

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：流れを制する分子機能デザイン

■ 2025年3月26日(水) 13:00 ~ 15:40 ■ [F]4202(第4学舎 4号館 [2階] 4202)

[[F]4202-1pm] 流れを制する分子機能デザイン

座長、シンポジウム関係者：速水 真也、大谷 亮

物質やエネルギーの流れを制御することは、物性や触媒など様々な機能発現を促す上で重要な課題となっている。その解決に向けて、無機、錯体、界面、超分子など幅広い化学分野において、異方的かつ階層的な構造設計を施した材料開発が進められている。本企画では、研究者独自の目線で拓いてきた異方的な構造と機能の相関に関する最新の成果を共有することで、流れを能動的に制御可能な新材料開発のための指針について議論する。

◆ 日本語

13:00 ~ 13:30

[[F]4202-1pm-01]

強誘電的ふるまいをするイオン伝導体の開発

○大谷 亮¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

13:30 ~ 14:00

[[F]4202-1pm-02]

光電荷輸送の整流化を可能にする錯体/共役系ポリマー複合光触媒デザイン

○中田 明伸^{1,2} (1. 京都大学、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:30

[[F]4202-1pm-03]

生体膜間物質透過能を有する超分子チャネルの開発

○佐藤 浩平¹ (1. 関西学院大学)

14:30 ~ 14:40

休憩

◆ 日本語

14:40 ~ 15:10

[[F]4202-1pm-04]

金属有機構造体配向薄膜の作製と異方的機能：マクロスケールで配向したミクロ細孔・骨格の利用

○岡田 健司¹、深津 亜里紗¹、高橋 雅英¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:40

[[F]4202-1pm-05]

超分子錯体の動的過程を制御する

○酒田 陽子¹ (1. 名大院工)

強誘電的ふるまいをするイオン伝導体の開発

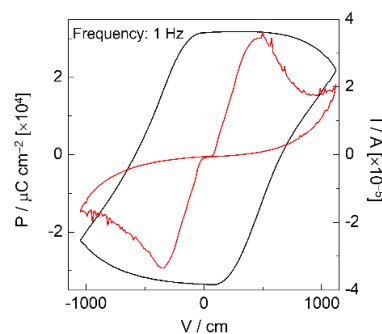
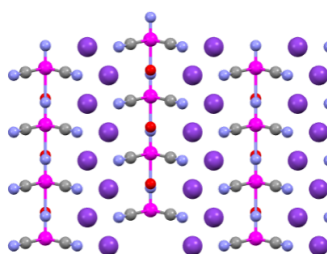
(九大院理) 大谷 亮

Ferroelectric behavior based on rectified ion flow in cyanido-based solid state materials
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University) Ryo Ohtani

Ferroelectrics are functional materials composed of noncentrosymmetric structures undergoing polarization inversion in response to an electric field. Generally, ferroelectrics are insulators. However, recently, several groups proposed ferroelectric ionic conductors that exhibit ferroelectric behavior based on the long ion displacement experimentally and theoretically. In this presentation, I will introduce the functionality of our cyanido-based ferroelectric ion conductors such as colossal polarization and ion rectification activity.

Keywords : *Ferroelectrics; ion conduction*

ペロブスカイト型チタン酸バリウム (BaTiO_3) などに代表される強誘電体は、空間反転対称性の破れた構造が電場に応答して分極反転することができる機能性材料である。一般的には強誘電体は絶



縁体であるが、近年、イオンの長距離移動に基づいて強誘電的なふるまいをする特殊な強誘電イオン伝導体を実験的にも理論的にも提案されている。すなわち、イオンの流れを強誘電骨格で制御することで、従来の強誘電材料では不可能な巨大分極や物質輸送の整流性が達成されつつある。

例えば、我々のグループでは、シアノ金属錯体を基盤とした強誘電イオン伝導体 $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成に成功した。 $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、極性一次元鎖が同一方向に並ぶことで空間群 $Imm2$ で結晶化していた。一次元鎖間には水分子が取り込まれており、室温、湿度 80% において極性軸方向に沿って $1.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ のプロトン伝導性を示したとともに、 15 mC/cm^2 を超える巨大な分極を示す強誘電ヒステリシスカーブが得られた。これは、電場により移動したプロトンが極性骨格によってトラップされ分極に寄与していることを示している。また、 $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の極性チャンネル内における水分子の移動現象に関する理論計算から、極性方向に水が流れやすい整流性の発現が示された。この挙動は、水移動すなわち *vehicle* 機構でプロトン伝導を示す $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ がイオン整流性をもつことを示唆している。当日の発表では、さらに合成を進めている強誘電イオン伝導体の特性についても紹介する。

