

自己評価報告書

平成23年5月25日現在

機関番号：82108

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20108008

研究課題名（和文） π 電子化合物のシーケンス制御研究課題名（英文） Sequence Control of π -Electronic Compounds

研究代表者

田代 健太郎 (TASHIRO KENTARO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノエレクトロニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40332598

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：異種多核金属錯体・ペプチド固相合成・強磁性・ヘテロジャンクション

1. 研究計画の概要

π 電子化合物が集合体として機能を発現するためには、構成要素である化合物の「並び方」(シーケンス)がきわめて重要となる。任意の配列が選択的に構築できれば、材料設計の自由度は格段に大きくなると期待される。本研究では、 π 電子化合物のシーケンス制御の新たな提案と利用に焦点をあてた取り組みを行い、材料設計の新たな分野を開拓する。

2. 研究の進捗状況

(1) 固相合成を利用した π 電子系金属錯体アレイ構築法の開拓

π 電子系金属錯体モノマーをポリペプチド固相合成法により連結し、シーケンスの制御された π 電子系金属錯体アレイを構築する手法を開拓した(論文②、*C&EN*誌にてハイライト。)

(2) π 電子界面を利用したシーケンス制御

巨大な π 共役系を有する分子への複数のゲスト分子の配位挙動を検討した結果、 π 共役系を介してゲスト分子が電子的に干渉し合い特定の配列パターンを自発的に形成する現象を見いだした(論文準備中)。

(3) π 電子化合物のシーケンス制御による光導電材料の設計

ドナーとアクセプターをキラルなリンカーで連結したキラルダイアッドの自己集積化挙動において、ラセミ体が球状集合体を与えるのに対してエナンチオマーはファイバー状集合体を与え、後者が $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーの両極性 TOF 移動度を持つ光導電材料となることを見いだした。後者では、ドナーとアクセプター間に働く CT 相互作用に打ち勝って、ドナーとアクセプターが分離積層し、

チャージキャリアの移動経路を与えていることが明らかとなった(論文①)。

(4) π 電子化合物のシーケンス制御によるスピン科学

それぞれスピンを有する π 電子化合物からなるホスト/ゲストの組み合わせにおいて、その複合体では磁性的なスピン相互作用が働く一方、ホスト部位をさらに架橋してゲストをホスト内に封じ込めると相互作用がスイッチしてフェリ磁性的になることを見出した。DFT 計算の結果、ホスト/ゲスト間の相対的なジオメトリーがゲスト封入により変化し、スピン相互作用のスイッチに決定的な役割を果たしていることが分かった(論文投稿中)。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

最も不確定要素の多い分子の合成部分を既に終了し、期待していた結果を見いだすことが出来ている。一方、予期していなかった発見に関しては今後の課題であり、上記評価が妥当と判断できる。

4. 今後の研究の推進方策

中間評価のコメントを念頭に、領域内の共同研究をよりいっそう推進する(特に生物系分野との交流に努力する。)プロジェクトの後半2年間となるため、アウトリーチ活動を含めた成果のアウトプットに力を注ぐ。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- (1) Electron- or Hole-Transporting Nature Selected by Side-Chain-Directed π -Stacking Geometry: Liquid Crystalline Fused Metalloporphyrin Dimers, T. Sakurai, K. Tashiro, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, A. Osuka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, S. Ha, K. Kato, M. Takata, *T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6537–6540 (2011). 査読有
- (2) Assembly and Manipulation of Rotatable Cerium Porphyrinato Sandwich Complexes on a Surface, *D. Écija, *W. Auwärter, S. Vijayaraghavan, K. Seufert, F. Bischoff, K. Tashiro, J. V. Barth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3872–3877 (2011).
- (3) Synthesis of Metal-Organic Complex Arrays, P. Vairaprakash, H. Ueki, *K. Tashiro, *O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 759–761 (2011). 査読有
- (4) Chiroselective Assembly of a Chiral Porphyrin-Fullerene Dyad: Photoconductive Nanofiber with a Top-class Ambipolar Charge-Carrier Mobility, □Y. Hizume, *K. Tashiro, *R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, S. Seki, *T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6628–6629 (2010). 査読有

〔学会発表〕 (計 8 件)

国際会議での招待講演

- (1) Metal-Organic Complex Arrays, K. Tashiro, VNUHCM-UCLA MOF Symposium, 2011, 3, 21. Ho Chi Minh City, Viet Nam.
- (2) MOCAs, K. Tashiro, MANA International Symposium 2011, 2011, 3, 2. Tsukuba.
- (3) Precise Control of Supramolecular Interactions between Fullerenes and Metalloporphyrins: Applications for Molecular and Materials Sciences of Carbon Nanoclusters, K. Tashiro, Pacificchem 2010, 2010, 12, 16. Honolulu, USA.
- (4) Host-Guest Chemistry for the Separation of

Fullerenes, K. Tashiro, Fullerene Silver Anniversary Symposium, 2010, 10, 9. Hersonissos, Greece.

- (5) Supramolecular Chemistry of Metal Bisporphyrinate Double-Decker Complexes with Fullerenes, K. Tashiro, Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2010, 7, 8. Santa Ana Pueblo, USA.
- (6) Novel Approaches for Sequence Control in Covalent and Supramolecular Arrays, K. Tashiro, International Conference on Polymers and Advanced Materials, 2009, 11, 23. Huatulco, Mexico.
- (7) Controlled Self-Assembly of π -Electronic Moieties for Materials Engineering, K. Tashiro, International Symposium for Young Organic Chemists, 2009, 3, 6. Tsukuba.
- (8) Molecular Beyonds, K. Tashiro, MANA International Symposium 2009, 2009, 2, 25. Tsukuba.

〔図書〕 (計 2 件)

- ① ポルフィリン超分子レセプタ、田代健太郎、超分子サイエンス、2009, 486–492.
- ② パイ電子空間、田代健太郎、ナノ空間材料の創成と応用、2009, 29–34.

〔産業財産権〕

○ 出願状況 (計 1 件)

名称：金属錯体アレイとその製造法及び材料
 発明者：田代 健太郎、Pothiappan Vairaprakash、
 植木久憲、Omar M. Yaghi
 権利者：物質・材料研究機構
 種類：物質特許
 番号：2010-038460
 出願年月日：2010/02/24
 国内外の別：国内