

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620048

研究課題名(和文) 分子コンピューティングの実現を目指す革新的超分子錯体の開発と表面固定・配列化技術

研究課題名(英文) Synthesis and Surface Confinement of Metallosupramolecular Complexes for the Development of Molecular Computing

研究代表者

阿部 正明 (Abe, Masaaki)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号：90260033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、量子ドットセルオートマトン(QCA)の構築を目的に、三核錯体を単位とした大環状クラスターを合成し、分子セルとして酸化還元特性を検討した。カルボニル配位子を頂点にもつ四量体クラスターは結晶相において、二次元シート構造と一次元カラム構造を形成する。このクラスターは正電位領域において1段階4電子反応を示すが、末端配位子をピリジン系配位子に置換すると、2段階2電子反応を示した。2電子酸化した混合原子価状態はピリジン系配位子の電子供与性を大きくすることで安定化が図られた。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have synthesized and characterized a series of redox-active macrocyclic coordination clusters in which oxo-centered trimetallic frameworks are linked by bidentate ligands, and their potential utility as molecular quantum cellular automata (MQCA) cell has been examined. The molecular structure of the macrocyclic tetramer complex has been identified by single-crystal X-ray diffraction analysis. Cyclic voltammetry has revealed that the compound shows two-step two-electron oxidative process. The stability of the dicationic mixed-valent state is tuned by the electron-donating/withdrawing ability of the ancillary pyridyl ligands. The redox wave splitting larger than 200 mV is suited for use of this coordination cluster as the MQCA cell.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体 クラスター錯体 大環状分子 レドックス活性 混合原子価

1. 研究開始当初の背景

量子セルオートマトン (QCA) とはレドックス活性なドットを四角形に配置したセルに 2 電子を注入した混合原子価状態の縮退状態 (0 と 1) を利用し、一方向に並べたセル間の静電的反発相互作用によりデジタル情報を一方向へ伝達する仮想的素子である。この概念が実現すると、超小型省電力コンピュータが作製できるため、次世代コンピューティングの旗手として期待が高まっている。現在まで達成されている QCA は数十ナノメートルスケールの量子ドットを四角形に配置したセルであるが、これはセル間の静電反発が小さいため極低温でしか作動せず、実生活動作環境での駆動にはほど遠い。近年、室温での駆動のため、より小型化した分子セルが提唱されたことから、四角形の混合原子価錯体が有望視されるに至った (図 1)。しかしながら QCA セルとしての必須要件、すなわちレドックス活性な性質と混合原子価状態の発現、を満たす四角形型錯体は少なく、錯体型 QCA は未だコンセプトの段階に留まっているのが現状である。

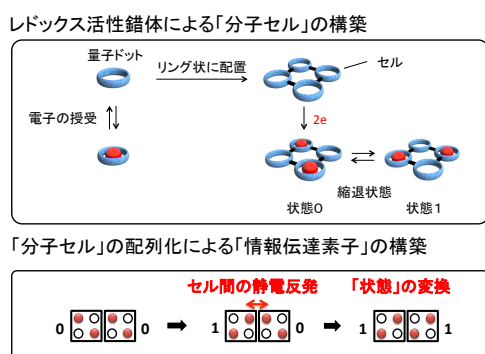


図 1. 錯体型 QCA セルとその作動機序を示す概念図

QCA コンセプトを実現するためには、さらに分子構造と電子構造が適切に設計された分子セルを基板表面へ所望の配列構造として集積化する必要がある、そのための技術開発が待たれる。本研究で用いるレドックス活性な三核錯体を単位とする大環状クラスターでは結晶相または基板表面において密な配列構造および積層構造を形成することが期待される (図 2)。

2. 研究の目的

本研究ではレドックス活性な大環状超分子クラスターを主体とした分子セルを合成し、その構造と酸化還元特性を明らかにする

とともに、2 電子酸化混合原子価状態の生成とその安定化に寄与する要因を明らかとする。またレドックス活性なフェロセニル基を 4 点配置した新しい混合原子価クラスターを合成し、その酸化還元挙動を明らかとする。以上の検討により、配線化を必要としない分子コンピューティング、すなわち量子セルドットオートマトン (QCA) に資する錯体分子をデザインすることを目的とする。

