

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04890

研究課題名(和文) 混合原子価分子デバイスの開発：電荷揺動を利用した電荷の位置情報の書き換えと伝播

研究課題名(英文) Fabrication of mixed-valence molecular devices based on switching charge configurations

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、2つの電子状態を相互変換できる分子性の混合原子価化合物を分子デバイスとして応用するため、外部刺激応答性を付与することを目的とした。外部から混合原子価化合物の近傍に電荷を導入するための合成化学的な探索を行った。特に、フェロセンやトリアリールアミンの二量体に、かさ高いホウ素置換基を共有結合で導入することで、電荷分離や双性イオン化した混合原子価状態を生成することに成功した。基底状態では、ゲストアニオンの負電荷が静電的な引力によって、励起状態では、ホウ素中心アニオンラジカルの生成とともに電子構造が組み換えられることで、二量体中の正電荷の分布が偏ることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンピューティングを省エネルギー化する革新的デバイスとして、量子セルオートマトンが提案されており、分子性の混合原子価化合物が候補として注目されている。混合原子価分子の電荷分布の制御に関する知見とセルオートマトン動作との関連性を明らかにした点で、学術的/社会的意義が大きいと考えられる。当初、分子デバイスは、既存のエレクトロニクスの上の延長線上の最小デバイスとして考案されていたが、本研究成果は、それだけに留まらず、新しい仕組みのデバイス創成のための基礎学理の確立に貢献すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed new molecular mixed-valence compounds that can respond to external stimuli toward fabrication of molecular devices. We have explored synthetical methods for introducing external charges in close proximity to mixed-valence molecules such as dimers of triarylamine and ferrocene and triarylamine. A bulky boron-substituent was covalently introduced into ferrocene and triarylamine dimers, generating new mixed-valence states accompanied with charge separation and zwitterionization, respectively. It was found that positive charge distributions were biased in the dimer through electrostatic abstraction with negatively charged guest anions in the ground state and through reconstructing electronic structures in the excited state.

研究分野：金属錯体化学

キーワード：混合原子価 分子デバイス レドックス活性 外部刺激応答性 原子価間電荷移動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子性の混合原子価化合物は、分子内に酸化数が異なるサイトを持っており、サイト間の電荷移動によって電荷分布が大きく変動する。¹ 分子の電荷が関与する現象として、他にも双性イオン化、電荷分離、プロトン移動、超分子相互作用などが挙げられる(図 1a)。混合原子価現象と電荷が関わる他の現象の境界領域を開拓することで、電荷と電荷の相互作用の発現やそれに基づく混合原子価の揺動電荷の制御が可能になると考えられる。

コンピューティングを省エネルギー化する新しい仕組みのデバイスとして、量子セルオートマトンが提案されている。² 量子セルは電荷配置に基づく 0、1 の情報を保持し、セル間の静電反発によって論理演算が行われる。量子セルの候補として、分子性の混合原子価化合物が注目されている。我々は、フェロセン四核錯体が、周辺に配置した点電荷に反応して演算セルとして機能することを、³ 入力デバイスの動作シミュレーションによって検討してきた(図 1b)。³ この検討を進める中で、仮想的な点電荷を物質が担う電荷に実験的に置き換えることが重要な課題であった。

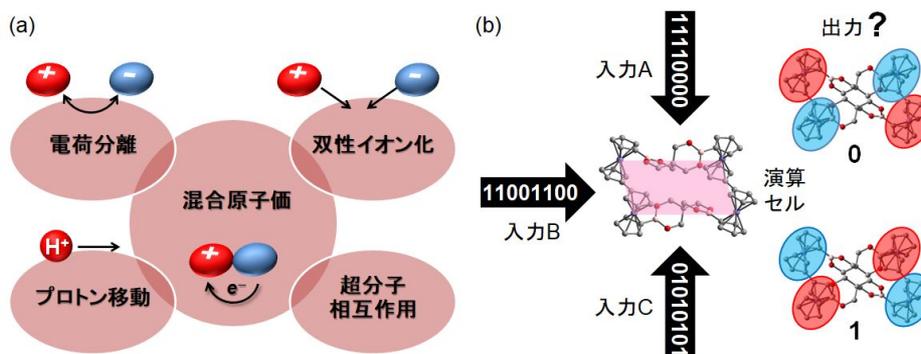


図 1. (a) 混合原子価現象との境界領域の開拓. (b) 分子型量子セルオートマトンの検討例：フェロセン 4 核錯体を演算セルとする 3 入力デバイスの動作シミュレーション.²

