

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05444

研究課題名(和文)イオンペアリングを基軸とした超分子ポリマーの動的構造変換

研究課題名(英文)Control of Functional Assemblies Through Ion Pair Formation

研究代表者

羽毛田 洋平 (Haketa, Yohei)

立命館大学・生命科学部・講師

研究者番号：70757195

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)：新規荷電 π電子系の設計・合成およびイオンペアの形成を行った。適切な集合化条件を選択することでイオンペア集合体(結晶・液晶・ゲル・溶液状態における低次元性組織体など)を創製し、それらの構造の解明と機能を検討した。また、実際の集合体構造を元にして実施した理論計算から荷電 π電子系間にはたらく相互作用に関する知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機能発現が可能な集合体を形成する荷電 π電子系の開発は端緒にすぎたばかりであり、構成イオン種の設計・合成、イオンペアメタセシス、集合化条件、集合化プロセス、構成種間の相互作用の解析など未解明な点が多く残っていた。本研究の実施によって集合化が可能な荷電 π電子系の合成と集合化を展開し、それらの構造と機能の解明を行った。荷電 π電子系間にはたらく相互作用に関する知見を得たことで、荷電 π電子系からなる集合体を機能性有機材料へと応用展開する礎となった。

研究成果の概要(英文)：Novel pi-electronic ion pairs were prepared using newly synthesized charged pi-electronic systems. Various functional supramolecular assemblies (crystals, liquid crystals, gels, and low-dimensional ordered structures, etc.) were fabricated through appropriate modification of constituting counterions and tuning of assembling conditions. Theoretical studies based on the obtained packing structures derived from ion-pairing assemblies revealed the fundamental interactions between the charged pi-electronic species.

研究分野：有機化学、超分子化学

キーワード：イオンペア アニオン カチオン 超分子集合体 イオンペア集合体 イオン間相互作用 共結晶 液晶

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

荷電 $\pi$ 電子系からなる集合体の機能開拓には荷電 $\pi$ 電子系間にはたらく相互作用の本質的な理解が不可欠である。しかし、荷電 $\pi$ 電子系の異種・同種電荷間にはたらく相互作用（静電相互作用を基軸とする非共有結合相互作用）には未解明な点が多く、たとえば、 $\pi$ 電子系イオンペアにおける電荷の分布、最適な積層構造（イオンペアにおけるアニオンとカチオンの配置）、イオンペアメタセシス（イオン交換）における対イオンの選択性、イオン間の機能伝達（キラリティやエネルギー移動など）、溶媒和のメカニズムが挙げられた。このような荷電 $\pi$ 電子系間にはたらく相互作用を解明することで、静電相互作用を駆使した分子マシンの創製や、イオンの配列構造に由来する機能発現が期待された。

## 2. 研究の目的

イオンペアメタセシスによって得た $\pi$ 電子系イオンペアを創製し、イオンペア超分子ポリマーの形成を基軸とし、荷電 $\pi$ 電子系にはたらく相互作用を明らかにすることを目的とした。さらに、集合体の構造や機能の調節方法として対イオンによる機能化を目的とした。

## 3. 研究の方法

既存あるいは独自に設計・合成した $\pi$ 電子系イオンを用い、イオンペアメタセシス方法を確立することで所望の $\pi$ 電子系イオンペアの合成を行った。集合体（結晶・液晶・溶液状態における低次元性組織体など）の形成条件を精査し、POM・DSC・XRDなどから集合体構造を明らかにした。一方、アニオン応答性 $\pi$ 電子系を新たに合成し、溶液状態におけるアニオン会合挙動をNMRから評価した。また、アニオン会合体を $\pi$ 電子系アニオンとして利用したイオンペア集合体の創製を行い、結晶状態および液晶中間相における集合体構造の評価を行った。対イオン種の形状や電子状態に依存した集合体構造の形成を目的とし、さまざまなイオンの導入を検討した。さらに、アニオン部位を導入したアニオン応答性 $\pi$ 電子系の合成を行い、溶液状態・結晶状態での集合化を検討した。いずれも新規荷電 $\pi$ 電子系の合成と集合化を基軸とし、集合体の構造解析と機能発現を主軸に研究展開した。

