

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05025

研究課題名(和文) 揺らぎ制御可能な自己組織化超分子系の探索とその制御メカニズムの解明

研究課題名(英文) Exploration of Fluctuation-Controllable Self-Assembled Supramolecular Systems and Elucidation of Their Control Mechanisms

研究代表者

佐藤 信一郎 (Sato, Shin-ichiro)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10262601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：モノカルボン酸テトラフェニルポルフィリン(TPPCOOH)およびモノカルボキシメチルテトラフェニルポルフィリン(TPPCOOCH<sub>3</sub>)の吸収スペクトルの励起子分裂を、両ポルフィリンの自己組織化ダイマーの分子動力学シミュレーションとTDDFTシミュレーションにより再現することに成功した。二種類のポルフィリンダイマーの熱力学的安定構造とその構造揺らぎの大きさの違いは、カルボン酸とカルボキシメチル基の水和構造の違いによると考えられた。TPPCOOHおよびTPPCOOCH<sub>3</sub>とフラーレンの自己組織化複合体の安定構造についても検討し、ポルフィリンを環状に連結することで揺らぎ制御可能なDA錯体が可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SASM(自己組織化超分子)は、共有結合では達成し難い構造を容易に可能とするため、数多く研究され、実用的にも幅広く用いられている。非共有結合から成るSASMの大きな特徴として、「構造の揺らぎ」がある。揺らぎがSASMの機能に与える影響は、タンパク質や生体膜等、SASMの塊である生体科学分野では以前から注目されてきたことである。しかしながら、SASMを用いた材料分野、特に電子材料分野では大きな着目は浴びてこなかった。今回、本研究により、環状にポルフィリンを連結させることで、フラーレンとの間に揺らぎ制御可能なDA錯体を生成可能であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Exciton splitting in the absorption spectra of monocarboxylic acid tetraphenylporphyrin (TPPCOOH) and monocarboxymethyltetraphenylporphyrin (TPPCOOCH<sub>3</sub>) was successfully reproduced by molecular dynamics and TDDFT simulations of the self-assembled dimers of both porphyrins. The difference in the thermodynamically stable structures of the two porphyrin dimers and the magnitude of their structural fluctuations was attributed to the difference in the hydration structures of the carboxylic acid and carboxymethyl groups. The stable structures of self-assembled complexes of TPPCOOH and TPPCOOCH<sub>3</sub> with fullerenes were also investigated, and a DA complex with controllable fluctuations was possible by linking porphyrins in a ring-like structure.

研究分野：計算物理化学

キーワード：自己組織化ポルフィリン フラーレン 分子動力学シミュレーション 量子化学計算 非平衡グリーン関数法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初から今日にいたるまで、**自己組織化超分子(SASM)**系は導電性材料や光学材料分野等での応用展開が期待されている。特に「揺らぎ」が有機 SASM の光導電性や光学特性等の機能に与える影響が注目されている。例えば、2014 年にポリチオフェン(P3HT)/フラーレン(PCBM)光電池システムにおいて発見された重水素効果(M. Shao *et al.*, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3180) が、核運動の揺らぎによるものであることが理論計算により提案されている (L. Wang *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, 12, 4487: 図1) 即ち、ドナーアクセプターの HOMO/LUMO 電子準位が核振動 (CH 伸縮振動) により非断熱的に揺らぐことで電子移動効率が変化するというメカニズムである。このような核運動 (揺らぎ) が電子運動に影響を与える効果の応用研究は、これから益々盛んになっていくと予想される。

我々は研究開始当初、**揺らぎ制御可能(FC: Fluctuation-Controllable)**な FC-SASM 系の候補として以下の二つの系を光学測定により見出していた。

- (1) 多環芳香族分子(PAM)/シクロデキストリン(CD)/スペーサー(S:ROH, RC=O)FC-SASM(図2)(S.-i. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 21444, T. Kiba, S.-i. Sato *et al.*, *ChemPhysChem* **2008**, 9 241)
- (2) モノカルボキシポルフィリン(Por-COOR)FC-SASM(図3)

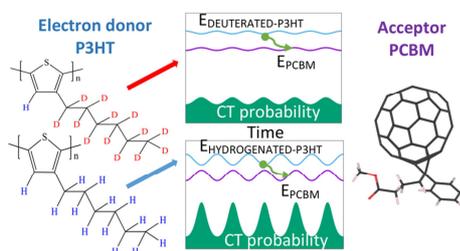


図1 ポリチオフェン/フラーレン光電池 SASM 系における重水素効果  
*J. Chem. Theory Comput.* **2016**, 12, 4487 より引用

