

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17489

研究課題名(和文)分子の電荷自由度を論理演算に応用するデバイス「量子セルオートマトン」の開発

研究課題名(英文) Fabrication of quantum cellular automaton by using charge degrees of freedom in molecules

研究代表者

田原 圭志朗 (Keishiro, Tahara)

兵庫県立大学・物質理学研究科・助教

研究者番号：50622297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：新しい仕組みを持つデバイスとして、量子セルオートマトン(QCA)が提案されており、量子セルの候補として、分子内電荷移動によって電荷分布が大きく変動する混合原子価化合物が注目されている。本研究では、2核混合原子価分子をQCAハーフセルと見做し、分子の電荷自由度を情報として制御するための知見を得ることを目的に検討を行った。有機化合物や金属錯体など性質の大きく異なるレドックス中心を用いて、共有結合で二量化したホモコンジュゲートやヘテロコンジュゲートを開発した。レドックス活性コンポジットや架橋部位が分子内電荷移動特性に及ぼす影響を明らかにし、ゲストイオンを外部電荷として導入するための手法を開拓した。

研究成果の概要(英文)：Mixed-valence compounds have attracted great interest from the viewpoint of molecular quantum cellular automaton (QCA). In this study, we regard molecular mixed-valence compounds involving two redox-active components as QCA half-cells and aim to obtain insight into controlling charge distributions as information. We constructed homo- and hetero-conjugates by covalently linking redox-active organic and/or organometallic components and clarified the effects of the types of redox-active components and bridging moieties on intramolecular charge transfer. We also explored a chemical method to introduce guest anions as external charges.

研究分野：錯体化学

キーワード：分子内電荷移動

### 1. 研究開始当初の背景

コンピュータデバイスの省エネルギー化は、現代エレクトロニクスの重要課題の一つである。中でも新しい仕組みを持つデバイスとして、量子セルオートマトン(QCA)が提案されている。量子セルは電荷配置に基づく0、1の情報を保持し、これが回路として並べられることで論理演算が行われる。量子セルの候補として、分子内電荷移動によって電荷分布が大きく変動する混合原子価化合物が注目されている。

一方で、1988年に米国IBM社のAri Arivamが有機合成によって得られた分子による情報処理の概念を提案して以来、分子論理ゲートの研究が活発に行われてきた。様々な合成分子を用いて、論理ゲート機能が実現されてきたが、多数の電極を1つの分子に接続し、局所的な電場を与えることの困難さが指摘されている。QCAにおいても、分子の電荷配置をスイッチするために、外部から局所的な電場をかける必要があるが、その手法は確立されておらず、QCAの実現を阻む大きな要因となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、分子性の2核混合原子価化合物をQCAハーフセルと見做し、分子の電荷自由度を情報として制御するための知見を得ることを目的とする。有機化合物や金属錯体など性質の大きく異なるレドックス中心を用いて、共有結合で二量化したホモコンジュゲートやヘテロコンジュゲートを開発し、レドックス活性コンポーネントの種類や架橋部位の構造が分子内電荷移動特性に及ぼす影響を明らかにする。また、ゲストイオンを外部電荷として導入するための手法の開拓を目指す。

### 3. 研究の方法

レドックス活性コンポーネントとして、有機金属であるフェロセン、非イノセント配位子であるカテコラトを選択した。これらを有機合成反応によってσ結合で連結し、サイクリックボルタンメトリーによって電気化学特性を評価した。また、1電子酸化体を生成させ、UV-vis-NIRスペクトル測定やDFT計算により、分子内電荷移動特性を評価した。外部電荷応答部位を導入した化合物も合成し、同様に評価した。

### 4. 研究成果

(1) 10族金属ビスカテコラト錯体の合成と物性評価

レドックス活性コンポーネントとしてカテコラトを選択し、10族金属ジイミンカテコラト錯体  $M(\text{Bu}_2\text{bpy})(\text{Cat})$  を用いた検討を行った ( $M^{2+} = \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Bu}_2\text{bpy} = 4,4'$ -di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl,  $\text{cat} = \text{catecholato}$ )。ここで、中心金属のPd(II)、Pt(II)部分はレドックス不活性であるため、カテコ

ールの非イノセント配位子としての特性を明らかにできる。今回、クロスカップリングにより3種のカテコラト配位子を得て、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{Bu}_2\text{bpy})$ と錯形成させることで、ビスカテコラト錯体を得た(図1上)。これらの錯体を化学酸化し、混合原子価状態にしたところ、直接連結体  $1^+$ では、近赤外領域にシャープな吸収帯が見られ、2つのカテコラト部位間の原子価間電荷移動(IVCT)吸収に帰属出来た(図1下)。一方で、パラフェニレン連結体  $2p^+$ では、強度の低いブロードなIVCT吸収が見られ、メタフェニレン連結体  $2m^+$ では、IVCT吸収が見られなかった。これらの吸収特性は、TD-DFT計算によって定性的に再現することができた。IVCT吸収を解析したところ、 $2m^+ < 2p^+ < 1^+$ の順に電子カップリングが増大した。また、白金ビスカテコラト錯体と比較したところ、直接連結体のIVCTエネルギーはわずかに低エネルギー側にシフトした。

