

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22115

研究課題名(和文)異種金属導入スター型ポルフィンの開発と電気化学界面における多点配位制御

研究課題名(英文) Synthesis of multiple metal ions contained star-shaped porphine and their control of multiple coordination at electrochemical interface

研究代表者

吉本 惣一郎 (Yoshimoto, Soichiro)

熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・准教授

研究者番号：30323067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、溶液中において分子の動的な制御を実現するために、基板上に異種金属ポルフィンのスター型5量体の合成に取り組んだ。目的物である5量体の単離には最終的に至らなかったが、相補的な成果として、広い電位窓を有するイオン液体中における金単結晶電極のイオンの吸脱着挙動を解明した。分子合成の困難と練り直しに直面しつつも、電気化学的なレドックス制御による室温で分子を駆動するための条件の精査に繋がった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造が規定された異種金属ポルフィンのスター型5量体の合成に挑戦し、いくつかの合成ルートに基づき合成をおこなった。最終的に目的物の単離に至らなかったが、混合物の中に5量体の存在は確認できた。本研究で取り組んだアプローチはある意味妥当であったが、得られた生成物から目的物を単離するための術がポイントであった。この点は次に繋げつつ改善していくとともに、2022年には第2回目のナノカーレースが開催され、引き続きこの分野が世の中の興味関心を引き続ける分野であることが示された。

研究成果の概要(英文)：To control and understand molecular dynamics such as rotation in solution, we approached on the synthesis of star-typed porphine pentamers containing different metal ions on a substrate. Although we obtained the target product, the isolation of the pentamer was not achieved. As a complementary result, the ion adsorption/desorption behaviors at gold single crystal electrodes in several ionic liquids with a wide potential window were investigated and elucidated. We faced with the difficulty of the synthesis and replanning, but the result in the present study provided the experimental conditions and information for driving the molecule at room temperature by electrochemical redox control.

研究分野：表面科学・電気化学

キーワード：ポルフィリン5量体 分子回転 軸配位 走査型トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

「分子機械」の概念は有機合成や超分子化学の研究者によって具現化され、その研究成果と意義は2016年のノーベル化学賞の受賞によって広く認知されるに至っている。特に分子の動きに着目した「分子機械」を利用した分子構造の変化は、準安定な2次元構造体の形成やその相転移制御につながり、新たな機能開拓のきっかけとなる。一方、これらの分子運動特性を利用した、いわゆる「ナノカー」に関する研究が注目された。2017年4月末にフランスで開催された第1回ナノカーレースは新たな分子機械の可能性を切り開き、一般ニュースとしても取り上げられ話題となった(のちの2022年3月末に同じくフランスのトゥールーズにて第2回ナノカーレースが開催され、日本のNIMS-MANA-carが1000 nm以上を走り、1位になった)。このように、これまでの表面科学的なアプローチでは超高真空STMを用いたナノスケール観測が主であり、分子の動きを制御するために極低温下で実施されるが、分子(ナノカー)の動的な制御はより現実的な室温が望まれる。一方、溶液中、特に電気化学界面においては室温下、穏和な条件下での電気化学ポテンシャル(電位)の制御により、①表面電荷、②分子間の相互作用、③ターゲット分子のレドックスが制御可能であり、真空中の表面科学とは異なったアプローチが可能である。界面における分子の熱的拡散運動特性を電気化学ポテンシャルによる配位結合の緻密制御をもとに解明・制御するため、電気化学界面で計測する電気化学STMは電位による摂動で分子-基板間の相互作用の精密制御、および電解質溶液のpH制御によるその構造制御が可能な点に優位性がある。電位によりスター状ポルフィン中の金属イオンのレドックスを制御し分子の動き(配位)をナノスケールで理解、新たな機械特性の制御を穏和な環境下で実現することには大きな意義がある。

2. 研究の目的

本研究では、溶液中(室温)において分子の動的な制御を実現するために(図1)、基板上に異種金属ポルフィンのスター型5量体を作製し、電解質溶液中での電気化学的なレドックス制御によりそのマルチ金属イオン座布団上を動くブリッジ分子をデザインし、分子を駆動する新しい概念を提唱、室温動作への道を切り開くべく、複雑であるが化学構造的にも対称性が高く平面構造を有するポルフィリン5量体の合成に挑戦した。

