

# 研究終了報告書

## 「電界による能動的軌道変形を利用した化学反応技術の創出」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：アルブレヒト 建

### 1. 研究のねらい

近年、酵素のキャビティー内で起きる化学反応には点電荷によって発生する電界が触媒としての役割を果たしていることが計算科学の進展により明らかとなってきている。計算科学の立場からこのような電界を人工的に発生させることで反応制御を行う提案も20年ほど前になされた。10年ほど前から人工的な電界による反応制御に成功したという報告が少数されている状況である。特にSTM(走査型トンネル顕微鏡)を用いた研究は分子エレクトロニクスの発展によって単一分子への電界印加、観察が可能となったことから急速に進展しておりDiels-Alder反応や異性化反応に対する電界効果が存在することが報告されている。電界を触媒とする反応では原系と遷移状態の双極子モーメントの差と電界強度の乗算が活性化エネルギーの変化と対応する。このエネルギー変化は1Dに1V/nmの電界を印加することで2kJ/molに達し、反応速度の向上や複数の遷移状態と生成物がある場合には選択性的変化が観測されることが期待できる(図1)。また、電界印加に伴って分子軌道も変形する。

報告者はこれまでに非対称なモノマーの樹状や線状の配置によって分子内のHOMOとLUMOが分離した電子状態が発現することを見出している。実際に線状のカルバゾールオリゴマーの計算結果は、HOMOとLUMOが分離していることを示している。こうした分極した構造に電界を印加すると軌道が変形して分子ダイオードとして機能する。このような電界による軌道変形に注目して、電界下で化学反応を行うことで反応速度や選択性を制御できるのではないかと考えた。

このような流れを受けて本研究では電界触媒反応における電界印加手法として大スケールに対応可能だと期待できる電極界面に形成される電気二重層を活用した手法とナノギャップ電極を用いた直接電界印加手法を開拓する。これにより電界触媒反応の機構解明、反応開発、軌道変形の実証を目指し、萌芽期にある電界触媒分野を実用スケールへと発展させることをねらいとする。

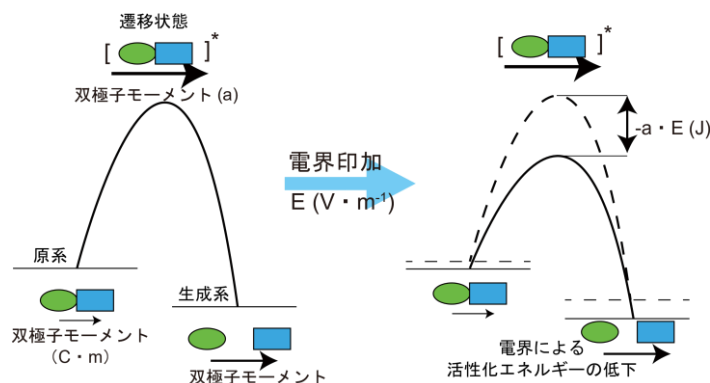


図1 電界による化学反応の活性化エネルギー変化

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究ではまず分子への電界印加による軌道変形を分子ダイオードの研究を通じて実証した。また、後述する電界触媒反応においても活性化エネルギーの変化と軌道変形が起きていることを共同研究(量子化学計算)を通じて明らかとした。

電極界面に形成される電気二重層を利用した電界触媒反応の開拓については Diels-Alder 反応の基質を単分子膜として金電極上に固定して電気二重層を形成させた状態で反応を追跡することに当初取り組んだ。EQCM(電気化学水晶振動子計測法)を用いて単分子膜の形成と Diels-Alder 反応に伴う会合(重量増加)と Retro-Diels-Alder 反応に伴う乖離(重量減少)を観測することを試みたが重量変化が微小であり安定して再現性のある結果を得ることが出来なかった。そこで電極上に基質を固定しない状態での電気二重層を利用した電界触媒反応についても取り組んだ。電極表面に対して超分子的な相互作用を持ち、基質の配向に寄与すると考えられる官能基を導入した基質を選択した。その中である異性化反応が電界存在下で加速して進行することを見出した。電界の存在しない状態でのブランク測定では反応がほぼ進行しないことから電極表面が触媒となっているのではなく、電界が触媒として働いていることが示唆される。電界により、基質の分子軌道が変形していることも計算から明らかとなり、1 分子内で起きる比較的速い反応であれば基質を電極に固定すること無く電界触媒反応を進行させることが明らかとなった。