2. 研究の目的

本研究は、2 つの電子状態を相互変換できる分子性の混合原子価化合物を分子デバイスとして応用するため、外部刺激応答性を付与することを目的とする。外部から混合原子価化合物の近傍に電荷を導入するための合成化学的な探索を行い、電荷と電荷の相互作用の発現を目指す。レドックスサイトや外部から導入する電荷の種類が、混合原子価の電荷の局在性 / 非局在性、電荷分布の偏りに及ぼす影響を明らかにする。さらに、見出した知見と分子型量子セルオートマトンとの動作の関連性を議論する。

3. 研究の方法

分子性の混合原子価化合物のレドックスサイトとして、比較的マイルドな電位で酸化でき、1 電子酸化状態でも化学的に安定に存在できるフェロセンとトリアリールアミンを選択した。これらのダイマーの 1 電子酸化体は、典型的な混合原子価分子として盛んに研究されている。これらの化合物を混合原子価ユニットに用いる利点として、化学修飾し易いこと、参照化合物として比較し易いことが挙げられる。混合原子価現象と他の電荷が関わる現象(双性イオン化、電荷分離、プロトン移動)が連動するように、外部刺激応答部位を共有結合で連結するアプローチをとった。得られたダイマーの新規誘導体を化学的に、または電気化学的に酸化し、混合原子価状態へと変換し、UV-vis-NIR スペクトル測定を行った。レドックスサイト間の電荷移動(原子価間電荷移動, IVCT)由来の吸収を詳細に解析した。

4. 研究成果

(1) 双性イオン状態にある混合原子価化合物の開発

ゲストアニオンへの応答性ユニットとして、かさ高いホウ素置換基であるジメチルポリル(BMes₂)基を選択した。ホウ素の空の p 軌道に起因して、BMes₂ 基はルイス酸として働き、シアン化物イオンやフッ化物イオンなどのゲストイオンと結合できることが知られている。この BMes₂ 基をフェロセンのダイマー(ピフェロセン)に化学修飾で導入し、さらに 1 電子酸化することで、混合原子価ルイス酸を得た(図 2a)。CH₂Cl₂ 中でピフェロセニウム由来の IVCT 吸収が近赤外領域に観測された。シアン化物イオン共存下では、この IVCT エネルギーが増大し、吸収強度が減少した。フッ化物イオン共存下では、この傾向が強まり、IVCT エネルギーがさらに増大し、吸収強度がさらに減少した。IVCT 吸収を解析し、電子カップリング H_{AB} を算出したところ、ゲストアニオンは、 H_{AB} を減少させることが明らかとなった(図 2b)。特に、フッ化物イオンは 26% の減少となり、先行研究での *p*-フェニレン架橋のフェロセンダイマーよりも小さな値となった。ゲストアニオン添加の単純な操作で、フェロセン間の電子的な相互作用を制御できることを見出した。再配向エネルギーも、シアン化物イオン共存下で減少し、フッ化物イオン共存

下でさらに減少した。正電荷の局在性の程度が、ゲストアニオンのルイス塩基性のハード性で制御できることを見出した。

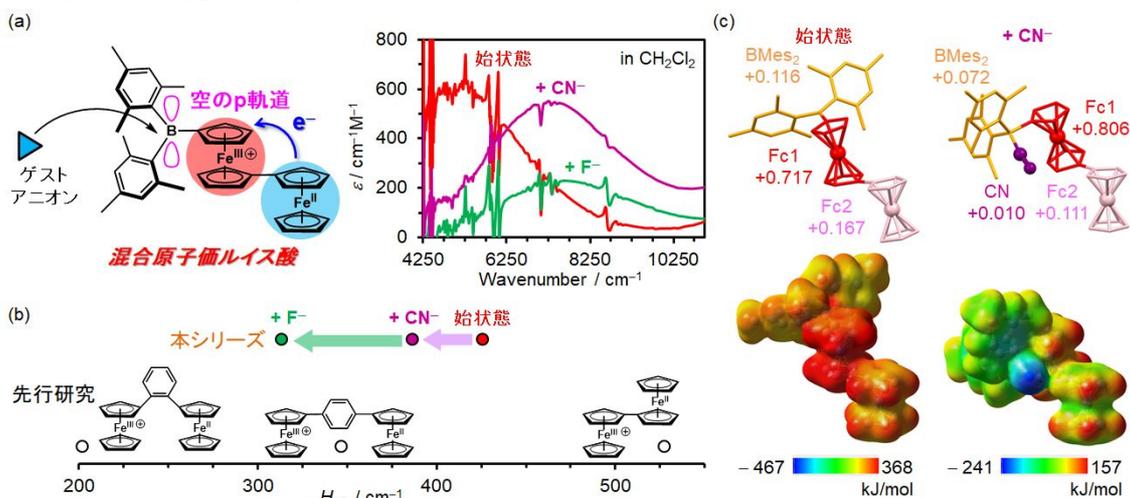


図 2. (a) 混合原子価ルイス酸の NIR 吸収スペクトルとゲストアニオンによる変化. (b) 本研究および先行研究における電子カップリング. (c) NPA 電荷分布と静電ポテンシャルマップ.