1) J. Yanagisawa, T. Aoyama, K. Fujii, M. Yashima, Y. Inaguma, A. Kuwabara, K. Shitara, B. Le Ouay, S. Hayami, M. Ohba, R. Ohtani, Strongly enhanced polarization in a ferroelectric crystal by conduction-proton flow, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 1476-1483.

光電荷輸送の整流化を可能にする錯体/共役系ポリマー複合光触媒デザイン

(京大院工¹・JST さきがけ²) ○中田 明伸^{1,2}

Design of Metal Complex/Conjugated Polymer Hybrid Photocatalysts via Manipulation of Photoinduced Charge Transportation (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*PRESTO, JST*) ○Akinobu Nakada^{1,2}

π -conjugated polymers have recently attracted much attention as a promising candidate of efficient photocatalyst material, due to their semiconducting properties based on extended π -conjugation as well as to the great tunability of properties based on molecular design. Metal-based catalytic sites are frequently required for the polymer photocatalysts to facilitate molecular conversion reactions. Hence, the design principle, that maximizes the synergy between the conjugated skeleton and catalyst moiety, is strongly desired for achieving efficient photocatalytic reactions. We have designed a hybrid photocatalyst that drives CO_2 reduction and water oxidation by site-selectively introducing complex catalysts appropriate for the spatial separation of photogenerated charges in π -conjugated polymers.

Keywords : Photocatalyst; CO_2 reduction; Metal complex; Conjugated polymer

太陽光の主成分である可視光を有効利用し、水を電子源として効率よく二酸化炭素を還元する光触媒の実現が熱望されている。光触媒反応では、光触媒の光励起によって生成した電子と正孔が、それぞれ異なる触媒サイトへと移動し、基質の還元および酸化がそれぞれ進行する。そのため、水を電子源とした CO_2 還元を機能する光触媒の設計指針として、光励起による電荷分離を空間的に制御し、励起電子が生成する部位に CO_2 還元触媒を、一方で正孔が生成する部位に水の酸化触媒を、それぞれ位置/機能選択的に配置することができれば理想的である。

近年、光伝導性を有し、かつ分子軌道分布の設計柔軟性を有する π 共役系高分子が光触媒材料として注目されている。我々は、 π 共役系高分子の分子設計により光電荷分離状態を制御した上で、分子性触媒を位置/機能選択的に配置することで、酸化還元触媒サイトに効率よく励起キャリアを誘導可能な光触媒の開発を目指している (Fig. 1)。本発表では、(1) 適切な分子軌道エネルギー設計による CO_2 還元の高効率化²、および (2) 錯体触媒の位置/機能選択的な導入による CO_2 還元・水の酸化に対するバイファンクショナル光触媒としての機能発現³ に関して報告する。

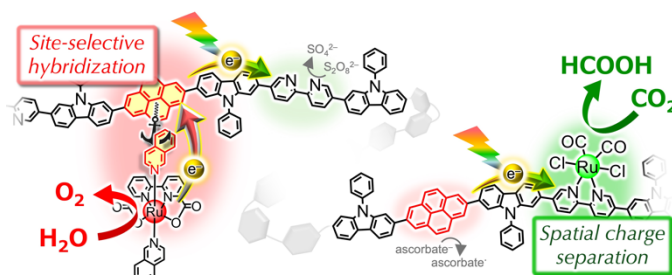


Fig. 1 Design principle of metal complex/conjugated polymer hybrid photocatalyst in this study.

1) A. Nakada and H.-C. Chang *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 19821.

2) K. Ishihara, A. Nakada, and R. Abe *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 30279.