電界触媒反応に使用するためのナノギャップ電極の作成と反応への適用については当初予定していた歩留まりのよいナノギャップ作成プロセスを適用して大面積のナノギャップ電極を作成するために楕形のパターンを利用した。1 対の電極でナノギャップを作成することには概ね成功したものの、再現性が低く、楕形電極対を増やした大面積なナノギャップの作成には至らなかった。しかし、得られた結果を元に電極パターンの改良に取り組んでおり大面積ナノギャップの作成と電界触媒反応への適用を目指して引き続き取り組んでいる。

### (2) 詳細

#### 電界による軌道変形の実証

報告者はカルバゾールを樹状や線状に結合した分子が大きく分極して HOMO と LUMO が分離した電子状態を有することを見出してきた。このような分極した分子内には酸化還元電位の勾配が生じていると考えていたことから単分子ダイオードとして働くのではないかとの着想を得た。チオール基を両末端に持つカルバゾールオリゴマ

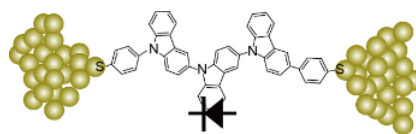


図 2 単分子ダイオードとして機能するカルバゾール 3 量体

ーの単分子電気伝導度測定結果は当初の狙い通りに整流作用を示すことを明らかとした(図 2.3)。動作メカニズムを大阪大学の戸達彦 助教の計算から明らかとした。その結果、伝導軌道である HOMO が 0 バイアスや負バイアスの状態では分子の片側に局在化していて片側の電極とのみ大きくカップリングしていることで伝導性が悪いことが明らかとなった。一方で正バイアスを印加すると軌道が変形して分子全体に広がることで両側の電極とカップリングして導電経

路が出来ることで伝導性が向上して分子ダイオードとして機能する。このような電界下での軌道変形について直接観察することは難しいが、分子ダイオードの動作と計算化学の組み合わせによって電界による軌道変形が可能であることが実証された(図4)。また本研究提案の端緒となったカルバゾールの樹状に結合した高分子については主にその自己集合下や光機能を中心とした物性研究を実施して刺激応答性やレーザー発光材料としての展開を行った。

### 電界を触媒とした反応の実証

電極への基質の強固な固定を行わない電界触媒反応

コンセプトを実証する反応系として MCBJ(Mechanically Controllable Break Junction)法での電界による反応加速が報告されている異性化反応を検討した。テトラジンの両端には電極と相互作用が期待できる官能基を導入した基質を用いた。電界を印加しない状態では反応はほぼ進行しないが0.6 V の電位を作用極に印加すると反応が加速して6時間で40%程度の収率で異性化の進行した生成物が得られることが分かった。印加電圧(電位)を低下させると収率は減少したことから電界強度がパラメータとなって反応速度が加速している電界触媒反応であると考えられる。一方で負の電位を印加しても反応加速は見られたが効果は小さかった。電気二重層を形成している電解質(イオン)のサイズなどが影響しているものと考えている。基質への電界印加による軌道変形について大阪大学の戸助教と共同研究を実施して検討したところ、軌道が変形していることも明らかとなった。電界触媒反応について考える際に軌道変形が考慮されたことはこれまでにないが、反応メカニズムを可視化する上で有用な手法だと考えている。以上のように電極界面に形成される電気二重層を活用することでその内部で電界を触媒とする反応加速効果の得られる反応系があることを見出した。本系では分子は電極上に共有結合を用いて固定しておらず電気二重層内に基質はランダムな配向を取っている。2分子反応であると反応が加速される配向になった際に2分子の衝突が起きる確率が低い。見出した反応は1分子の異性化反応であり配向が揃った際に速やかに反応が進行する点が重要だと考えている。また、電極と弱いながらも相互作用が期待できる官能基を有した基質であることも配向の固定に寄与していると考えられる。今後、2分子反応へと展開するためには電極への固定(配向)方法を検討することが重要である可能性が高い。

Diels-Alder 反応は反応に伴ってジエンからジエノフィルへと電荷が移動したような遷移状態を取るために反応前と遷移状態の双極子モーメントの差が大きく電界による反応速度変化が大きいことが期待出来る。実際に STM を使った研究では Diels-Alder 反応の電界による加速が報告されており、理論的な研究も複数報告されている。また、逆反応に当たる Retro Diels-Alder 反応は1分子の乖離反応であり、電界印加した状態で2つの分子が出会う必要のある