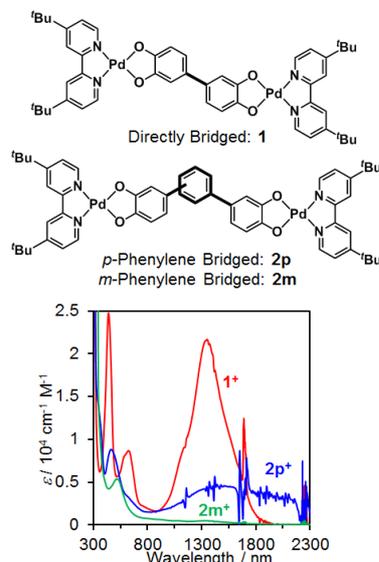


図1. (上)白金ジイミンビスカテコラト錯体  $1$ 、 $2p$ 、 $3m$ の構造 (下)化学酸化前後のUV-vis-NIRスペクトル

これらの結果より、混合原子価ビスカテコラト系における分子内電荷移動特性は、架橋構造の違いに敏感に反応して変化し、金属イオンの置換の影響は小さいという特徴を見出した。今回の系では、10族金属イオンが分子内に含まれた金属錯体としての検討を行ったが、金属イオンを外部電荷として導入する観点から、基礎的な知見を得ることができた。

(2) カテコラト フェロセンの共有結合連結体の開発と物性評価

(1)ではレドックス活性コンポーネントとして  $M(\text{Bu}_2\text{bpy})(\text{Cat})$  ( $M^{2+} = \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$ )を用いたが、これにフェロセンを別のコンポーネントとして共有結合で連結したヘテロコンジュゲートを開発した(図2上)。4-プロモベラトロールとフェロセンボロン酸の鈴木・宮浦カッ

プリングによって、4-フェロセニルペラトロールを合成し、三臭素化ホウ素でメトキシ基を脱保護することで、4-フェロセニルカテコールを配位子として得た。これを  $\text{Pt}(\text{Bu}_2\text{bpy})(\text{Cl})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{Bu}_2\text{bpy})$  と錯形成させることで、ヘテロコンジュゲートを得た。

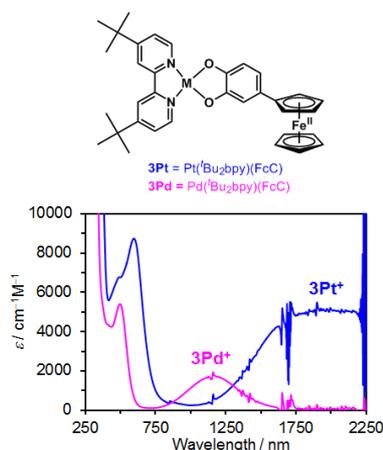


図2. (上)ヘテロコンジュゲート 3Pt, 3Pd の構造 (下)化学酸化前後の UV-vis-NIR スペクトル

2つのコンポーネントの第一酸化電位はほとんど差はないが、3Pt, 3Pdのサイクリックボルタモグラムにおいて、大きな電位分裂が観測された。これは2つのコンポーネント間の電子的相互作用を示唆している。実際に、これらの錯体を化学酸化したところ、3Pt<sup>+</sup>では、近赤外領域にブロードで強い吸収帯が見られ、カテコラトフェロセン間の分子内電荷移動(ICT)吸収に帰属出来た(図2下)。一方で、3Pd<sup>+</sup>では、より高エネルギー側に、弱い吸収が見られた。ICT吸収を解析したところ、Pt錯体の方がPd錯体より電子カップリングが大きいことが分かった。(1)では、金属イオンの置換効果は小さかったが、ヘテロコンジュゲートでは、金属イオンの違いによって正電荷の分布が敏感に変化することを見出した。

### (3) アニオン結合部位を導入したピフェロセン誘導体の合成と物性評価

外部電荷に応答できるルイス酸性部位として、空の  $sp^2$  軌道を有する三配位ホウ素置換基を選択した。また、レドックス活性コンポーネントとしてフェロセンを選択し、これを共有結合で連結したピフェロセニウムを混合原子価ユニットとして検討を行った。1,1'-ジプロモフェロセンのホモカップリングによって1,1''-ジプロモピフェロセンを得て、ブチルリチウムで処理し、ジメシチルフルオロボランと反応させた。2つのジメシチルボリス基が導入された化合物が主生成物として得られた。さらに、臭素置換基が水素原子とジメシチルボリル基に変換された化合物4も得られ、これを中心に物性評価を行った(図3上)。