生体膜間物質透過能を有する超分子チャネルの開発

(関西学院大理¹⁾) ○佐藤 浩平¹

Designing functional molecules inspired by natural proteins (¹*Department of Chemistry, School of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Kohei Sato¹

Channel proteins in our body play an important role in the selective transport of biologically important molecules and ions across cell membranes. Inspired by these natural channel proteins, our research group has developed a series of synthetic molecules that mimic their sophisticated functions. Recently, we have synthesized a series of fluorinated molecules that self-assemble within the lipid bilayer membranes to form transmembrane channels¹. We reported that these artificial supramolecular channels exhibit anomalous functions such as voltage- and ligand-responsive transmembrane ion permeation², mechanosensitive potassium ion permeation³, and ultrafast selective transmembrane water permeation⁴, due to the effect of aromatic fluorination. In addition, we have developed a novel amphiphilic molecule consisting of multiple imidazolium groups and found that this molecule enables transmembrane permeation of multivalent anions, including adenosine triphosphate (ATP).

Keywords : *Supramolecular Chemistry, Organic Chemistry, Biological Membrane, Channel Protein*

我々の身体を構成する細胞の表面には、チャネルと呼ばれる筒状の細孔を有するタンパク質が存在しており、細胞膜を介した選択的物質輸送を実現している。このような天然のチャネルタンパク質から着想を得て、我々の研究グループではその機能を模倣した数々の人工分子を開発してきた。近年では、天然のタンパク質には含まれないフッ素原子を敢えて導入した種々の両親媒性分子を合成し、それらが脂質二重層の内部で自己集合することを見出している¹。興味深いことに、フッ素原子を含む超分子チャネルは膜電位・リガンド応答性イオン透過能や機械刺激応答性カリウムイオン透過能、さらには超高速選択的水透過能などの興味深い機能を発現することが明らかとなった。また、別途イミダゾリウムイオン部位を導入した両親媒性分子を合成したところ、この分子が生体膜を介して多価アニオンであるアデノシン三リン酸 (ATP) を透過することも明らかとなった。

1) K. Sato, *Langmuir* **2024**, *40*, 2809.

2) R. Sasaki, K. Sato, K. V. Tabata, H. Noji, K. Kinbara, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1348.

3) K. Sato, R. Sasaki, R. Matsuda, M. Nakagawa, T. Ekimoto, T. Yamane, M. Ikeguchi, K. V. Tabata, H. Noji, K. Kinbara, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3127.

4) Y. Itoh, S. Chen, R. Hirahara, T. Konda, T. Aoki, T. Ueda, I. Shimada, J. J. Cannon, C. Shao, J. Shiomi, K. V. Tabata, H. Noji, K. Sato, T. Aida, *Science* **2022**, *376*, 738.

金属有機構造体配向薄膜の作製と異方的機能：マクロスケールで配向したミクロ細孔・骨格の利用

(大阪公大院工) 岡田 健司, 深津 亜里紗, 高橋 雅英

Fabrication of oriented metal-organic frameworks films and their anisotropic properties: aligned micropore/frameworks in a macroscale (*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Kenji Okada, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi

Controlling the "flow" of quasiparticles such as electrons and phonons on a macroscopic scale is expected to open up new frontiers in nonequilibrium physics and lead to applications in highly efficient energy conversion. Metal-organic frameworks (MOFs), crystalline porous materials, offer the potential to control the "flow" of quasiparticles by utilizing their regular micropores and framework structures. However, since MOFs are generally obtained as micrometer-sized particles, it has been difficult to evaluate their unique functions and explore their applications. In this presentation, the fabrication methods for MOF thin films oriented on a macroscopic scale and their anisotropic properties such as electronic and thermal transport will be reviewed.

Keywords : Metal hydroxide; Metal Organic Frameworks; anisotropic; conductivity; Oriented Growth

エレクトロン、フォノンなどの準粒子の“流れ”をマクロスケールで制御することは、非平衡状態における新奇な物性の開拓や、高効率なエネルギー変換等の分野への応用が期待される。金属有機構造体 (MOF) は結晶性の多孔質材料であることから、規則的なミクロ細孔/骨格構造を利用して準粒子等の“流れ”を制御できる可能性を秘めている材料である。例えば、MOF およびゲスト物質導入 MOF の分子・ナノスケールの“物質の構造”による熱輸送特性の設計・制御により、異方的な熱伝導などの新規熱輸送特性を有する材料の創製が期待されている。しかしながら一般的に MOF は数 μm 程度の微粒子で得られることから、これらの特異な機能の評価および応用展開が困難である。そのため、MOF が実用的なスケールで配向した薄膜の形成が求められている。本発表では、MOF がマクロスケールで配向した薄膜の作製手法とその電子・熱輸送などの異方的特性に関して説明する^[1-4]。

[1] P. Falcaro, K. Okada et al., *Nature Mater.*, 16, 342 (2017). [2] K. Okada et al., *Chem. Sci.*, 11, 8005 (2020). [3] K. Okada et al., *J. Mater. Chem. A*, 9, 19613 (2021).