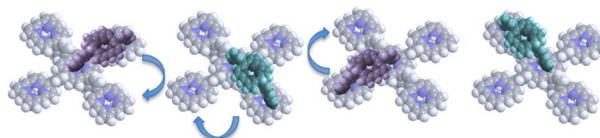


図1. ブリッジ分子の配位制御による分子回転の概念図

3. 研究の方法

- (1) 5量体スター型ポルフィンの合成に関しては、分担者の竹内と綿密に合成ルートを計画し、実施した。核磁気共鳴(NMR)やマスマスペクトルの測定、元素分析等の測定を行い、合成物を同定した。合成にあたっては、熊本大学の大学院生をつくばの物質・材料研究機構へ派遣し、分担者の研究グループで合成および種々のキャラクタリゼーションを行った。
- (2) ブリッジ軸配位分子は分担者の竹内がデザインし、合成をおこなった。電気化学挙動、や走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いたナノスケール観察は、代表者(吉本)がおこなった。

4. 研究成果

(1) 掲げた異種金属配位ポルフィリン5量体の合成を進めるにあたり、中心に金属が配位していないポルフィリン5量体について、合成条件の洗い出しをおこなった(図2)。マスマスペクトル(MS)測定の結果から5量体の存在が示唆されたが、2量体をはじめ3量体や4量体も生成しており(図3)、高度なカラム分離を試みたが、5量体を単離することは出来なかった。次に、提案書に示した異種金属配位した5量体合成を行うため、それぞれのビルディングブロック(誘導体)であるFe, Co, Zn配位ポルフィリンの合成をおこなった。それぞれの誘導体に各金属イオンが配位し、Suzukiカップリング前の前駆体合成は比較的収率よく成功した。続いて、これらを用いた異種金属配位ポルフィリン5量体の合成を試みたが、現段階でその存在を確認するには至っていない。中心金属イオンが配位するとSuzukiカップリングの効率が低下し、中心金属の配位による溶解性の低下や電子状態変化の影響で上手くカップリングが進行していないことが

考えられる。

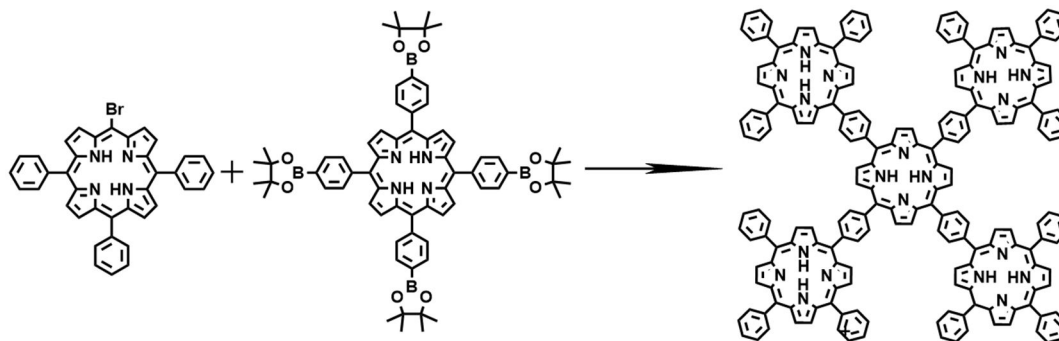


図2. 金属無配位ポルフィリン5量体の合成スキーム

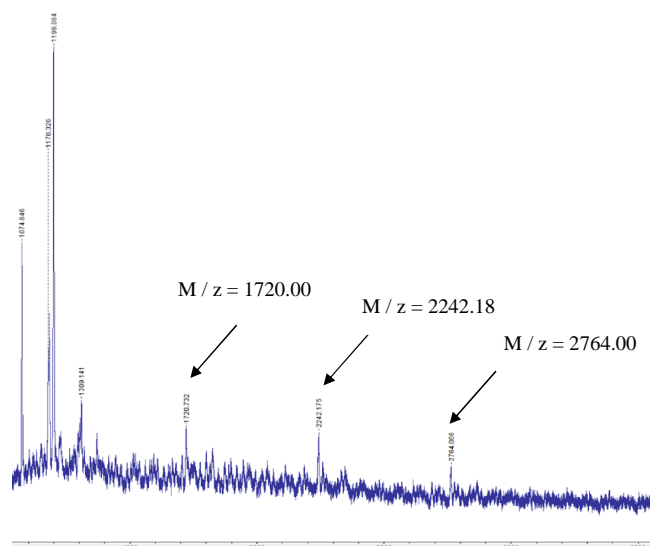


図3. 合成によって得られた生成物のマスペクトル (MALDI-TOF-MS)

