

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22179

研究課題名(和文) 高い電荷輸送特性を発現する超分子型共役分子の構造設計

研究課題名(英文) Structural Design of Supramolecular Conjugated Molecules with High Charge Transport Ability

研究代表者

寺尾 潤 (Terao, Jun)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：00322173

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、二つの環状Znポルフィリンダイマーと一つの環状Ruポルフィリンダイマーからなる[3]カテナンを合成し、Zn及びRuポルフィリンと窒素系配位子との配位結合を活用することで、環状分子の運動性に対する多状態制御の実現を目指した。その結果、環状Znポルフィリンダイマーの内部空孔に、二座配位子である1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)を介してRuポルフィリン誘導体が貫通した構造を持つ[3]カテナン1の合成に成功した。得られた1は配位結合を介して、構成要素となる全ての環状分子同士が連結しており、環状分子の運動性が大きく制限されている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

[3]カテナン中における環状Znポルフィリンダイマーの独立した運動性が異なる三つの超分子構造のスイッチングを達成した。また、[3]カテナンの異なる超分子構造間での発光特性を比較したところ、超分子構造のスイッチングに付随して環状分子間の光誘起電子移動の効率が変化し、その結果、蛍光強度が調整可能であることを見出した。従って、[3]カテナン中のポルフィリンに対して配位点の数の異なる配位子を適切に錯化させることにより、環状分子の運動性の制御を伴う超分子構造のスイッチングが物性の制御にも繋がることを明らかにした。

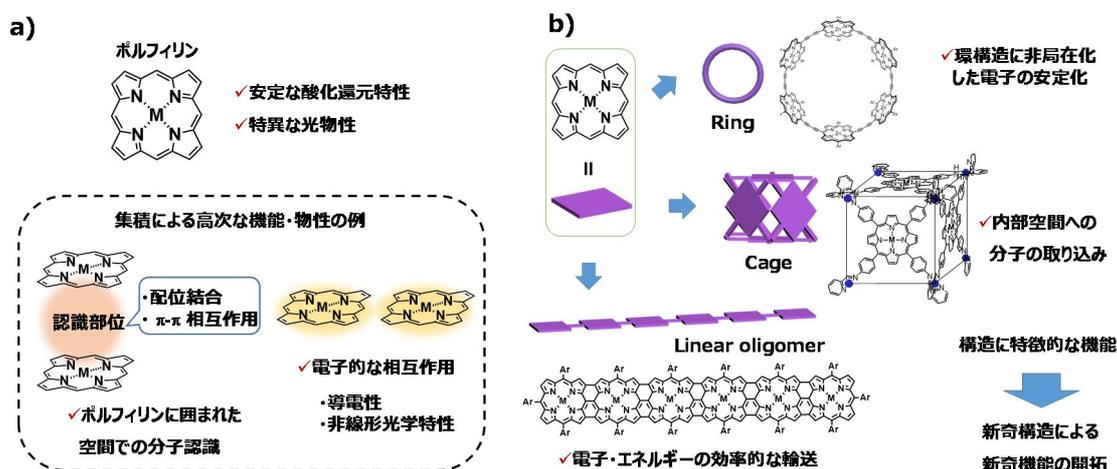
研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized [3] catenane consisting of two cyclic Zn porphyrin dimers and one cyclic Ru porphyrin dimer, and utilized the coordination bond between Zn and Ru porphyrins and a nitrogen-based ligand to form a cyclic molecule. We aimed to realize multi-state control for motility. As a result, the internal pores of the cyclic Zn porphyrin dimer have a structure in which the Ru porphyrin derivative penetrates through the bidentate ligand 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane (DABCO) [3] catenane. Succeeded in synthesizing 1. In the obtained 1, all the cyclic molecules that are the components are linked to each other via a coordination bond, and the motility of the cyclic molecules is greatly restricted.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子化学 カテナン テンプレート合成 ポルフィリン

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリンは安定な酸化還元特性や特異な光物性を持つ色素分子であり、その機能は自然界においても光合成や代謝経路の中核を担っている。さらに、複数のポルフィリンを集積することで得られるポルフィリン集積体は、ポルフィリンの諸物性に加え、ポルフィリン間の相互作用に基づいて導電性などの高次元物性を示すため、機能性分子として分子エレクトロニクスや分子センサへの応用が期待されている(図 1-a)。これまでに報告されたポルフィリン集積体の構造は多岐に渡り、それらの機能・物性はポルフィリンの集積構造によって大きく異なっている(図 1-b)。つまり、ポルフィリン集積体の機能はその分子構造にも大きく依存するた



め、新奇機能性の開拓には、ポルフィリンの新奇な集積構造の構築が必須である。

図 1. a)ポルフィリンやその集積による物性の例. b)既報のポルフィリン集積体の構造・機能例.