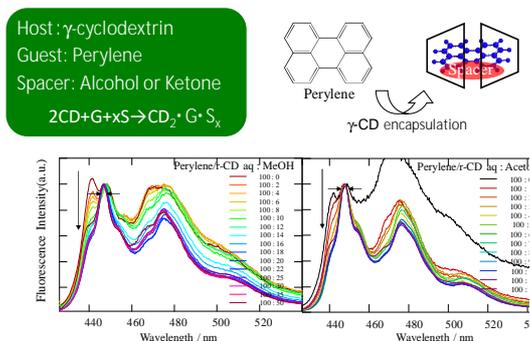


図2 PAM/CD/Spacer 系の光学特性変化

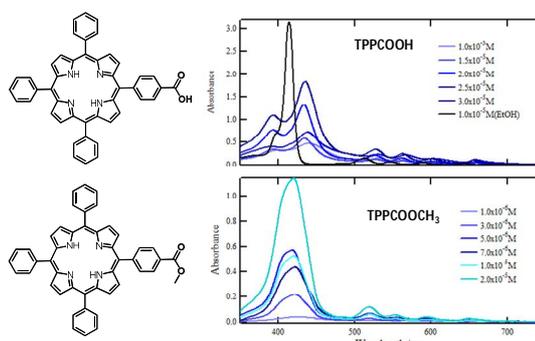


図3 Por-COOR の光学特性変化

### 2. 研究の目的

揺らぎによる光学特性変化は、実験的には電子吸収スペクトルの均一線幅(ローレンツ拡がり)として観測される。通常、スペクトル線幅は不均一線幅(ガウス拡がり)と均一線幅のコンボリューションとして現れるために、均一幅のみを抽出する作業(デコンボリューション)は困難であるが、申請者は先行研究(H20~22 科研費:シクロデキストリン包接による電子位相緩和の抑制、*ChemPhysChem* **2008**, 9 241, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, 3, 1158)において、量子干渉測定とスペクトルのデコンボリューション解析を組み合わせることで、実験的に精度よく均一幅を求めることに成功している。しかしながら、具体的にどのような揺らぎモード(分子内 or 分子間振動モード or フォノンモード)が、電子吸収スペクトルに影響を与えているかを実験的に直接知ることは困難である。そこで本研究では、古典 MD 計算によって核運動のトラジェクトリーを求め、更なるそのトラジェクトリーからサンプリングした構造について QM 計算により電子吸収スペクトルを求め平均化することでシミュレーションスペクトルを得る。このシミュレーションスペクトルと実験で得られた電子吸収スペクトルを比較することで、線幅に影響を与える具体的な揺らぎモードを明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究は、主として研究代表者である佐藤と申請者が指導する大学院生(川村将也、蘇学銘)によりおこなわれた。研究に用いられた手法は、分子動力学(MD)シミュレーションと量子力学(QM)シミュレーションの二つである。対象分子の熱平衡状態の構造と、その構造揺ら

ぎについて MD シミュレーションにより求め、その構造について QM シミュレーションにより光学スペクトルや単分子デバイスとしての導電性について評価をおこなった。MD シミュレーションは AMBER パッケージ、QM シミュレーションには GAUSSIAN パッケージおよび非平衡グリーン関数法による導電性評価プログラムとして ASCOT を使用した。