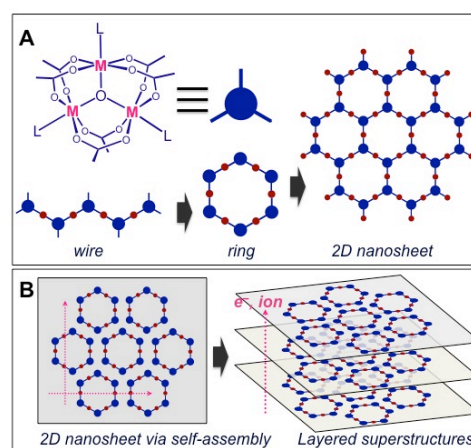


図 2. 三核錯体を基本構造とした集積体構築の概念図

3. 研究の方法

上記研究目的を達成するため以下の研究項目について検討した。

- (1) 単結晶 X 線構造解析による大環状クラスターの分子構造ならびに結晶内分子配列構造
- (2) 大環状クラスターの光 CO 置換反応の追跡とピリジル系配位子修飾型大環状クラスターの合成
- (3) ピリジル系配位子修飾型大環状クラスターの酸化還元特性
- (4) 修飾型大環状クラスターの基板表面への固定化、配列化技術
- (5) フェロセニル基を 4 点配置した混合金属クラスターの合成と酸化還元挙動

4. 研究成果

- (1) 単結晶 X 線構造解析による大環状クラスターの分子構造ならびに結晶内分子配列構造

ピラジン (pz) 架橋四量体 (Ru 十二核錯体) の単結晶 X 線構造解析に成功した。三核コアと pz が交互に結合したディスク状の大環状

分子である。三核コア 4 つを 4 つの pz で環状に結びつけるため、pz の配位角度は直線から大きく歪んでいた。結晶構造において、ab 面内には二次元シート構造が形成され、c 軸方向へは一次元カラム構造が形成されることがわかった。四角形型クラスターが自己組織的に規則配列する性質は、分子 QCA セルとして望ましい特性である。

(2) 大環状クラスターの光 CO 置換反応の追跡とピリジル系配位子修飾型大環状クラスターの合成

大環状クラスターの末端 4 カ所に位置する CO 配位子を光照射反応により脱離させ、別のピリジン系配位子 L を導入することを検討した。紫外可視吸収スペクトルにより反応を追跡した。CO 配位大環状クラスターと過剰量の 4-tert-ブチルピリジン (t-Bupy) をトルエンに溶解させ、UV 照射を行ったところ、等吸収点を複数もつ連続的なスペクトル変化が見られた。生成物の IR スペクトルでは前駆体に観察された CO 伸縮振動が消失しており、光置換反応が完全に進行したことがわかる。ESI-MS スペクトルにより、t-Bupy 配位子が大環状クラスターの骨格に対し 4 つ導入されたことが示された。以上より、t-Bupy が配位した大環状クラスターの生成が確認された。光置換反応を 4-シアノピリジン (cpy) と 4-ジメチルアミノピリジン (dmap) についても同様の光置換反応を行い、それぞれ新規の大環状クラスターを得ることに成功した。

(3) ピリジル系配位子修飾型大環状クラスターの酸化還元特性

上で単離したピリジル系配位子を導入した大環状クラスターの酸化還元特性を明らかにするため、サイクリックボルタンメトリー (CV) と微分パルスボルタンメトリー (DPV) の測定を行った。CO が配位した大環状クラスターでは、酸化過程において安定な混合原子価状態を得ることはできていなかったが、今回新たに単離したピリジル修飾大環状クラスターにおいては、2 段階 2 電子の酸化過程が観察された。この酸化パターンは分子 QCA に望まれる 2 電子酸化体の生成を意味している。2 電子酸化の混合原子価状態の安定性は、ピリジル系配位子の pK_a 値が大きくなるほど、すなわち電子供与性が高くなるほど安定化されることが分かった。電気化学的特性は、大環状 5 量体に cpy もしくは t-Bupy を配位させたものについても 2 段階酸化還元過程が得られた。

以上の結果は、本研究で開発に成功した大環状クラスターが、これまでの QCA 探索研

究で提唱されてきた分子セル候補の中でも格段に優れた化合物であると言える。

(4) 修飾型大環状クラスターの基板表面への固定化、配列化技術に関する検討

単結晶 Au(111)基板表面への吸着・配向特性を電気化学 STM により調べたが、規則的な配列構造は観察されず、不定形の凝集構造が見られるに留まった。規則的集積化構造の作成にはさらに条件検討が必要であるが、クラスター分子に表面吸着に有利な官能基を予め導入するなど合成的工夫が必要と推察された。

(5) フェロセニル基を 4 点配置した混合金属クラスターの合成と酸化還元挙動

4 つのフェロセニルカルボキシレートをクラスター骨格の周りに固定・配置させた混合金属クラスターの合成に成功した。単結晶 X 線構造解析により分子構造を明らかとした (図 3)。CV および DPV により、Ru およびフェロセニル (Fc) 基に基づく多段階の酸化還元波が観測された。支持電解質として n-Bu₄NPF₆ と NaB{C₆H₃(CF₃)₂}₄ の 2 種類について測定を行ったところ、カウンターイオンの種類によって Fc 基に関する混合原子価状態の安定性が大きく影響されることが分かった。混合金属三核錯体において酸化還元活性なターミナル配位子が混合原子価状態を発現することは知られていたが、本研究では架橋カルボン酸配位子によっても混合原子価状態の生成を実現できることを見出した。この混合金属クラスターでは分子 QCA セルに望まれる 2 段階 2 電子酸化反応を示さず、4 段階 1 電子酸化反応を示すことが分かった。