4は高い置換基を有しているが、X線結晶構造解析において、2つのシクロペンタジエニル環のねじれ角は約19°であった。一方で、DFT計算によって最適化した構造では、約4°にまで減少した。2つのシクロペンタジエニル環の平面性は、フェロセン間の電子的相互作用に関連するが、溶液中では、比較的平面性が高い構造を保持していると考えられる。実際に、支持電解質を含んだ溶液中で4は元のピフェロセン誘導体と同等の酸化還元特性を示し、大きな電位分裂が観測された。また、4はシアン化物イオンと高い親和性を示した。ピフェロセン導入によっても、三配位ホウ素置換基のルイス酸としての特性は保持されることを確認した。

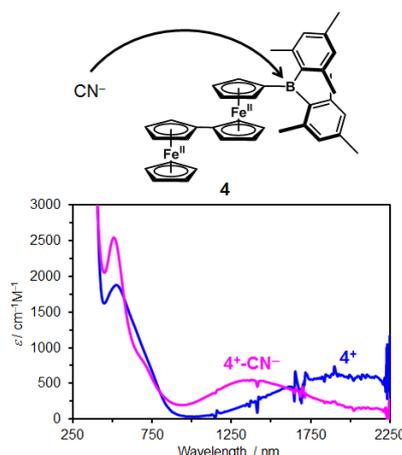


図3. (上)ピフェロセンボロン酸4の構造 (下)化学酸化前後の UV-vis-NIR スペクトル

4を化学酸化し、混合原子価状態にしたところ、近赤外領域でフェロセンフェロセニウム部位間のIVCT吸収が観測された(図3下)。これにより、ホウ素置換基を導入してもピフェロセニウムに特徴的な電子状態を維持できることが確認された。さらに、ルイス塩基であるシアン化物イオンの共存下では、原子価間電荷移動吸収が大幅にブルーシフトし、外部から電荷を導入することで混合原子価錯体の電子状態を改変できることを見出した。この成果は、QCAの候補化合物の性質を化学的に制御できる可能性を示した点で意義が大きい。原子価互変異錯体において外部電荷による電子状態の制御した報告例があるが、本研究では本質的に等価なレドックス中心からなる混合原子価化合物において達成した点が、分子デバイスへの応用の観点から重要である。

研究期間全体を通して、レドックスコンポーネントを共有結合で連結した分子性化合物において、金属イオンやゲストアニオンを導入する手法を開拓し、電子状態に及ぼす効果を明らかにすることができた。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件、査読有り)

1. K. Tahara, S. Akehi, T. Kadowaki and J.

Kikuchi, Synthesis and electrochemistry of a ferrocene conjugate of a Pd(II) diimine catecholate complex and its charge transfer properties in the one-electron-oxidized form, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2016, **89**, 1041-1047.

〔学会発表〕(計 8 件)

1. K. Tahara, Fabrication of covalent- and hydrogen-bonded assemblies of biferrocenium diboronic acid and their charge transfer properties, 3rd Computational Chemistry (CC) Symposium -The main symposium of 13th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2017), 25 April, 2017, (Thessalonki, Greece).
2. K. Tahara, T. Kadowaki, J. Kikuchi, Y. Ashihara, Y. Ozawa, M. Abe, Synthesis of Pd(II) complexes of extended catecholate ligands and wide-range tuning of near-IR absorptivity, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20 日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス(船橋市).
3. 芦原優也, 田原圭志朗, 小澤芳樹, 阿部正明, ビスカテコラト配位子を有する白金錯体の合成、物性評価および原子価間電荷移動の性質, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20 日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス(船橋市).
4. K. Tahara, T. Kadowaki, J. Kikuchi, Y. Ozawa, M. Abe, Synthesis, electrochemical behavior, and intramolecular charge transfer properties of Pd(II) complexes of extended catecholate ligands, 第 67 回錯体化学討論会, 2017 年 9 月 18 日, 北海道大学 札幌キャンパス(札幌市).
5. 田原圭志朗, 小山悠也, 小澤芳樹, 阿部正明, 菊池純一, 三配位ホウ素置換基を導入したトリアリールアミン二量体の合成と物性, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 19 日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス (横浜市).
6. 小山悠也, 田原圭志朗, 菊池純一, ルイス酸性部位を有するビス(トリアリールアミン)誘導体の開発と混合原子価状態の評価, 第 10 回有機電子系シンポジウム, 2016 年 12 月 16 日, 京都府立ゼミナールハウス(京都市).
7. 門脇知也, 田原圭志朗, 菊池純一, ビスカテコラト配位子を用いたパラジウム二核錯体の合成と架橋部位の改変が分子内電荷移動特性に及ぼす影響の評価, 第 10 回有機電子系シンポジウム, 2016 年 12 月 16 日, 京都府立ゼミナールハウス(京都市).
8. K. Tahara, S. Yabumoto, N. Terashita, K. Tokunaga, J. Kikuchi, Synthesis, characterization and charge transfer properties of 1'-dimesitylborylbiferrocene,

第 66 回錯体化学討論会, 2016 年 9 月 18 日, 福岡大学 七隈キャンパス(福岡市).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

田原 圭志朗 (KEISHIRO TAHARA)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：50622297