#### 4. 研究成果

##### 4-1 自己組織化モノカルボキシポルフィリン 2 量体

モノカルボン酸テトラフェニルポルフィリン (TPPCOOH) およびモノカルボキシメチルテトラフェニルポルフィリン (TPPCOOCH<sub>3</sub>) に溶媒 (エタノールと水) を配置し、50 ns 間の分子動力学計算 (MD 計算) を行った。この条件下で  $R_g$  を解析した結果を図 4 に示す。また最頻値およびダイマーの揺らぎの大きさを表す半値全幅 (FWHM) を算出した。TPPCOOH、TPPCOOCH<sub>3</sub> とともに、スタック構造で安定化した。TPPCOOH のほうが、より密なスタック構造であり、熱的構造揺らぎが小さくなった。これは図 3 にしめした光吸収にみられた励起子分裂の結果と矛盾しない結果となっている。図 5 に MD シミュレーションの結果 (図 4) の最頻構造について TDDFT 計算により得られた振動子強度 (棒グラフ) と実験的に得られた可視紫外吸収スペクトルを重ねた図を示す。両者に比較的良好な対応が得られ、MD シミュレーションの結果が実際の実験結果をよく再現している事を裏付ける。TPPCOOH と TPPCOOCH<sub>3</sub> のスタック構造に何故このような違いがあらわれるのか? その理由を調べるために、COOH および COOCH<sub>3</sub> 部位の酸素原子周囲の水分子の道警分布関数を解析したところ、大きな違いがみられた。COOH 周囲には強い水和殻が形成されるのに対し、COOCH<sub>3</sub> 周囲には水和殻形成がみられず、このことが両者の熱構造揺らぎの差異につながったと考えられる。

##### 4-2 自己組織化モノカルボキシポルフィリン 2 量体 + フラーレン系

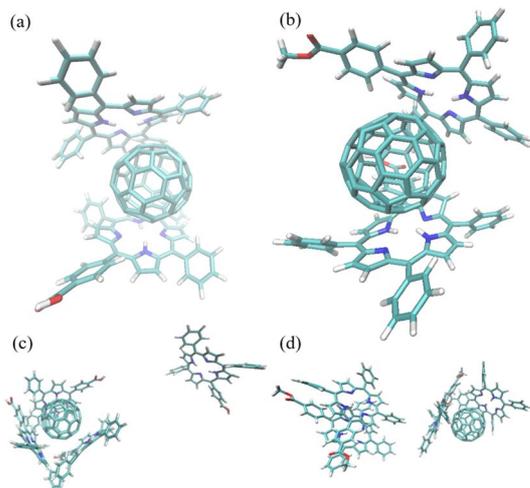


図 6 Snapshot of (a) (TPPCOOH)<sub>2</sub> + C<sub>60</sub> (left top), (b) (TPPCOOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>60</sub> (right top), (c) (TPPCOOH)<sub>4</sub> + C<sub>60</sub> (left bottom) and (d) (TPPCOOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + C<sub>60</sub> (right bottom).

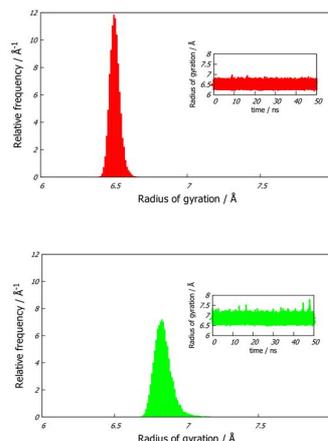


図 4 Distribution of radius of gyration in ethanol/water solution.

Top is (TPPCOOH)<sub>2</sub>, bottom is (TPPCOOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

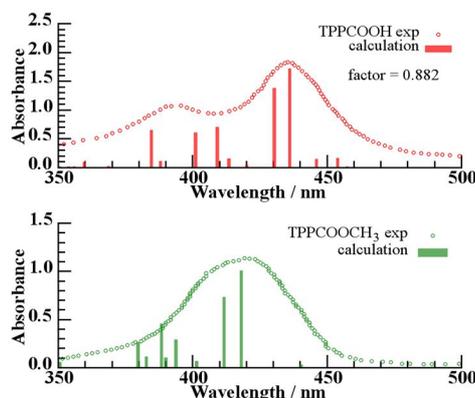


図 5 UV-Vis spectra of TPPCOOH (top) and TPPCOOCH<sub>3</sub> (bottom) in H<sub>2</sub>O/EtOH solution.