## 4. 研究成果

### (1) イオンペア集合体を形成する荷電 $\pi$ 電子系の創製<sup>[1]</sup>

ポルフィリンは-2価平面状4座配位子であり、様々な金属と錯体を形成することが知られている。なかでも3価金属イオンとの錯体は1価カチオンを形成し、とくに $d^8$ 電子配置構造をもつAu(III)錯体は軸配位子をとまなわないうことから、さまざまな対アニオンの交換（イオンペアメタセシス）が可能である。テトラフェニルポルフィリン（TPP）Au(III)錯体 $Cl^-$ イオンペア（ $TPPAu^+Cl^-$ ）を原料とし、対アニオンとして $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、ペンタシアノシクロペンタジエニールアニオン（ $PCCp^-$ ）の導入を行った。<sup>[2]</sup> 単結晶X線構造解析から嵩高い $BF_4^-$ や $PF_6^-$ では電荷種分離配置型集合体、また、平面状の $PCCp^-$ では電荷積層型集合体の形成を明らかにした。 $TPPAu^+PCCp^-$ において、 $TPPAu^+$ と $PCCp^-$ は3.37/3.40 Åの積層距離であり、静電相互作用と $\pi-\pi$ 相互作用がはたらくことが示唆された（ $i\pi-i\pi$ 相互作用（後述））。一方、脂溶性置換基を $TPPAu^+$ のメゾ位に導入した誘導体においても対アニオン交換に成功し、電荷積層型集合体を基盤としたヘキサゴナルカラムナー（ $Col_h$ ）中間相（ $\sim 293^\circ C$ ）の詳細を解明した。

荷電 $\pi$ 電子系の電子状態の調節は重要な課題の一つであり、荷電 $\pi$ 電子系間の相互作用の制御を検討した。そこで、ポルフィリンAu錯体のメゾ位に電子求引性置換基として $C_6F_5$ 基（数や導入位置を調節）を導入した誘導体を合成し、イオンペアメタセシスによって対アニオン種の交換を明らかにした。<sup>[3]</sup> 単結晶X線構造解析から $PCCp^-$ をとまなう $C_6F_5$ 二置換体および四置換体において電荷積層構造の形成が見られた。一方、ポルフィリンAu錯体 $Cl^-$ イオンペアに対しアニオン応答性 $\pi$ 電子系（レセプター）を共存することで、レセプター-アニオン会合体を疑似的なアニオンとしたイオンペア集合体を形成することを見出し、単結晶X線構造解析からそのパッキング構造を明らかにした。<sup>[4]</sup>

$\pi$ 電子系カチオンの開発と並行し、 $\pi$ 電子系アニオンの合成も展開した。酸ユニットを導入した $\pi$ 電子系は脱プロトン化によってアニオンを形成する。このとき負電荷の安定化が重要な鍵となる。 $meso-C_6F_5$ 3置換ポルフィリンの $meso-OH$ 体<sup>[5]</sup>を原料とし、隣接ピロール $\beta$ 位への芳香環の導入に成功した。<sup>[6]</sup> 脱プロトン化によって形成される負電荷はポルフィリン骨格に非局在化することが理論計算から示唆された。このような分子内水素結合による安定化はよりシンプルなジピロリルニトロフェノール骨格においても実現され、実際にピロール $\beta$ 位にメチル基を導入した誘導体の合成を行い、NaOHによる脱プロトン化と続くイオンペアメタセシスによって $\pi$ 電子系カチオン（トリアザトリアンギュレニウム（ $TATA^+$ ）や $TPPAu^+$ ）の導入に成功した。<sup>[7]</sup>

さらなる荷電 $\pi$ 電子系集合体の展開を目的とし、*meso*-O-ポルフィリンアニオンの対カチオンとして TATA<sup>+</sup>の導入を行った (図 1a)。<sup>[8]</sup> 単結晶 X 線構造解析から、TBA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>および TATA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>はアニオンとカチオンが交互に積層した電荷積層型集合体を形成することを明らかにした (図 1b)。興味深いことに、Por-TATA<sup>+</sup>では TATA<sup>+</sup>からなる積層構造の形成も確認した。単結晶から得たパッキング構造を用い、荷電 $\pi$ 電子系間にはたらく相互作用解析を目的とし、FMO-MP2 法によるエネルギー分割解析 (EDA) 計算を実施した。GAMESS を利用し、FMO-MP2/NOSec-V-TZP (MCP for Ni), NOSec-V-DZP (other atoms) を用いた。興味深いことに、TBA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>と TATA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>の  $E_{es}$  は同程度であるものの、 $E_{disp}$  は TATA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>の方が負に大きいことが示唆された。さらに、TATA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>における TATA<sup>+</sup>の積層構造において、大きな負の  $E_{disp}$  が示唆された。すなわち、荷電 $\pi$ 電子系の積層にともなう分散力による安定化の寄与を示しており、荷電 $\pi$ 電子系にはたらく特徴的な相互作用として新たに  $i\pi-i\pi$  相互作用と提唱した。一方、単結晶の吸収スペクトルは PorO<sup>-</sup>および TATA<sup>+</sup>イオンペアの溶液状態 (モノマー) と異なるスペクトルを示すことを明らかにした。TD-DFT 計算から求めた遷移双極子モーメントと結晶パッキング構造から励起子相互作用の寄与が示唆された。このような荷電 $\pi$ 電子系集合体において、構成ユニットの集合形態と吸収スペクトルを解明したはじめての例として重要な知見となった。さらに、 $\pi$ 電子系アニオンとカチオンが積層した構造を利用し $\pi$ 電子系アニオンからカチオンへの光誘起電子移動も明らかにした。