また、DFT 計算によって、ゲストアニオンが担う負電荷とビフェロセンが担う正電荷の静電的な引力により、正電荷の分布が偏ることがモデル化できた (図 2c)。混合原子価状態と中性状態の NPA 電荷の差分に注目したところ、BMe₂ 基隣接のフェロセンの方が値が大きく、対応する静電ポテンシャルマップが得られた。

分子量子セルオートマトン分野では、演算セル周りにナノスケールの電場を引き起こす “driver” をいかに実験的に配置するかが重要な課題である。先行する理論研究では、仮想的な driver として点電荷が検討されてきた。本研究で得られた実験的な知見から、電荷を担う物質としてイオンが提案できる。ハーフセルの電荷配置の反転には到達できなかったが、セルオートマトン動作で核となる静電相互作用により、ハーフセルの電荷分布を改変できた。

(2) 電荷分離状態にある混合原子価化合物の開発

BMe₂ 基は、ホウ素の空の p 軌道に起因して電子アクセプター (A) としても働く。ここでは、電子アクセプターの性質を利用し、トリアリールアミン (電子ドナー, D) のダイマーに化学修飾を導入し、新規 A-D-D コンジュゲートを開発した (図 3a)。本コンジュゲートの発光スペクトル、発光量子収率、発光寿命測定を行った。これからの発光特性は、トリアリールアミン単量体からなる参照コンジュゲートと大きな差は見られなかったが、過渡吸収スペクトルは大きく異なっていた (図 3b)。本コンジュゲートを THF 溶液中で、光励起すると、数ピコ秒以内に、可視域にラジカルカチオンとラジカルアニオンに由来する吸収と、近赤外領域に IVCT に由来するブロードな吸収

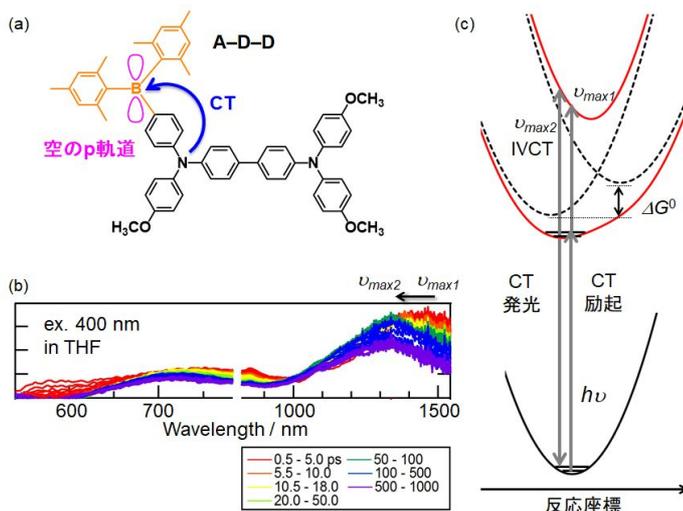


図 3. A-D-D コンジュゲートの (a) 構造, (b) THF 中での過渡吸収スペクトル, (c) 基底状態と励起状態におけるポテンシャルエネルギー曲線

が観測された。すなわち、光による電荷移動 (CT) 励起によって、電荷分離した混合原子価状態を生成できることを見出した (図 3c)。ビフェニル部位や周りの溶媒が関与する緩和過程に伴って、IVCT は U_{max1} から U_{max2} へ、 467 cm^{-1} 短波長シフトした。平衡に達した際の IVCT エネルギーは、溶媒によってほとんど変化せず、化学的に 1 電子酸化した基底状態に比べて 1000 cm^{-1} ほど大きかった。時間依存性 DFT 計算で、CT 励起状態では、アクセプター部位に隣接する電子ドナー部位がジフェニルアミン部位として働き、2 つのドナー部位の非対称性が増大するモデルが得られた。以上のように、ホウ素中心アニオンラジカル近傍で、正電荷が 2 つの窒素中心の間で非局在化する「電荷分離混合原子価」状態を捉え、その特性を明らかにした。

分子量子セルオートマトンでは、混合原子価状態にある演算セルの対アニオンが、セルオートマトン動作に影響を及ぼす可能性がある。Lent らは “self-doping” を提案し、双性イオン状態に

ある混合原子価ホウ素クラスターの有用性を理論的に考察している。⁴ 本研究では、Lent らの self-doping を光励起によって電荷分離を起こすことで実践し、対アニオンフリーの混合原子価状態にアクセスできることを実験的に示した。

