

縮環構造を特徴とする長鎖分子ワイヤ開発による高効率な分子内長距離ホッピング伝導の実現

(阪大産研¹・阪大 ICS-OTRI²) ○浅川 亮¹・横山 創一^{1,2}・家 裕隆^{1,2}

Development of Long Molecular Wires Composed of a Fused Unit for the Realization of Effective Intramolecular Hopping Transport (¹SANKEN, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Ryo Asakawa,¹ Soichi Yokoyama,^{1,2} Yutaka Ie^{1,2}

Establishment of design principles for effective intramolecular hopping transport is a key challenge in single-molecule electronics. To improve intramolecular hopping transport, decreasing both reorganization energy (λ) of the hopping site and energy difference between hopping sites is essential. In this study, we designed and developed periodically twisted oligomers based on a fused unit. These oligomers showed higher single-molecule conductance than those of non-fused oligomers. This result demonstrated utilization of fused π -conjugated structures contributed to increasing the hopping transport characteristics over long distances.

Keywords : Molecular Wire; Hopping Transport; π -Conjugated Fused Ring Structure; Single Molecular Junction; Molecular Electronics

単分子エレクトロニクスの実現に向けて、高効率分子内ホッピング電荷輸送の達成に向けた分子設計指針の創出が求められている。これまでに当研究室では、オリゴチオフェン骨格に一定間隔でねじれ構造を導入し、有効共役長を制御することで単分子電気伝導度の向上に成功している。しかし、オリゴチオフェンの柔軟な構造に起因した大きな再配列エネルギー(λ)がさらなる電気伝導度の向上に向けた課題であった。そこで本研究では、剛直な縮環構造 **TBID** をホッピングサイトとし、一定間隔でねじれ構造を導入した長鎖分子ワイヤ **NCS-(TBID)_n-SCN** ($n=2, 3$)を開発した。また、**TBID** の非縮環構造に相当する **BPB** から構成される分子ワイヤ **NCS-(BPB)_n-SCN** ($n=2, 3$)も併せて合成した。理論計算より、剛直な縮環構造に起因して **TBID** の λ は 171 meV となり、**BPB** (198 meV)と比較して小さな値を示すことが示唆された。**NCS-(TBID)_n-SCN** ($n=2, 3$)は **NCS-(BPB)_n-SCN** ($n=2, 3$)と比較して高い単分子電気伝導度を示した。以上より、ホッピングサイトに縮環構造を利用し、一定間隔でねじれを導入する指針がホッピング伝導効率の向上に有効であることを明らかとした^{1,2)}。

Hopping sites

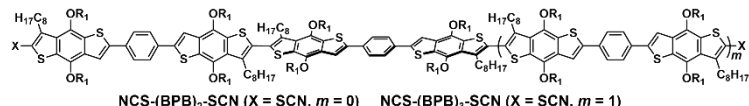
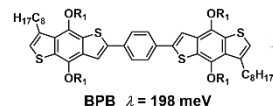
Annelated structure



Periodically twisted molecular wires



Non-annelated structure



1) Asakawa, R.; Yokoyama, S.; Ie, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 23529-23536.

2) Asakawa, R.; Yokoyama, S.; Ie, Y. *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* *Accepted*.