そこで私は新奇機能性分子の開拓を目指して、新奇構造を有したポルフィリン集積体の設計・合成を行ってきた。新奇構造の設計にあたり、二分子のポルフィリンからなる「含ポルフィリン環状分子」に着目することで、一次元の奥行きのある空孔を有したチューブ型分子と、絡み合った環状分子が分子内で自在に運動可能なカテナン分子の合成を達成した(図 2)。

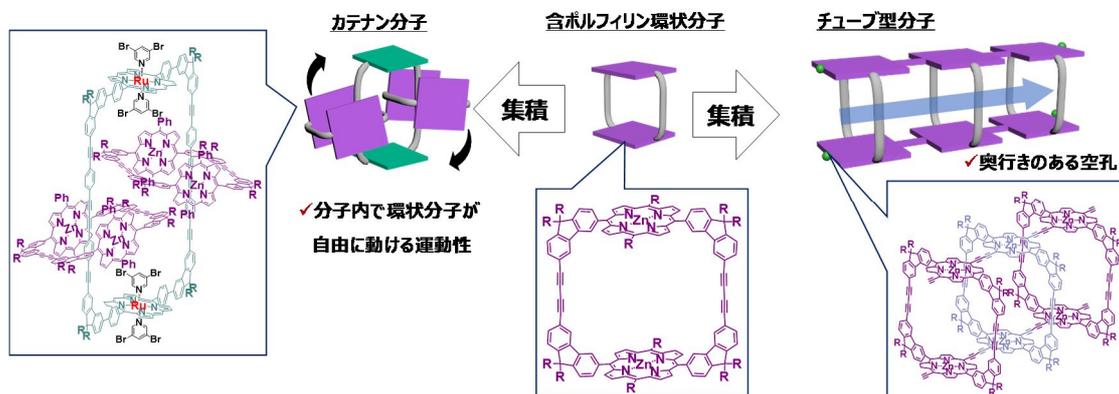


図 2. 本研究：含ポルフィリン環状分子からなる新奇ポルフィリン集積体の合成.

2. 研究の目的

チューブ型分子の合成

まず初めに、含ポルフィリン環状分子を用いたチューブ型分子の合成を試みた。複数のポルフィリンからなるチューブ型分子は、ポルフィリンに基づく物性の他に、分子構造に由来した奥行のある空孔を活用した機能化が期待できる（**図 3-a**）。しかし環状分子を原料としてチューブ型分子を合成する場合、ランダムな反応により低収率となる（**図 3-b**）。そのため、チューブ型分子の機能開拓のためには、その効率的な合成法の開発が必要である。そこで本研究では、Zn ポルフィリンとアミン配位子の可逆な配位結合を活用したテンプレート合成法を開発した（**図 3-c**）。本手法では、テンプレート分子上に含ポルフィリン環状分子を集積することで、チューブ型構造を選択的に得るのみならず、生成物のチューブ型分子の長さの制御も可能だと期待できる。