光電池への応用を視野に入ると、溶液中における電子供与体・電子受容体 (DA) 錯体を効率的に形成する必要がある。実験的にもフラーレンやフラーレン誘導体をアクセプターとして扱っていることが多い。本計算ではフラーレン (C<sub>60</sub>) をアクセプター分子として想定し、ポルフィリンダイマーや複合化構造の揺らぎが電子準位や電子遷移にどのような影響を与えるかを調査した。すなわち本計算により狙う DA 錯体の構造はポルフィリンダイマーにフラーレンがスタックして安定に存在する構造である。ポルフィリンダイマーを形成することで、励起子分裂が生じ、生成した励起子がアクセプター側への電荷移動が起こるといったメカニズムである。図 6 に TPPCOOH、TPPCOOCH<sub>3</sub> と C<sub>60</sub> の MD

シミュレーションにより得られた熱力学的安定構造を示す。TPPCOOH、TPPCOOCH<sub>3</sub>ともに、C<sub>60</sub> を挟み込むサンドイッチ型の複合体を形成し、両複体の構造ゆらぎに大きな違いは残念ながら観測されなかった。

#### 4-3 連結モノカルボキシポルフィリン 2 量体 + フラーレン系

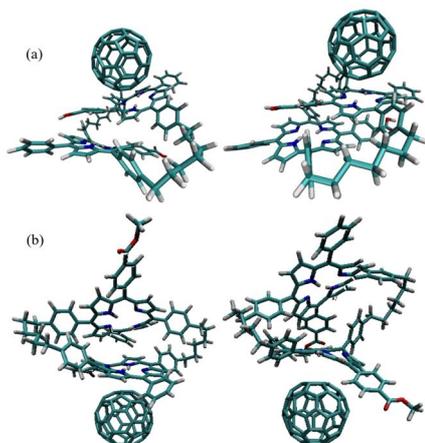


図 7 Snapshots of (a) *c*-(TPPCOOH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>60</sub> and (b) *c*-(TPPCOOCH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>60</sub>.

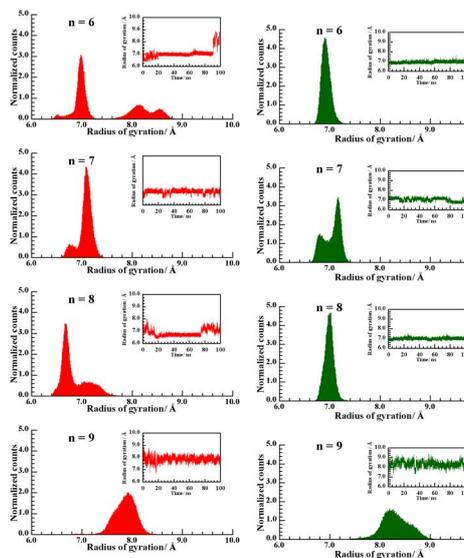


図 8  $R_g$  distribution of *c*-(TPPCOOH-*p*-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>60</sub> (left) and *c*-(TPPCOOCH<sub>3</sub>-*p*-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>60</sub> (right).

前節で、フルーレン存在下でポルフィリンダイマーが崩壊し、ポルフィリンとフルーレンによるサンドイッチ型錯体構造が得られた。そこでポルフィリンダイマーとフルーレンによる DA 錯体構造を安定に存在させる目的で、種々のメチレン鎖連結モノカルボニルポルフィリンダイマーとフルーレンの複合化構造について MD 計算を 100 ns 間行った。その結果ポルフィリンを二カ所メチレン鎖連結した環状連結ポルフィリンダイマーと C<sub>60</sub> 系において、二つのポルフィリンが スタック構造をとる望ましい構造が得られた (図 7)。図 7 に対応する  $R_g$  分布図を図 8 に示す。ポルフィリン鎖をつなぐメチレン鎖長を  $n=6 \sim 9$  と変化させることと、COOH と COOCH<sub>3</sub> の違いによりパラレル構造を維持しつつ、構造揺らぎの大きさをチューニング出来ることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mikata Yuji, Kizu Asako, Nozaki Kana, Konno Hideo, Ono Hiroshi, Mizutani Shunsuke, Sato Shin-ichiro	4. 巻 56
2. 論文標題 TQOPEN (N,N,N,N -Tetrakis(2-quinolylmethyl)-3-oxa-1,5-pentanediamine) Family as Heptadentate Fluorescent Cd <sup>2+</sup> Sensors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7404 ~ 7415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b00560	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 Mikata Yuji, Kaneda Minori, Konno Hideo, Matsumoto Arimasa, Sato Shin-ichiro, Kawamura Masaya, Iwatsuki Satoshi	4. 巻 48
2. 論文標題 Methoxy-substituted tetrakisquinoline analogs of EGTA and BAPTA for fluorescence detection of Cd <sup>2+</sup>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 3840 ~ 3852
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT04735A	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 Chiaki Hori, Tomohiro Sugiyama, Kodai Watanabe, Jian Sun, Yuu Kamada Toshihiko Ooi, Takuya Isono, Toshifumi Satoh, Shin-ichiro Sato, Seiichi Taguchi, Ken'ichiro Matsumoto	4. 巻 179
2. 論文標題 Isolation of poly[d-lactate (LA)-co-3-hydroxybutyrate]-degrading bacteria from soil and characterization of d-LA homo-oligomer degradation by the isolated strains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109231	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 Yuji Mikata, Kana Nozaki, Marin Tanaka, Hideo Konno, Arimasa Matsumoto, Masaya Kawamura, Shin-ichiro Sato	4. 巻 59
2. 論文標題 Switching of Fluorescent Zn/Cd Selectivity in N,N,N ,N -Tetrakis(6-methoxy-2-quinolylmethyl)-1,2-diphenylethylenediamine by One Asymmetric Carbon Atom Inversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5313-5324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b03304.	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 Satoshi Nomura, Shin-ichiro Sato, Tomoki Erata	4. 巻 732
2. 論文標題 DFT approach to the pathway of conformational changes of cellulose C6-hydroxymethyl group with simple cellotetraose model involving the mechanism of mercerization process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 137154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137154	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 Xiong Kun, Mitomo Hideyuki, Su Xueming, Shi Yier, Yonamine Yusuke, Sato Shin-ichiro, Ijiro Kuniharu	4. 巻 3
2. 論文標題 Molecular configuration-mediated thermo-responsiveness in oligo(ethylene glycol) derivatives attached on gold nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 3762 ~ 3769
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NA00187F	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 -