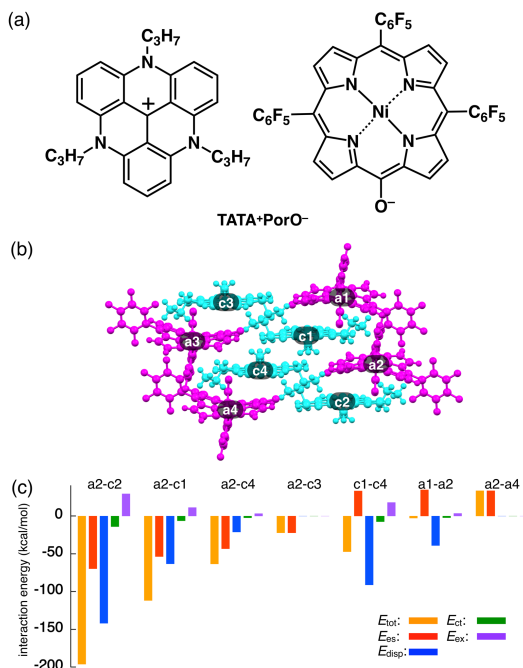


図 1 (a) TATA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>の構造; (b) TATA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>の結晶構造; (c) TATA<sup>+</sup>PorO<sup>-</sup>パッキング構造における EDA 計算

## (2) レセプター-アニオン会合構造を利用した超分子集合体の創製

アニオン応答性 $\pi$ 電子系であるジピロリルジケトンホウ素錯体は平面状のアニオン会合体を形成し、イオンペア集合体の構成ユニットを形成することをこれまで明らかにしている。ジピロリルジケトンホウ素錯体の周辺置換基の修飾によって新たなイオンペア集合体の構成ユニットの創製を行った。<sup>[9-12]</sup> ジピロリルジケトンホウ素錯体のピロール環 $\beta$ 位 (4位) にエチルユニットを新たに導入した誘導体を合成した。<sup>[10]</sup> アニオン会合にともなうピロール環の反転によってファン型構造からロッド型構造へと構造変化を示すことが分かった。さらに、末端に脂溶性ユニットを導入した誘導体では液晶中間相を発現することを見出し、ファン型構造では Col<sub>h</sub> 集合体、またロッド型アニオン会合体ではラメラ構造を形成することを明らかにした。一方、アニオン応答性 $\pi$ 電子系の修飾方法として、Click 反応によるトリアゾール環を介した置換基導入方法も展開した。<sup>[12]</sup> トリアゾール CH がアニオンと相互作用することから効果的なアニオン会合 (フェニル置換体:  $K_a = 450,000 \text{ M}^{-1}$ ) を示した。単結晶 X 線構造解析から結晶中において平面状のレセプター-アニオン会合体は TATA<sup>+</sup>と電荷積層型集合体を形成し、積層距離は 3.46/3.64 Å であった。また、EDA 計算からレセプター-アニオン会合体と $\pi$ 電子系カチオン間の相互作用を明らかにした。