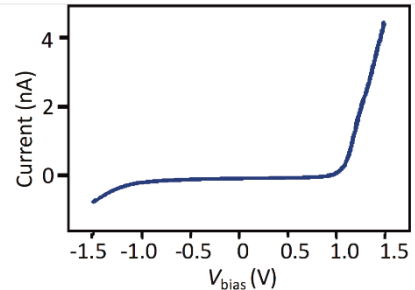


図3 カルバゾール 3 量体の単分子 I-V カーブ

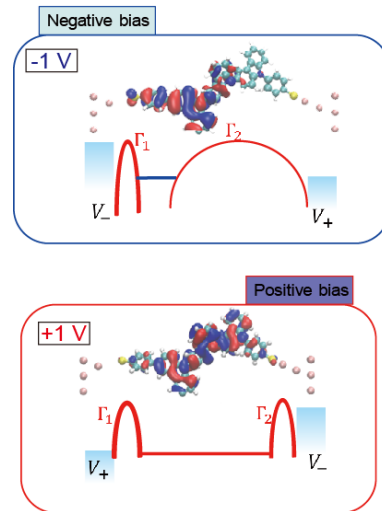


図4 正バイアスと負バイアスでの HOMO 軌道の分布

反応よりも容易に観測できる可能性が高い。

室温付近で反応が進行する Diels-Alder 及び Retro Diels-Alder 反応としてアントラセンとテトラシアノエチレン(TCNE)の付加反応を選択した。アントラセンと TCNE の Diels-Alder 付加体の Retro Diels-Alder 反応を対象として電気二重層による電界印加効果を検証するため 2 つの SMe 基を有するアントラセンを合成した(図 5)。この付加体と電解質を加え溶液に電極を浸して電圧を印加して

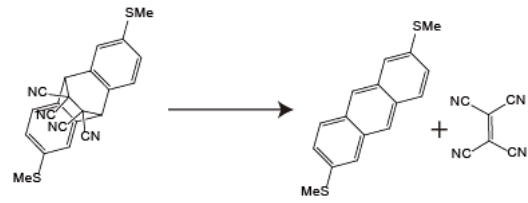


図 5 SMe 基を有するアントラセン-TCNE 付加体の乖離反応(Retro Diels-Alder 反応)

電気二重層を形成させた状態と無印加状態の反応速度を UV-vis スペクトルを用いて観測した。しかし、明確な反応速度の違いは見られなかった。硫黄原子が金電極に配位するとアントラセン環は電極と垂直(電界と平行)に近い角度になると考えられ、電界による活性化エネルギー変化が起きる軸とは直交するために電界が触媒として働かなかつたと考えられる。前述の実験と同様に 1 分子反応であり、電極への配位部位も有する基質であるが、反応が加速されなかった。このことから電界の向きと分子の配向方向を一致させる必要があることが明らかとなった。

#### SAM 膜を使った検証

Diels-Alder 反応において電極界面に生じる電気二重層による電界印加をより効果的に行うために電極表面に基質となるアントラセン環を固定すべく 2 つチ

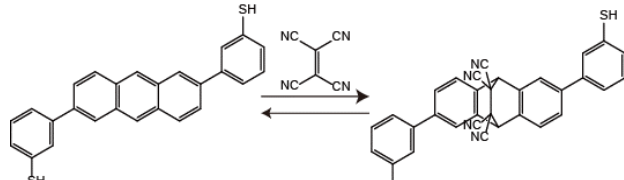


図 6 チオフェノール結合アントラセンに対する TCNE 付加反応(Diels-Alder 反応)

オフェノール基を導入した分子を合成した(図 6)。表面にアントラセンが固定化された際にアントラセン平面が電極と水平になる設計である。EQCM(電気化学水晶振動子計測法)を行いながら金電極を電解質を加えたアントラセン SH 溶液に浸漬したところ重量の増加(振動数の低下)が観測され、電極表面にアントラセン SH が吸着した単分子膜を仮定すると  $1 \text{ nm}^2$  に 3.6 分子という密度での吸着が示唆された。ここに TCNE を加えるとさらなる重量の増加が観測され TCNE が単分子膜に付加する様子が観測可能であることが明らかとなった。次に金電極に電圧を印加した状態で TCNE 付加の観察を試みた。金電極の電位は予めファラデー電流が流れない領域に設定した。しかし、様々な条件検討や対策を行ったものの EQCM では再現性のある付加反応の追跡は困難であった。本反応については他の手法として表面分光を手法を用いた方法で観察することが可能と考えており共同研究として引き続き取り組んでいる。