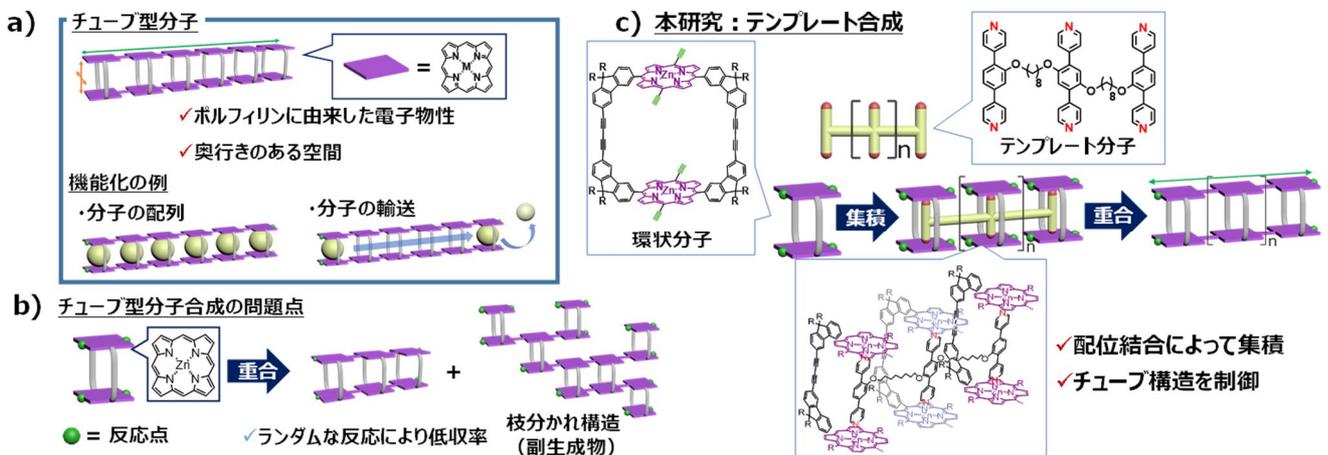


図 3. a)チューブ型分子の構造と期待できる機能例 **b)**チューブ型分子合成の問題点. **c)**本研究

3. 研究の方法

本研究では、Zn ポルフィリンを有した環状分子 ZnCP と、ピリジル基を複数導入したテンプレート分子 T_2 、 T_3 との錯形成を利用して、チューブ型分子 $ZnCP_2$ 、 $ZnCP_3$ の選択的合成を試みた。まず初めに $ZnCP$ とテンプレート分子 T_2 、 T_3 との錯形成を 1H NMR スペクトル測定により評価した。その結果、

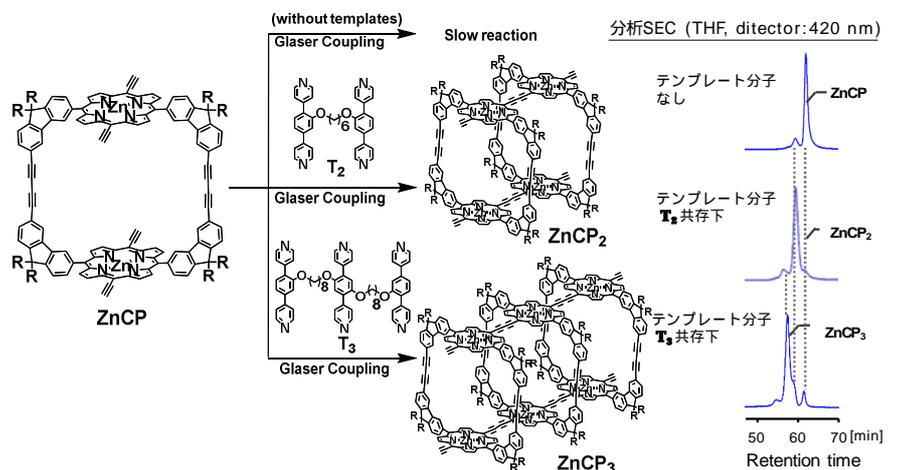


図 4. テンプレート分子によるチューブ型分子の選択的合成

配位結合を介して T_2 、 T_3 と ZnCP がそれぞれ 1:2 錯体、1:3 錯体を選択的に生成することを確認でき、ZnCP を T_2 、 T_3 上に集積可能であることが明らかとなった。次にチューブ化反応を行い、分析 SEC により進行度を評価した(図4)。テンプレート分子を用いない場合はほとんど重合が進まなかった一方で、 T_2 、 T_3 存在下では、それぞれの構造に由来したチューブ状分子の選択的合成を達成できた。

4. 研究成果

合成したポルフィリンチューブは ^1H NMR 測定及び質量分析により同定した。特に ^1H NMR スペクトルのポルフィリンに由来したシグナルに着目すると、チューブ構造の高い対称性を反映した数のシグナルが観測された(図5)。この結果から、得られた分子がチューブ構造をとっていることが確認できた。また、ZnCP、ZnCP₂、ZnCP₃ の光学特性を UV-vis 吸収スペクトル測定により調査したところ、チューブの伸長に伴い極大吸収波長が長波長シフトした。これはチューブ構造がポルフィリン同士のをねじれを抑制し、効果的に共役系が拡張されたことを示す(図6)。以上本研究では、単一の原料からテンプレート分子を変えるだけで、様々な長さのチューブを高選択的に合成可能であることを示した。この手法は奥行の制御されたチューブ型分子の一般的な合成法となり得る手法であり、ポルフィリンのみならず様々な機能性分子を有した新規チューブ型分子の合成と、それらの新たな光物性や超分子的機能の探索の鍵になると考えられる。