アニオン部位を付与したジピロリルジケトンホウ素錯体を用い、適切な条件における自己アニオン会合による超分子ポリマーの形成、および対カチオンとの次元制御型集合体の形成を駆動力とした超分子ポリマーの配列制御と機能性集合体の創製を展開した。<sup>[13]</sup> カルボン酸 (パラ、メタ、オルト置換) を導入したアニオン応答性 $\pi$ 電子系を合成し、単結晶 X 線構造解析によって固体中のパッキング構造を明らかにした (図 2a)。カルボン酸 (パラ、メタ置換) 誘導体は分子間水素結合ダイマーや $\pi$ - $\pi$ 相互作用による積層構造が確認された。テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH) の添加によるカルボン酸の脱プロトン化によってカルボキシレート体 (イオンペア) を形成し、単結晶 X 線構造解析によって分子間での自己アニオン会合による一次元鎖構造の形成を明らかにした (図 2b)。会合したアニオン性一次元鎖ポリマーは TBA<sup>+</sup>カチオンと交互にレ

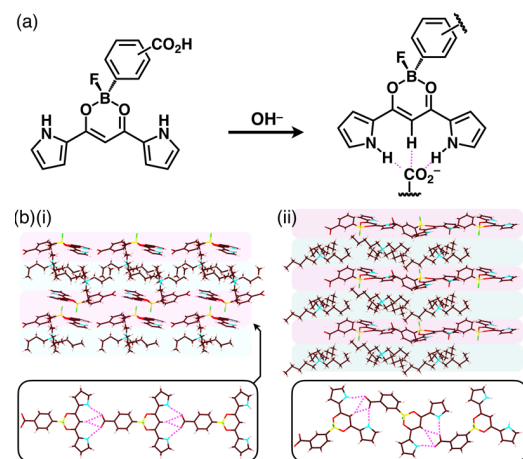


図 2 (a) 酸ユニットを導入したアニオン応答性 $\pi$ 電子系の脱プロトン化; (b) 自己アニオン会合型一次元鎖構造 (結晶構造): (i) *p* 体および(ii) *m* 体

イヤー構造を形成することが分かった。溶液状態において、DOSY-NMR からイオンペア体は中性体よりも小さい拡散係数  $D$  を与えたことから、自己会合によるオリゴマー化が促進していると考えられた。一方、アニオン応答性ユニット（ピロール環）の側鎖として脂溶性置換基（ヘキサデシルオキシ基）を導入した誘導体の合成にも成功した。TBAOH による脱プロトン化によって形成した長鎖誘導体の TBA イオンペアは炭化水素系溶媒中において適切な温度条件下で超分子ゲルの形成を示した。

### (3) 新規非平面（湾曲） $\pi$ 電子系の合成と集合化

形状や電子状態を制御した湾曲  $\pi$  電子系がもつユニークな電子状態を利用した機能性材料の創製が近年注目されている。とくに、湾曲  $\pi$  電子系はその構造に起因して凸面と凹面で異なる電子状態を示すことから、適切な  $\pi$  電子系との会合による規則配列構造の形成が期待される。湾曲  $\pi$  電子系骨格の構成ユニットに電子豊富なピロール環を導入し、周囲に水素結合ドナーおよびアクセプターを組み込んだ新規  $\pi$  電子系

(図 3a) の合成と規則配列構造における電子物性および機能の解明を行った。<sup>[14]</sup> アニオン応答性  $\pi$  電子系の前駆体であるジピロリルジケトンと 1,2-フェニレンジアミンを酸性条件下で縮合させることで、 $\pi$  電子系のコアに非平面状 7 員環をもつジピロリルベンゾジアゼピン (**dpb**) を合成した (図 3b)。同様な縮合反応を用い、ジアミノ、ジニトロ、ナフチル置換体の合成にも成功した。<sup>[15]</sup> DFT 計算から求めた静電ポテンシャルでは **dpb** は電子豊富な凹面と電子不足な凸面をもつことが示唆された (図 3c)。一方、**dpb** と  $C_{60}$  の共結晶化に成功し、1 分子の  $C_{60}$  の周囲に 6 分子の **dpb** が N-H $\cdots$ N 水素結合によって環状に配置した **dpb**<sub>6</sub>· $C_{60}$  を形成し (図 3d 上)、**dpb**<sub>6</sub>· $C_{60}$  が結晶の長軸 ( $c$  軸) 方向に配列することを明らかにした (図 3d 下)。パッキング構造の Hirshfeld 表面解析から、**dpb** のすべてのピロール環は  $C_{60}$  の 6 員環と  $\pi$ - $\pi$  スタッキングを形成し、 $c$  軸方向に隣接する **dpb**<sub>6</sub>· $C_{60}$  間のピロール  $\beta$  位と  $C_{60}$  の 6 員環部分の C-H/ $\pi$  相互作用が示唆された。**dpb**<sub>6</sub>· $C_{60}$  の構成ユニットの間にはたらく分子間力の内訳は EDA 計算によって詳細を検討し、実際にピロール環と  $C_{60}$  の間において効果的な分散力の寄与があることが分かった。さらに、共結晶への照射によって環状に配置した **dpb**<sub>6</sub> から  $C_{60}$  への高速電子移動が過渡吸収分光測定によって観測された。また、 $c$  軸方向に沿った  $C_{60}$  の規則配列における電荷輸送が示唆されたことから、光誘起導電性材料への応用が期待される。