#### ナノギャップ電極の作成と電界触媒反応への展開

2 つの電極に電圧を印加した際には電極間距離に反比例して電界強度は落ちてしまう。電解質を添加することで電圧差を電極界面での電気二重層に留めることが可能となり局所的には非常に強い電界を生み出すことが出来る。しかし電解質の添加は反応終了後に精製が必要になるという問題点がある。そこで電極間距離を極限まで狭めたナノギャップ電極を利用することを考案し

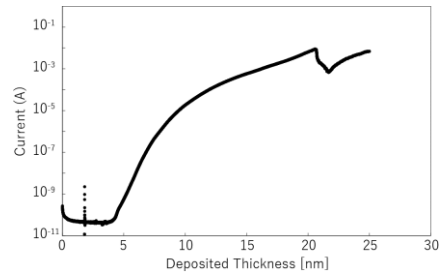


図 7 ナノギャップ作製中の電流変化(20 nm を超えた蒸着量でナノギャップが形成)

た。ナノギャップ電極は従来分子エレクトロニクス分野を中心として発展してきた技術であり、文字通り 1–10 nm 程度の分子レベルのギャップ間隔を持つ電極である。このような電極に電圧を印加した場合には電解質を加えずとも 1 V/nm 程度の電界強度を得ることが期待できる。ナノギャップ電極の作製手法として蒸着中のエレクトロマイグレーションを用いた手法が産業技術総合研究所の内藤研究員から報告されている。この手法を適用して大面積なナノギャップ電極の作製を目指した。予め 10  $\mu$ m の幅を持つ電極パターンを準備し、基板を保持しながら外部から電流を流すことの出来る真空蒸着機に固定した。電圧を印加しながら金を蒸着したところ金の蒸着量の増加に伴って伝導度(電流)が増加し、ある点で電極の破断を示す急激な低下変化が見られた(図 7)。その後、電流値が再び上昇するところで取り出して I-V 測定を行ったところナノギャップの形成を示す非線形な I-V カーブが得られ、SEM 観察でもナノギャップの形成が示唆された(図 10)。横幅が 6  $\mu$ m 深さが 20 nm 程度の大きな面積なナノギャップの形成に成功したものの歩留まりは低く、初期電極パターンや蒸着レートの調整を行うことでより大きな面積なナノギャップを安定して作成する必要がある。特に初期電極パターンの電極幅を 10 $\mu$ m としたことで抵抗が大きくなり、目的とするギャップに電圧が集中しなかったことが課題だと考えている。課題を解決した電極パターンを採用することで大面積ナノギャップを使用した電界触媒反応へと適用可能になるものと考えている。電極を楕円パターンに展開することで 2–3 桁程度の面積増大は可能であり、将来的に 10–100 平方  $\mu$ メートル程度の電極面積に到達可能だと考えられる。

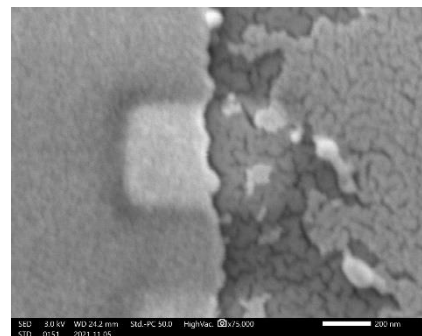


図 8 形成されたナノギャップの SEM 画像(スケールバー:200 nm)

### さきがけ領域内外での共同研究

報告者はこれまでにカルバゾール dendrimer (樹状高分子)に関して多くの合成・物性研究を行ってきた。特異な電子構造に着目したことで本研究課題の提案にも繋がっている。このカルバゾール dendrimer を利用した領域内外の研究者との連携も行った。

同一領域に所属する東北大学 轟准教授とは各種の世代や修飾を施したカルバゾール dendrimer を金電極上に修飾して電気化学的二酸化炭素還元触媒としての評価を行った。今後の共同研究を通じて更に進展させる。

外部との共同研究として筑波大学の山本洋平教授と dendrimer の集合化や光機能についての研究を行った。通常は非晶質であると考えられてきた dendrimer が結晶化することでレーザー共振器として働くことや多孔質な結晶を形成して水蒸気に対して色が変わる応答性を示すことを明らかとした。アモルファスな集合体もレーザー共振器として機能することを見出した。

### 3. 今後の展開

人工的な電界を触媒とする反応制御の可能性が提唱されて 20 年、実験的報告からは 10 年程度が経過したが多くは STM を使用した単分子レベルの研究に留まっている。また、産業上有用な反応への適用は行われていない。電界触媒反応の社会実装にはどのような反応に適用