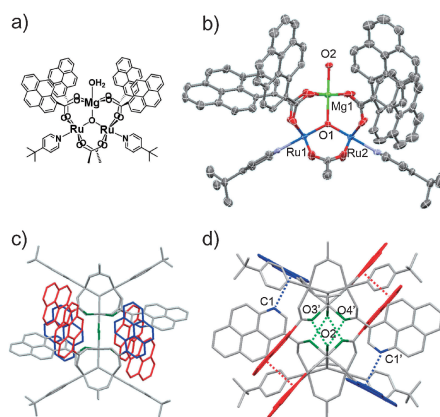


図 3. フェロセニル基を 4 点配置した混合金属クラスターの分子構造

この錯体のフェロセニルカルボキシレート
を炭素基板表面へ固定化するために有用
と考えられるピレンカルボキシレートに置
換した錯体の合成と単離に成功した。ピレン
錯体は電気化学条件下において、他のカルボ
ン酸配位子の存在下において Turn-on 型の蛍
光センサーとして働くことを見出した (図 4)。

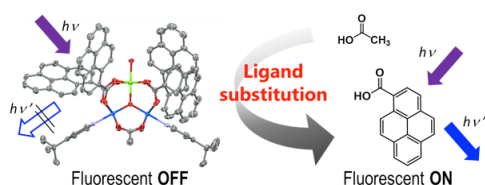


図 4. 混合金属クラスターを用いた Turn-on 型
蛍光センサー

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- 1) Preparation, Spectroscopy, and Electrochemistry of Cyano-Bridged Bis(oxo-centered-hexa(μ -acetato)-triruthenium) Complexes, H.-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Abe, Y. Zhang, S. Ye, and M. Osawa, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 797, 29-36, 査読有.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.07.032
- 2) Electrochemical and Infrared Spectroscopic Study of the Self-Assembled Monolayer of a Cyano-Bridged Dimeric Triruthenium Complex on Gold Surface, H.-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Abe, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **2014**, 714-715, 51-55, 査読有.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.12.012
- 3) Synthesis and Properties of the Cyano Complex of Oxo-Centered Triruthenium Core $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{pyridine})_2(\text{CN})]$, H.-X. Zhang, Y. Sasaki, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, M. Abe, and K. Uosaki, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1288-1294, 査読有.
DOI: 10.1021/ic4012197
- 4) A Heterometallic Protocol for Turn-On Fluorescence. Synthesis, Structure, and Luminescence Behavior of Diruthenium(III)-Magnesium(II) Complex Decorated with Four Pyrenecarboxylates, A. Ikegami, M. Abe, and Y. Hisaeda, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 456-458, 査読有.
DOI: 10.1246/cl.131093

[学会発表] (計 7 件)

1) 日本化学会第96春季年会イブニングセッション, 「アシンメトリック配位化学による巨大クラスター構造と機能の創出」, 阿部正明, 2016年3月26日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都市), 依頼講演.

2) 兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター第2回シンポジウム, 「ボトムアップ錯体合成と π 電子機能」, 阿部正明, 2016年3月5日, 兵庫県立先端科学技術支援センター (兵庫県赤穂郡上郡町), 依頼講演.

3) 2015環太平洋化学国際会議 (Pacifichem 2015), “Synthesis, Structures, and Guest Binding Ability of Multimetallic Giant Capsules”, M. Abe, 2015年12月16日, ホノルル (アメリカ), 招待講演.

4) The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2015 (KJFP-2015), “Metalloporphycene as a New Molecular Building Block for Electrochromic Coordination Polymers”, M. Abe, 2015年6月27日, 済州島 (韓国), 招待講演.

5) XXV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (ICCBIC), “Synthesis and guest binding studies on coordination giant capsules containing cofacial bis(porphyrin) motifs”, M. Abe, 2015年6月2日, スモレニス (スロバキア), 招待講演.

6) Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC), “Synthesis, Electron-Storage, and Guest Binding of Multi-Metallic Giant Capsules”, M. Abe, 2014年11月8日, ハノイ (ベトナム), 招待講演.

7) 18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC), “Synthesis and Redox-Controlled Luminescence Behavior of a New Covalently-Linked Ferrocene-Porphycene Hybrid”, M. Abe, 2014年11月3日, クアラルンプール (マレーシア), 招待講演.

[その他]

ホームページ等

http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/cryst_struct/index-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 正明 (ABE, Masaaki)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
(応募時所属・職位: 九州大学・大学院工学

研究院・応用化学部門・准教授；H27年3月
まで)
研究者番号：90260033