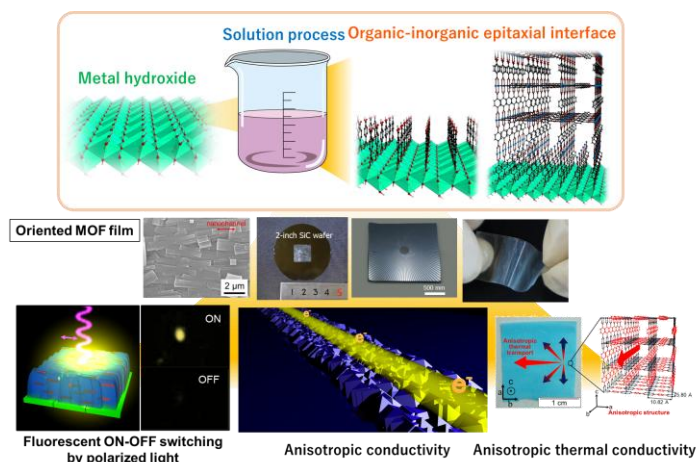


Figure. Anisotropic optical, electrical, and thermal properties by oriented MOF film fabricated via epitaxial growth on metal hydroxide.

超分子錯体の動的過程を制御する

(名大院工) ○酒田 陽子

Control of Dynamic Processes in Supramolecular Metal Complexes (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Yoko Sakata

Metal-assisted self-assembly is a powerful strategy to construct two- or three-dimensional structures. Self-assembled products are generally obtained under *thermodynamic* control, but their *kinetic* behavior has not been explored in detail. Elucidation of the self-assembling pathway and intermediates would be important not only in understanding phenomena in nature but also in designing new functional molecules with time-programmable functions. In this presentation, I will present an unusual kinetic template effect during the metal-assisted self-assembly and fine-tuning of formation speed of metallorotaxane, based on unique interaction between oligoethers and metal complex unit and addition of catalyst.

Keywords : *Supramolecular Chemistry; Metal Complexes; Kinetic Control; Self-Assembly, Molecular Recognition*

金属配位結合を駆動力とする自己集合は、有機配位子と金属イオンを溶液中で混合するだけで一段階かつ高収率で環状分子や三次元構造を形成できる手法である。これは熱力学的に最も安定な種が選択的に得られるという原理に基づいているが、その平衡状態に至る過程そのものを精密に制御するという研究例は未だ少ない。この自己集合における速度論的な過程の制御により、従来の熱力学的制御では得られない新しい分子構築手法や機能創出につながると期待される。本研究では、オリゴエーテルとの特異な相互作用による錯体ユニットの安定化と配位子交換速度を加速させる触媒添加という二種類の手法を巧みに組み合わせることで、金属配位結合をベースとした自己集合過程のエネルギーランドスケープを制御し、構成要素が集合構造に至る過程や、集合構造が異なる集合構造へと変化する過程の流れを時間軸で精密に制御することに成功したので、それについて発表する。

これまでに我々は、2,3,6,7-テトラアミノトリプチセン **L¹** とパラジウム(II)イオンの自己集合の際にトリエチレングリコール鎖を有するピラー[6]アレーン誘導体 **T-P6** をテンプレートとして用いることで五核メタロナノベルトの選択的形成に成功した (Figure 1a)¹⁾。このテンプレート自己集合において、ピラー[6]アレーン骨格のサイズに加えて、側鎖に導入したトリエチレングリコール鎖とメタロナノベルトの Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位との多点水素結合が重要であることを明らかにした。この特異な相互作用が自己集合過程の熱力学的制御だけでなく、速度論的制御にも効果的に働くと考えた。その効果について調べるため、最初にオリゴエーテル鎖の長さやコアの構造の異なる様々なテンプレート分子を合成し、メタロナノベルト形成時にそれぞれの分子を共存させることで特定のメタロナノベルトに対するテンプレート効果を調べた。その結果、ピラー[5]アレーン誘導体 **T-P5** において、四核メタロナノベルトが選択的に生成することを明らかにした。また、四核メタロナノベルトが形成され