(3) プロトン共役混合原子価化合物の開発

ゲストアニオンへの応答性ユニットとして、ウレア基を選択し、これを架橋部位に導入したトリアリールアミンのダイマーを開発した(図4)。CH₂Cl₂/^mBu₄NPF₆ 中で電解酸化を行い、UV-vis-NIR スペクトル測定を行ったところ、近赤外領域に IVCT に由来する吸収が観測された。これより、ウレア基もトリアリールアミン間の電子カップリングを維持できることが確認できた。一般に、電子ドナー部位を複数持つ化合物は、多段階で酸化される過程で、支持電解質の対アニオンがかさ高い方が電位分裂が大きくなり、混合原子価状態の熱力学的安定性が増大する。これは、かさ高い対アニオンが化合物に接近できず、ドナーサイト間の静電反発を緩和できないためである。一方で、本ウレア架橋型ダイマーは、これと逆となるユニークな電気化学挙動を示した。立体的に小さい PF₆⁻ がウレア架橋部位に結合し、トリアリールアミン間の電子カップリングを強めたためと考えられる。

分子型量子セルオートマトンで、ハーフセルの架橋部位に電荷が局在化した状態は、情報を保持しない“null”状態に対応すると想定されている。これに関連して、本研究では、ゲストアニオンを架橋部位に結合させることで、架橋部位への電荷の分布を相対的に高めることができた。

<参考文献>

1. K. D. Demadis, C. M. Hartshorn and T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2655-2685.
2. K. Tokunaga, F. Odate, D. Asami, K. Tahara and M. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2021, **94**, 397-403.
3. A. O. Orlov, I. Amlani, G. H. Bernstein, C. S. Lent and G. L. Snider, *Science*, 1997, **277**, 928-930.
4. Y. Lu and C. S. Lent, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 2011, **13**, 14928-14936.

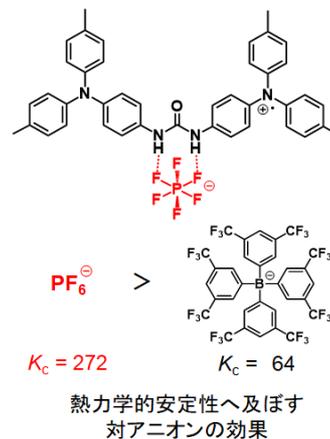


図4. ウレア架橋型トリアリールアミンダイマー

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tahara Keishiro, Koyama Haruya, Fujitsuka Mamoru, Tokunaga Ken, Lei Xu, Majima Tetsuro, Kikuchi Jun-Ichi, Ozawa Yoshiki, Abe Masaaki	4. 巻 84
2. 論文標題 Charge-Separated Mixed Valency in an Unsymmetrical Acceptor?Donor?Donor Triad Based on Diarylboryl and Triarylamine Units	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8910 ~ 8920
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b00836	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tahara Keishiro, Terashita Nazuna, Tokunaga Ken, Yabumoto Shiomi, Kikuchi Jun ichi, Ozawa Yoshiki, Abe Masaaki	4. 巻 25
2. 論文標題 Zwitterionic Mixed Valence: Internalizing Counteranions into a ² Biferrocenium Framework toward Molecular Expression of Half Cells in Quantum Cellular Automata	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 13728 ~ 13738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201902840	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tahara Keishiro, Nakakita Tetsufumi, Starikova Alyona A, Ikeda Takashi, Abe Masaaki, Kikuchi Jun-ichi	4. 巻 15
2. 論文標題 Small anion-assisted electrochemical potential splitting in a new series of bistriarylamine derivatives: organic mixed valency across a urea bridge and zwitterionization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2277 ~ 2286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.15.220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Tahara, T. Kadowaki, J. Kikuchi, Y. Ozawa, S. Yoshimoto and M. Abe	4. 巻 91
2. 論文標題 Synthesis and characterization of a new series of binuclear Pd(II) biscatecholato complexes: non-innocent ligand-based approach to a wide range of variation in near-infrared absorptions of mixed-valence complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1630-1639
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe
2. 発表標題 Generation of Photo-Induced Mixed-Valence Subspecies with Charge-Separated Characters
3. 学会等名 4th FZU-OPU Joint International Symposium on Photocatalysis, Photofunctional Materials and Nano-Science & Technology
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fabrication of external charge-responsive biferrocenium toward half-cells for quantum cellular automata
2. 発表標題 Fabrication of external charge-responsive biferrocenium toward half-cells for quantum cellular automata
3. 学会等名 Internatinal Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 田原圭志朗、阿部正明	4. 発行年 2018年
2. 出版社 化学工業	5. 総ページ数 6
3. 書名 化学工業	

〔産業財産権〕

〔その他〕

research map https://researchmap.jp/tahara297

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------