xfrpb