1. 著者名 He Tingyu, Narumi Atsushi, Wang Yanqiu, Xu Liang, Sato Shin-ichiro, Shen Xiande, Kakuchi Toyoji	4. 巻 12
2. 論文標題 Amphiphilic diblock copolymers of poly(glycidol) with biodegradable polyester/polycarbonate. organocatalytic one-pot ROP and self-assembling property	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5787 ~ 5795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1PY01026C	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 該当する

1. 著者名 He Tingyu, Wang Yanqiu, Xu Liang, Fu Xiangming, Narumi Atsushi, Sato Shin-ichiro, Shen Xiande, Kakuchi Toyoji	4. 巻 12
2. 論文標題 Poly[glycidyl oligo(oxyethylene)carbamate]s (PGn-E0mR and R-PGn-E0mR ): controlled synthesis and effects of molecular parameters (n and m), side groups (R ), and end-groups (R) on thermoresponsive properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2580 ~ 2591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1PY00070E	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 該当する

1. 著者名 Narumi Atsushi, Sato Shin-ichiro, Shen Xiande, Kakuchi Toyoji	4. 巻 13
2. 論文標題 Precision synthesis for well-defined linear and/or architecturally controlled thermoresponsive poly(N-substituted acrylamide)s	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1293 ~ 1319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1PY01449H	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 該当する

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 ソガクメイ, 佐藤信一郎
2. 発表標題 直鎖および環状オリゴチオフエン単分子の導電性シミュレーション
3. 学会等名 分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤信一郎, 川村将也
2. 発表標題 水アルコール混合溶媒中の連結ポルフィリン2量体の熱揺らぎについての分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川村将也, 佐藤信一郎
2. 発表標題 水/エタノール混合溶媒中におけるメチレン鎖連結モノカルボニルポルフィリンの熱力学的安定構造と揺らぎ挙動についての分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤信一郎、川村将也、吉住祐規、佐藤友亮、阿部薫明
2. 発表標題 Control of Fluctuation of Weak Interaction in Self-Assembled Porphyrin Dimer in Solution
3. 学会等名 ICCC2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤信一郎
2. 発表標題 Thermodynamic Fluctuation of Carboxyl- and Methoxycarbonyl-Porphyrin Aggregates in Water/Alcohol Binary Solution
3. 学会等名 24th international SPACC symposium (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川村将也 佐藤信一郎
2. 発表標題 水/エタノール混合溶媒中のポルフィリンモノカルボン酸自己組織化ダイマーの安定化 についての分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第31回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川村将也 佐藤信一郎
2. 発表標題 エタノール水溶液中のモノカルボン酸ポルフィリンダイマー についてのMD計算とTDDFT計算による励起子分裂幅の評価
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------