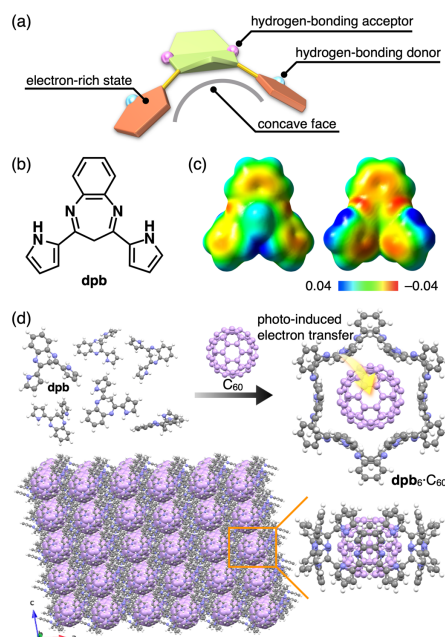


図 3 (a)ジピロリルベンゾジアゼピン骨格を基盤とした湾曲  $\pi$  電子系のコンセプト図; (b)ジピロリルベンゾジアゼピン (**dpb**); (c) **dpb** の静電ポテンシャル計算 (B3LYP/LanL2DZ); (d) **dpb**<sub>6</sub>· $C_{60}$  の単結晶構造 (黄色の矢印は電子豊富な **dpb** から電子不足な  $C_{60}$  への光誘起電子移動を示す)

### 引用文献

- Haketa, Y.; Urakawa, K.; Maeda, H. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, *5*, 757–771.
- Haketa, Y.; Bando, Y.; Sasano, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *iScience* **2019**, *14*, 241–256.
- Tanaka, H.; Haketa, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2129–2137.
- Tanaka, H.; Haketa, Y.; Bando, Y.; Yamakado, R.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 494–498.
- Sasano, Y.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8924–8928.
- Sasano, Y.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6712–6717.
- Fumoto, N.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3897–3901.
- Sasano, Y.; Tanaka, H.; Haketa, Y.; Kobayashi, Y.; Ishibashi, Y.; Morimoto, T.; Sato, R.; Shigeta, Y.; Yasuda, N.; Asahi, T.; Maeda, H. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9645–9657.
- Haketa, Y.; Maeda, H. *Molecules* **2021**, *26*, 861.
- Watanabe, Y.; Haketa, Y.; Nakamura, K.; Kaname, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6767–6772.
- Haketa, Y.; Naganawa, A.; Sugiura, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 3491–3498.
- Maeda, H.; Nishimura, T.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Fujita, M.; Yasuda, N. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, in press (DOI: 10.1021/acs.joc.2c00463).
- Maeda, H.; Haketa, Y.; Murata, T.; Ohta, E.; Murata, T.; Yasuda, N. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 7369–7373.
- Haketa, Y.; Miyasue, M.; Kobayashi, Y.; Sato, R.; Shigeta, Y.; Yasuda, N.; Tamai, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16420–16428.