(2) 分担者(竹内)はスター型5量体ナノ構造上に配位する分子をデザイン, 合成をおこなった(図4)。ポルフィンの5-, 15-位(トランス位)にトリアゾール基を導入し, 金属ポルフィンの金属イオン部位と相互作用(配位)できるようにリンカー部位の長さを調整した。この分子は, クリック反応により容易に合成された。また, この分子は対称性を意図的に崩しており, これまでの経験からこの分子そのものの2次元組織化の可能性を極力抑えたデザインとなった。5量体の最終的な単離が出来ていないため, 配位の条件探索は進んでいないが, 今後, この分子の優位性を考慮した軸配位としての可能性を探索する予定である。

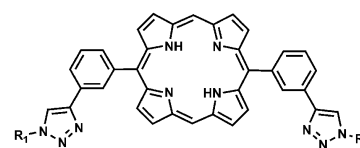


図4. 合成されたブリッジ分子

(3) その他, イオン液体電気化学に関する成果

本研究とは直接的には関係しないが, 相補的, 付加的な成果として金電極上に吸着したハロゲン化物イオン特異吸着に関する研究, および金のエッチングに関する論文報告もおこなった。特に総説として投稿した *The Chemical Record* の論文は挿絵が cover feature として採用された。その他, イオン液体電気化学の観点から *Electrochem. Commun.*, *Electrochim. Acta*, *J. Electroanal. Chem.*, *Data in Brief*, *Chem. Lett.* 各誌に掲載された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Ueda Hiroyuki, Hisatomi Tomohiro, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Appearance of an Electrochemical Oxidative Peak of Gold/Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide-based Ionic Liquid Interfaces at Elevated Temperatures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 461 ~ 464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220016	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 Ueda Hiroyuki, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 39
2. 論文標題 Dataset of the electrochemical potential windows for the Au(hkl) ionic liquid interfaces defined by the cut-off current densities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Data in Brief	6. 最初と最後の頁 107585 ~ 107585
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dib.2021.107585	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 Ueda Hiroyuki, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 900
2. 論文標題 Voltammetric investigation of anodic and cathodic processes at Au(hkl) ionic liquid interfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 115691 ~ 115691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2021.115691	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 Ueda Hiroyuki, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 21
2. 論文標題 Multi Redox Active Carbons and Hydrocarbons: Control of their Redox Properties and Potential Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 2411 ~ 2429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202100088	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 Bacilla Ana C. C., Okada Yusuke, Yoshimoto Soichiro, Islyaikin Mikhail K., Koifman Oskar I., Kobayashi Nagao	4. 巻 94
2. 論文標題 Triangular Expanded Hemiporphyrazines: Electronic Structures and Nanoscale Characterization of Their Adlayers on Au(111)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 34 ~ 43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200188	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 Ueda Hiroyuki, Nishimori Koichi, Hisatomi Tomohiro, Shiraishi Yurika, Yoshimoto Soichiro	4. 巻 371
2. 論文標題 Iodine adlayer mediated gold electrooxidation in bis(trifluoromethylsulfonyl)amide-based ionic liquids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 137811 ~ 137811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2021.137811	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 Hiroyuki Ueda, Katsuhiko Nishiyama, Soichiro Yoshimoto	4. 巻 110
2. 論文標題 Highly charged fullerene anions electrochemically stabilized by anionic polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2019.106619	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1件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 橋口春太・両角琢磨・吉本惣一郎・竹内正之
2. 発表標題 軸配位子の回転制御を目指した異種金属配位ポルフィリン5量体の新規合成
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021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
研究 分担者	竹内 正之 (Takeuchi Masayuki) (70264083)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー (82108)	
研究 分担者	西山 勝彦 (Nishiyama Katsuhiko) (10202243)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授 (17401)	研究期間1年間延長時に分担者として参画

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