る過程を詳細に調べたところ、五核メタロナノベルトが速度論的生成物となる特異な速度論的テンプレート効果を見出した(Figure 1b)。室温においてこの五核メタロナノベルトから四核メタロナノベルト変換は非常に遅いため、メタロナノベルト形成時の反応時間や温度を制御することで、1つのテンプレート分子からサイズの異なる2種のメタロナノベルトの選択的形成に成功した。さらに、これらの構造変換を加速させる試薬として臭化物イオンを、減速させる試薬として銀(I)イオンをそれぞれ添加することで、構造変換の加速と抑制を自在に制御できることを明らかにした。

メタロナノベルトの構造変換速度の制御の手法を、環状オリゴエーテルである **27C9** からなるメタロロタキサン構造の形成・解離速度の制御にも用いた²⁾。メタロナノベルトの部分構造である $[\text{PdL}_2]^{2+}$ と **27C9** を混合するとメタロロタキサンが得られること、またその形成速度は半減期 122 分と非常に遅いことを見出した。それに対し、構造変換を促進させる臭化物イオンを添加することで、メタロロタキサンの形成速度は 27 倍加速された(Figure 1c)。また、このメタロロタキサンの解離過程についても臭化物イオンの添加によって 52 倍加速させることに成功した。このように構成要素の化学変換を伴うことなく、メタロロタキサンの形成・解離速度を大幅に加速できることを明らかにした。

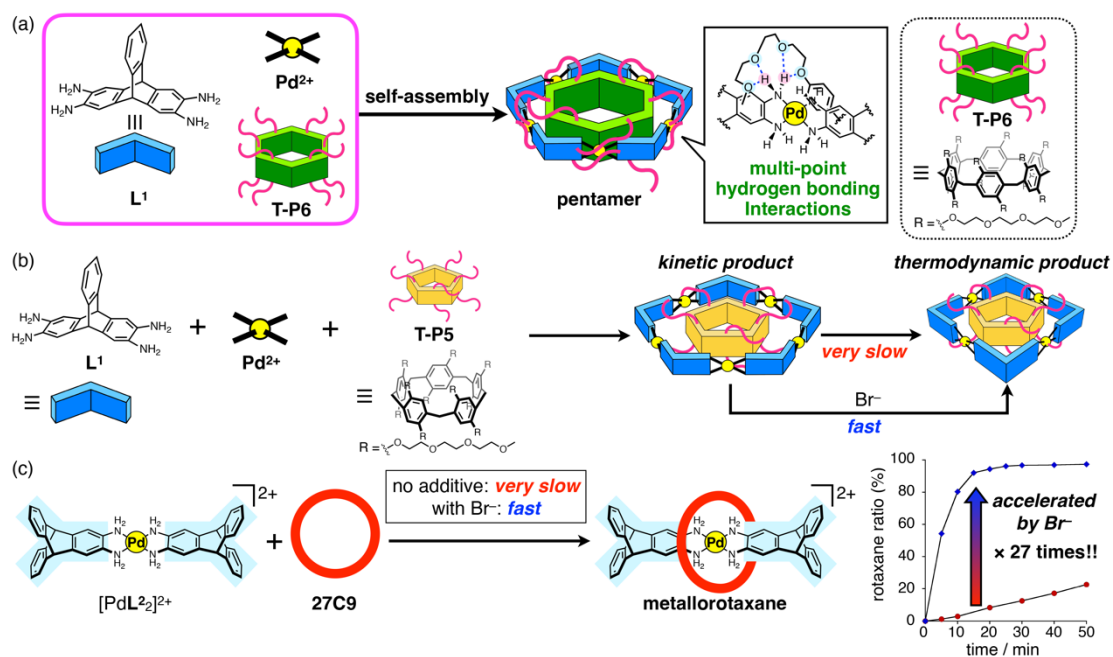


Figure.1 (a) Selective formation of the pentamer metallonanobelt by template-directed self-assembly. (b) Kinetic template effect of metallonanobelt formation. (c) On-demand acceleration of metallorotaxane formation.

- 1) Y. Sakata, R. Yamamoto, D. Saito, S. Akine, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 15500-15506.
- 2) Y. Sakata, R. Nakamura, T. Hibi, S. Akine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202217048.