15. Maeda, H.; Abiko, T.; Haketa, Y.; Kobayashi, Y.; Ishibashi, Y.; Asahi, T.; Yasuda, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 13286–13292.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 21件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Maeda Hiromitsu, Nishimura Tadahiro, Haketa Yohei, Tanaka Hiroki, Fujita Masaki, Yasuda Nobuhiro	4. 巻 87
2. 論文標題 Ion-Pairing Assemblies of Anion-Responsive -Electronic Systems Bearing Triazole Moieties Introduced by Click Chemistry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c00463	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 Maeda Hiromitsu, Abiko Taichi, Haketa Yohei, Kobayashi Yoichi, Ishibashi Yukihide, Asahi Tsuyoshi, Yasuda Nobuhiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Electron-donating curved -electronic systems that complex with buckyballs	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 13286 ~ 13292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp01575g	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 Sato Ryota, Okajima Hajime, Sugiura Shinya, Haketa Yohei, Kinoshita Yusuke, Tamiaki Hitoshi, Sakamoto Akira, Maeda Hiromitsu, Kobayashi Yoichi	4. 巻 24
2. 論文標題 Excited-state dynamics of dipyrrolyldiketone difluoroboron complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 1685 ~ 1691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cp04804j	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 Maeda Hiromitsu, Haketa Yohei, Murata Tomoki, Ohta Eriko, Murata Tai, Yasuda Nobuhiro	4. 巻 19
2. 論文標題 Self-assemblies of anionic-unit-introduced anion-responsive -electronic molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 7369 ~ 7373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ob01094h	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 Sasano Yoshifumi, Tanaka Hiroki, Haketa Yohei, Kobayashi Yoichi, Ishibashi Yukihide, Morimoto Tatsuki, Sato Ryuma, Shigeta Yasuteru, Yasuda Nobuhiro, Asahi Tsuyoshi, Maeda Hiromitsu	4. 巻 12
2. 論文標題 Ion-pairing $\pi$ -electronic systems: ordered arrangement and noncovalent interactions of negatively charged porphyrins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 9645 ~ 9657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc02260a	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 Fumoto Nobuhiro, Haketa Yohei, Tanaka Hiroki, Yasuda Nobuhiro, Maeda Hiromitsu	4. 巻 23
2. 論文標題 $\pi$ -Electronic Ion-Pairing Assemblies of Deprotonation-Induced Anions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3897 ~ 3901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c00996	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 Kinoshita Tomokazu, Haketa Yohei, Maeda Hiromitsu, Fukuhara Gaku	4. 巻 12
2. 論文標題 Ground- and excited-state dynamic control of an anion receptor by hydrostatic pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6691 ~ 6698
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc00664a	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 Haketa Yohei, Maeda Hiromitsu	4. 巻 26
2. 論文標題 Supramolecular Assemblies of Dipyrrolyldiketone Cull Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 861 ~ 861
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26040861	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 Haketa Yohei, Miyasue Mika, Kobayashi Yoichi, Sato Ryuma, Shigeta Yasuteru, Yasuda Nobuhiro, Tamai Naoto, Maeda Hiromitsu	4. 巻 142
2. 論文標題 Self-Associating Curved -Electronic Systems with Electron-Donating and Hydrogen-Bonding Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16420 ~ 16428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c07751	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 Haketa Yohei, Naganawa Atsushi, Sugiura Shinya, Yasuda Nobuhiro, Maeda Hiromitsu	4. 巻 2020
2. 論文標題 Anion-Responsive -Electronic Systems Exhibiting Diverse Conformations and Stoichiometries in Anion Binding	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3491 ~ 3498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202000464	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 Haketa Yohei, Urakawa Kazuki, Maeda Hiromitsu	4. 巻 5
2. 論文標題 First decade of -electronic ion-pairing assemblies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Systems Design & Engineering	6. 最初と最後の頁 757 ~ 771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9me00183b	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 Watanabe Yuta, Haketa Yohei, Nakamura Kazuto, Kaname Shunsuke, Yasuda Nobuhiro, Maeda Hiromitsu	4. 巻 26
2. 論文標題 Arylethynyl Groups That Modulate Anion Binding and Assembling Modes of Rod and Fan Shaped Electronic Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 6767 ~ 6772
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202000634	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 Tanaka Hiroki, Haketa Yohei, Bando Yuya, Yamakado Ryohei, Yasuda Nobuhiro, Maeda Hiromitsu	4. 巻 15
2. 論文標題 Ion Pairing Assemblies of Porphyrin-AuIII Complexes in Combination with Electronic Receptor? Anion Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 494 ~ 498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901694	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 Tanaka Hiroki, Haketa Yohei, Yasuda Nobuhiro, Maeda Hiromitsu	4. 巻 14
2. 論文標題 Substitution Pattern and Counteranion Depending Ion Pairing Assemblies Based on Electron Deficient Porphyrin-AuIII Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2129 ~ 2137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900422	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 Sasano Yoshifumi, Haketa Yohei, Tanaka Hiroki, Yasuda Nobuhiro, Hisaki Ichiro, Maeda Hiromitsu	4. 巻 25
2. 論文標題 Peripheral Modifications of meso Hydroxyporphyrins: Formation of Electronic Anions and Ion Pairing Assemblies	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 6712 ~ 6717
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901095	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 -