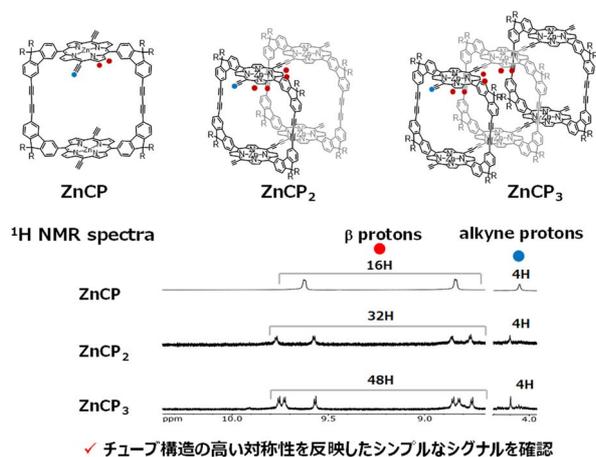


図5. ポルフィリンチューブの ^1H NMR スペクトルの比較 (500 MHz、 CDCl_3)

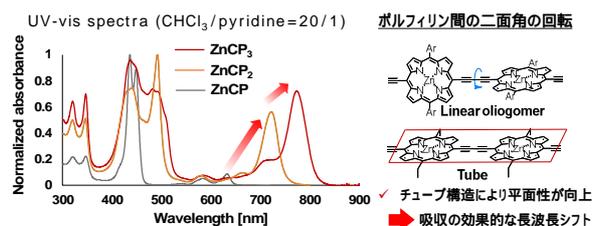


図6. ポルフィリンチューブの UV-vis 吸収スペクトルの比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 9件）