可能(効果が高い)かを見極めることとエネルギー収支について明らかにすることが求められる。有用な反応が発見された場合には本課題でも取り組んでいるように大スケール化を可能とする電界印加手法の開拓と工業的なスケールアップが必要となる。社会実装には20年以上のタイムスパンが必要だと考えている。しかし、本研究課題への取り組みを通じて電界触媒反応という概念を社会に発信するきっかけを得た。今後も基礎的な研究成果であっても発信し続けることで他の研究者や企業に波及効果をもたらすことが出来る研究テーマであると考えている。

本研究課題に取り組み、新しい研究室を立ち上げた中で当初の目的通りに進行しない面もあった。しかし、電極界面で形成される電気二重層を利用した反応加速効果を最後に見出すことができた。また、一度実施を断念したナノギャップ電極の作成も目処が立ちつつある。電界触媒反応はまだ萌芽期にあり解決すべき課題は多い。今後はメカニズム面での深い理解と新規反応の開拓を行う。最終的には実用に資するような反応へと展開できるように研究を推進していく。

#### 4. 自己評価

本研究課題に採択されたことをきっかけとして新しい研究室を立ち上げる事ができ、必要な機材なども研究費を使用して準備することができた。全く新しい分野への参入という状況と当初は人的リソースの不足もあり、計画通りには電界による反応速度変化が観測できなかった。しかし、メンターである杉本アドバイザーと佐藤(康)アドバイザーと行った会議やその他の領域内からのアドバイスをきっかけに電極界面に形成される電気二重層を使って反応が加速される系を見出すことができた。 dendrimer修飾電極を用いる二酸化炭素還元という当初は全く想定していなかった共同研究も進行しておりさきがけのネットワークを活かした好例になったのではないかと考えている。また、研究期間中には間に合わなかったものの大面積なナノギャップ電極の作成も進展しつつある。世界的に電界触媒の分野は盛り上がりつつあると感じているが、基礎・応用の両面で多くの課題が残されている。まだ、実用化までに時間はかかると思われるが本質的に新しい反応手法である電界触媒が実用化されれば大きな社会・経済への波及効果が得られる。その中で日本の研究者の“さきがけ”として分野を牽引していく素地が出来たのではないかと考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:5件

1. Ryo Yamada\*, Ken Albrecht, Tatsuhiko Ohto, Keigo Minode, Kimihisa Yamamoto, Hirokazu Tada\* “Single-molecule rectifiers based on voltage-dependent deformation of molecular orbitals in carbazole oligomers”, *Nanoscale* 2018, 10, 19818–19824 (DOI: 10.1039/C8NR06049E).

報告者が独自に開発したカルバゾール線状オリゴマーの単一分子電気伝導度計測から単一分子ダイオードとして機能することを見出した。量子化学計算との比較から伝導軌道である HOMO 準位が電界印加状態で変形することが起源であることが明らかとなった。

### (2) 特許出願

研究期間全出願件数:0件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. (口頭発表) K. Albrecht, Photonic and Electronic Function of Head-to-Tail Molecular Structures with Intramolecular Potential Gradient, India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics and Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJWBME2018) (National Physical Laboratory (Delhi, India)), 2018 年 12 月 8 日) 国際会議招待講演

2. (口頭発表) K. Albrecht, K. Matsuoka, K. Fujita, K. Yamamoto, Thermally-Activated Delayed-Fluorescence Dendrimers that Realizes OLEDs with Fully Solution-Processed Organic-Layers, 14th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (WISTA convention center (Berlin, Germany)), 2019 年 6 月 2-7 日) 国際会議

3. (口頭発表) K. Albrecht, Head-to-Tail Carbazole Derivatives as Photonic and Electronic Materials,  $\pi$ -System Figuration European-Japanese Workshop 2019 ( $\pi$ -EJ 2019) (Guido Mine and Coal Mining Museum(Zabrze, Poland), 2019 年 11 月 13 日) 国際会議招待講演

4. (口頭発表) K. Albrecht, Printable Thermally-Activated Delayed-Fluorescence Dendrimers for OLED applications, The 100th CSJ Annual Meeting Asian International Symposium - Electrochemistry- (東京理科大学野田キャンパス\*, 2020 年 3 月 22-25 日) 国際会議招待講演  
\*コロナ禍のため開催中止だが既発表扱い

5. (口頭発表) K. Albrecht, Development of Carbazole Dendronized Doublet Emitters, Maximising the rISC VR -Workshop on Thermally Activated Delayed Fluorescence-(オンライン, 2021 年 9 月 17 日) 国際会議招待講演