〔学会発表〕 計60件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Hiroki Tanaka, Yoshifumi Sasano, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Noncovalent Interactions in $\pi$ -Electronic Ion-Pairing Assemblies and Resulting Physical Properties
3. 学会等名 Sixteenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoya Hiraishi, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Porphyrin Zwitterions: Electronic Properties and Ordered Arrangement
3. 学会等名 Sixteenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yosuke Miyamoto, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Self-Associating Anion-Responsive Molecules with -Extended Anionic Unit
3. 学会等名 Sixteenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木下 智和・羽毛田 洋平・前田 大光・福原 学
2. 発表標題 アニオン認識超分子センサーの静水圧による動的制御
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中宏樹・羽毛田洋 平・前田 大光
2. 発表標題 電子系イオンペア集合体における非共有結合相互作用と物性
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平石直也・羽毛田洋平・前田大光
2. 発表標題 ポルフィリン双性イオン:電子物性と規則配列
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川壯・羽毛田洋平・前田大光
2. 発表標題 集合化能を有するノルコロールの合成
3. 学会等名 第31回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平石 直也・羽毛田洋平・前田大光
2. 発表標題 ポルフィリン双性イオン:電子物性と規則配列
3. 学会等名 第31回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中宏樹・羽毛田洋平・前田大光
2. 発表標題 電子系イオンペア集合体の規則配列と物性
3. 学会等名 第31回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤亮太・杉浦慎哉・羽毛田洋平・前田大光・小林洋一
2. 発表標題 ジピロリルジケトンフッ化ホウ素錯体の励起状態ダイナミクス
3. 学会等名 第31回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安孫子 太一・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 含窒素非平面型 電子系の自己組織化
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム (第1回)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田 大光・横山 未結・羽毛田 洋平
2. 発表標題 分子内相互作用により安定化した 電子系アニオンの周辺修飾
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田 大光・岡田 歩偉・羽毛田 洋平
2. 発表標題 側鎖に硫黄ユニットを導入したアニオン応答性 電子系の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田 大光・丸山 優斗・田中 宏樹・羽毛田 洋平
2. 発表標題 両親媒性ポルフィリンAuIII錯体を基盤としたイオンペア集合体の創製
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田 大光・橋本 祐也・田中 宏樹・羽毛田 洋平
2. 発表標題 立体障害を軽減した荷電ポルフィリンの合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田 大光・橋本 遥加・羽毛田 洋平
2. 発表標題 金属錯化によるらせん状荷電 電子系の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村 忠紘・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 ヒュスゲン環化付加によるアニオン応答性 電子系の合成とイオンペア集合化
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田 大光・村上 優・羽毛田 洋平
2. 発表標題 電子系を拡張したアニオン応答性ジピロリルジケトンPtII錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 津田 菜里・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 アニオン応答性部位を有する直交型 電子系の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田 大光・釘崎 梨央・羽毛田 洋平
2. 発表標題 非平面構造を誘起するアニオン応答性 電子系の合成とイオンペア集合化
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽毛田 洋平・宮末 実佳・小林 洋一・前田 大光
2. 発表標題 自己会合能を有する非平面型 電子系の集合化
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽毛田 洋平・宮末 実佳・小林 洋一・前田 大光
2. 発表標題 自己集合能を有する電子豊富な非平面型 電子系の規則配列化
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 宏樹・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 ポルフィリンイオン：非共有結合性相互作用を基盤とした配列制御
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽毛田 洋平・宮末 実佳・小林 洋一・前田 大光
2. 発表標題 非平面型 電子系の秩序的自己集合化
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田 大光・石川 壮・羽毛田 洋平
2. 発表標題 集合化能を有するノルコロールの合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木下 智和・羽毛田 洋平・前田 大光・福原 学
2. 発表標題 静水圧によるアニオン認識蛍光フォルダマーの動的制御
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田 大光・平石 直也・羽毛田 洋平
2. 発表標題 ポルフィリン双性イオンの合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田 大光・田中 宏樹・羽毛田 洋平
2. 発表標題 電子系イオンペア：非共有結合性相互作用を基盤とした秩序構造
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田 大光・藤井 良多・羽毛田 洋平
2. 発表標題 アニオン化可能なポルフィリンへの芳香環修飾
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 前田 大光・藤田 雅輝・羽毛田 洋平
2. 発表標題 ヘテロポルフィリンを基盤とした 電子系カチオンの合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田 大光・安孫子 太一・羽毛田 洋平
2. 発表標題 1,3-ジケトン骨格から誘導される含窒素 電子系の合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮末 実佳・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 規則配列構造を形成する非平面構造を有するジピロリル 電子系
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 宏樹・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 ポルフィリンイオンからなるイオンペア集合体の創製
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 電子系イオンペアおよび集合体の電子構造に関する探索
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小池 亜依・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 金属配位ユニットを組み込んだ環状アニオン応答性 電子系の合成
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 麓 信比呂・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 分子内水素結合によって安定化された 電子系アニオンからなるイオンペア集合体