1. 著者名 Masai Hiroshi, Yokoyama Takuya, Miyagishi Hiromichi V., Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Fujihara Tetsuaki, Tsuji Yasushi, Terao Jun	4. 巻 11
2. 論文標題 Insulated conjugated bimetallopolymer with sigmoidal response by dual self-controlling system as a biomimetic material	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	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) 10.1038/s41467-019-14271-2	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 Liu Zihao, Li Xingxing, Masai Hiroshi, Huang Xinyi, Tsuda Susumu, Terao Jun, Yang Jinlong, Guo Xuefeng	4. 巻 7
2. 論文標題 A single-molecule electrical approach for amino acid detection and chirality recognition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	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) 10.1126/sciadv.abe4365	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 Ishino Saqura, Masai Hiroshi, Shimada Sotaro, Terao Jun	4. 巻 61
2. 論文標題 Change in the rate of pseudo[1]rotaxane formation by elongating the alkyl-chain-substituted diphenylethynylene linked to permethyl -cyclodextrin	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 152061 ~ 152061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.152061	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 Miyagishi Hiromichi V., Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 15
2. 論文標題 Suppression of Undesirable Isomerization and Intermolecular Reactions of Double Bonds by a Linked Rotaxane Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry ? An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1890 ~ 1895
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000350	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 Tamaki Takashi, Minode Keigo, Numai Yuichi, Ohto Tatsuhiko, Yamada Ryo, Masai Hiroshi, Tada Hirokazu, Terao Jun	4. 巻 12
2. 論文標題 Mechanical switching of current?voltage characteristics in spiropyran single-molecule junctions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 7527 ~ 7531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nr00277a	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 Sawada K., Tanaka T., Yokoyama T., Yamachi R., Oka Y., Chiba Y., Masai H., Terao J., Uchida K.	4. 巻 59
2. 論文標題 Co-porphyrin functionalized CVD graphene ammonia sensor with high selectivity to disturbing gases: hydrogen and humidity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGG09 ~ SGGG09
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab6b80	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 Inamori Daiki, Masai Hiroshi, Tamaki Takashi, Terao Jun	4. 巻 26
2. 論文標題 Macroscopic Change in Luminescent Color by Thermally Driven Sliding Motion in [3]Rotaxanes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 3385 ~ 3389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201905342	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 Masai Hiroshi, Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Tsuda Susumu, Terao Jun	4. 巻 85
2. 論文標題 Synthesis of Insulated Heteroaromatic Platinum?Acetylide Complexes with Color-Tunable Phosphorescence in Solution and Solid States	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3082 ~ 3091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02967	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 Kaneko Shunichi, Masai Hiroshi, Yokoyama Takuya, Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Fujihara Tetsuaki, Tsuji Yasushi, Terao Jun	4. 巻 12
2. 論文標題 Complementary Color Tuning by HCl via Phosphorescence-to-Fluorescence Conversion on Insulated Metallopolymer Film and Its Light-Induced Acceleration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 244 ~ 244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12010244	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 Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 92
2. 論文標題 Synthetic Methodologies for Structurally Defined Linked-[n]Rotaxanes with Permethylated Cyclodextrins: Platform for Functionalized Molecular Electronics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 529 ~ 539
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180349	査読の有無 無
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 Russell Go M., Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 247
2. 論文標題 Platinum-acetylide crosslinkers for facile preparation of phosphorescent commodity polymer networks with defect-free chromophores	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 182 ~ 184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/J.MATLET.2019.03.123	査読の有無 無
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 Miyagishi Hiromichi V., Tamaki Takashi, Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis and Acid-Responsiveness of an Insulated π -Conjugated Polymer Containing Spiropyrans in Its Backbone	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1301 ~ 1301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/MOLECULES24071301	査読の有無 無
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 Chou Sheng Ying, Masai Hiroshi, Tsuda Susumu, Terao Jun	4. 巻 14
2. 論文標題 Synthetic Methodology for Structurally Defined and Insulated Molecular Wires Bearing Non centrosymmetric Conjugated Axle Components via Iterative Intramolecular Slippage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry ? An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1667 ~ 1671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ASIA.201801706	査読の有無 無
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 Wang Chen, Hosomi Takuro, Nagashima Kazuki, Takahashi Tsunaki, Zhang Guozhu, Kanai Masaki, Zeng Hao, Mizukami Wataru, Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Tamaoka Takehiro, Yoshida Hideto, Takeda Seiji, Yasui Takao, Baba Yoshinobu, Aoki Yuriko, Terao Jun, Hasegawa Takeshi, Yanagida Takeshi	4. 巻 19
2. 論文標題 Rational Method of Monitoring Molecular Transformations on Metal-Oxide Nanowire Surfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2443 ~ 2449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.NANOLETT.8B05180	査読の有無 無
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 Chiba Yusuke, Oka Yuki, Masai Hiroshi, Matsuda Wakana, Fujihara Tetsuaki, Tsuji Yasushi, Terao Jun	4. 巻 55
2. 論文標題 Two-step template method for synthesis of axis-length-controlled porphyrin-containing hollow structures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6755 ~ 6758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC02866H	査読の有無 無
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 Zhou Ce, Li Xingxing, Masai Hiroshi, Liu Zihao, Lin Yuanwei, Tamaki Takashi, Terao Jun, Yang Jinlong, Guo Xuefeng	4. 巻 3
2. 論文標題 Revealing Charge and Temperature Dependent Movement Dynamics and Mechanism of Individual Molecular Machines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Small Methods	6. 最初と最後の頁 1900464 ~ 1900464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/SMTD.201900464	査読の有無 無
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 Russell Go M., Inamori Daiki, Masai Hiroshi, Tamaki Takashi, Terao Jun	4. 巻 10
2. 論文標題 Luminescent and mechanical enhancement of phosphorescent hydrogel through cyclic insulation of platinum-acetylide crosslinker	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5280 ~ 5284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY00700H	査読の有無 無
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 Kaneko Shunichi, Masai Hiroshi, Yokoyama Takuya, Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Fujihara Tetsuaki, Tsuji Yasushi, Terao Jun	4. 巻 12
2. 論文標題 Complementary Color Tuning by HCl via Phosphorescence-to-Fluorescence Conversion on Insulated Metallopolymer Film and Its Light-Induced Acceleration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 244 ~ 244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12010244	査読の有無 無
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 Masai Hiroshi, Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Tsuda Susumu, Terao Jun	4. 巻 85
2. 論文標題 Synthesis of Insulated Heteroaromatic Platinum?Acetylide Complexes with Color-Tunable Phosphorescence in Solution and Solid States	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3082 ~ 3091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02967	査読の有無 無
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 Masai Hiroshi, Yokoyama Takuya, Miyagishi Hiromichi V., Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Fujihara Tetsuaki, Tsuji Yasushi, Terao Jun	4. 巻 11
2. 論文標題 Insulated conjugated bimetallopolymer with sigmoidal response by dual self-controlling system as a biomimetic material	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 408 - 408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-14271-2	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 寺尾 潤
2. 発表標題 分子建築学を駆使したナノスケールの超分子型分子素子の合成と機能
3. 学会等名 触媒化学融合研究センター講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺尾 潤
2. 発表標題 分子建築学を基軸とする超分子型分子素子の開発
3. 学会等名 中央大学応用化学科学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮岸 拓路・正井 宏・寺尾 潤
2. 発表標題 連結型ロタキサン構造の立体障害を利用したスチルベン誘導体の光異性化制御
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 島田聡太郎、原田涼佑、正井宏、寺尾潤
2. 発表標題 [1]-ロタキサン型Ni(II)サレン錯体の酸刺激に対する被覆効果
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 周 聖穎・正井 宏・寺尾 潤
2. 発表標題 被覆型共役アンカー分子で修飾した金属酸化物表面の機能化
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

自律型機能性ポリマー：生体を模倣した二段階調節機能を持った有毒ガス応答材料
https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/press/z0109_00327.html

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