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村田 知己・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 アニオン応答性 電子系へのアニオンユニットの導入によるイオンペア集合化
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山 賢大・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 自己会合能を有するアニオン応答性 電子系の合成と集合化
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田 大光・小松 海風・羽毛田 洋平
2. 発表標題 電子系配位子を修飾したジピロリルジケトンPtII錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池内 翔太・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 ピロリルヨードニウムカチオン：非常に電子不足なピロールを基盤とした 電子系
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村 忠紘・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 ヒュスゲン環化付加によるアニオン応答性 電子系の合成とイオンペア集合化
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽毛田 洋平・田中 宏樹・笹野 力史・前田 大光
2. 発表標題 ポルフィリン骨格を基盤とした 電子系イオンからなるイオンペア集合体の創製
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮末 実佳・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 規則配列構造を形成する非平面構造を有するヘテロ環架橋ジピロリル 電子系
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村田 知己・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 アニオン応答性 電子系へのアニオンユニットの導入によるイオンペア集合化
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村 忠紘・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 ヒュスゲン環化付加によるアニオン応答性 電子系の誘導化
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池内 翔太・羽毛田 洋平・中村 一登・前田 大光
2. 発表標題 ピロリルヨードニウムカチオン:非常に電子不足なピロールを基盤とした 電子系
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小池 亜依・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 金属錯化を利用した環状アニオン応答性 電子系の合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 麓 信比呂・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 分子内水素結合によって安定化された 電子系アニオンからなるイオンペア集合体
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山 賢大・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 自己会合能を有するアニオン応答性 電子系の合成と集合化
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 宏樹・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 ポルフィリンAu(III)錯体を基盤としたイオンペア集合体の創製
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小池 亜依・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 金属錯化を利用した環状アニオン応答性 電子系の合成
3. 学会等名 第17回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 麓 信比呂・羽毛田 洋平・前田 大光
2. 発表標題 分子内水素結合によって安定化された 電子系アニオンからなるイオンペア集合体
3. 学会等名 第17回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽毛田 洋平・田中 宏樹・笹野 力史・前田 大光
2. 発表標題 ポルフィリン骨格を基盤とした 電子系イオンの合成とイオンペア集合体の創製
3. 学会等名 第17回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yohei Haketa, Atsushi Naganawa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Anion-Responsive $\pi$ -Electronic Systems That Exhibit Diverse Conformations and Stoichiometries in Anion Binding
3. 学会等名 15 th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Tanaka, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Porphyrin-Based Ion-Pairing Assemblies
3. 学会等名 15 th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mika Miyasue, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Nonplanar Heterocycle-Bridged Dipyrrolyl $\pi$ -Electronic Molecules Exhibiting Ordered Arrangement
3. 学会等名 15 th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ai Koike, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Synthesis of Cyclic Anion-Responsive $\pi$ -Electronic Molecules by Metal Coordination
3. 学会等名 15 th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuhiro Fumoto, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Ion-Pairing Assemblies Comprising -Electronic Anions Stabilized by Intramolecular Hydrogen Bonding
3. 学会等名 15 th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoki Murata, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Ion-Pairing Assemblies of Anion-Introduced Anion-Responsive -Electronic Molecules
3. 学会等名 15 th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tadahiro Nishimura, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda
2. 発表標題 Synthesis of Anion-Responsive -Electronic Systems by Huisgen Cycloaddition
3. 学会等名 15 th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Haketa Yohei, Yamakado Ryohei, Urakawa Kazuki, Maeda Hiromitsu (Hiroshi Miyasaka, Kenji Matsuda, Jiro Abe, Tsuyoshi Kawai eds.)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 617
3. 書名 -Electronic ion-pairing assemblies for photoswitching materials (in Photosynergetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates)	

〔産業財産権〕



〔その他〕

超分子創製化学研究室

<http://www.ritsumei.ac.jp/lifescience/achem/maeda/>

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