

1. 氏名	寺尾 潤
2. 所属機関	東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻 関連基礎科学系
3. 研究題目	機能性高分子ワイヤの合成を基軸とする高分子デバイスの作製
4. 研究の目的:	<p>自然界では周りの環境変化に対して、反応の強さを自動的に制御する仕組みが数多く備わっている。例えば人間の五感を例として挙げると、強い光は眩しく感じ、大きな音はうるさく感じるなど、受ける刺激が強いと身体が反応する応答も強くなる。しかし同時に、これらの反応には調節システムが備わっており、あるしきい値を下回るような弱すぎる刺激に対しては全く応答せず、逆に強すぎる刺激に対しては過剰応答を防ぐ仕組みが備わっていることが知られている。このような多段階の自動調節システムは五感だけでなく免疫系などをはじめとする生体内で数多くみられ、刻々と変化する環境の中で安定的な生命活動を維持する上で、非常に重要な役割を担っている。もし人工材料や人工的なシステムにこの自動調節機構を取り入れることができれば、センサ・コンピュータ・物質生産システムなどにおいて、人間が状況を判断してコントロールするのではなく、周りの環境変化に応じて自動的に応答性や生産性を変化させる調節機能を付与することができるため、より豊かな社会システムの構築につながると考えられる。しかし、このような調節メカニズムは、自然界では複数のタンパク質等が複雑かつ協同的に働くことで達成されている。生態系で利用されているような複雑なシステムを、そのまま人工的なシステムに組み入れることは現実的ではない。したがって、このような自動調節機能を単純な人工材料で模倣するための新しい材料設計が求められてきた。本研究では、このような多段階調節機能を単一の材料で達成するための新しい分子設計を提案し、それを実証することに成功しました。即ち、金属元素を含む共役ポリマーに着目し、有毒ガスの1つである一酸化炭素濃度に応答して発光する材料において、低濃度・中濃度・高濃度という3つの領域を識別し、自律的に応答性が変化するシステムを実現した。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>はじめに、両端に金属に配位可能なピリジル基を有する燐光発光を示す被覆型白金錯体を合成した。次に、ルテニウムポルフィリン錯体との共重合によってバイメタロポリマーを得た。このポリマーはトルエン溶媒中で20分間COガスに曝露するとモノマーへと解重合するとともに燐光発光を示し、燐光発光のTurn-On型のCOガスセンサとして機能した。また、バイメタロポリマーをトルエン溶媒中で10分間、各濃度のCOガスに曝露し、反応後の溶液の発光スペクトルを得た。得られた発光スペクトルから横軸をCOガス濃度、縦軸を各COガス濃度に対応する発光スペクトルのピーク強度としてプロットしたところ、興味深いことにシグモイド様の応答性が得られた。バイメタロポリマーの解重合反応はルテニウムポルフィリン錯体上での二段階の反応によって生じていると考えられる。低濃度のStage IにおいてはいずれのCOガス濃度においても発光は観測されなかった。この領域ではモノマーはほとんど生成せず、オリゴマー程度にまで解重合は進行するもののエネルギー移動によって燐光が失活することで発光が観測されなかったと示唆される。Stage IIにおいては、COガス濃度に依存した応答性が見られたが、これは解重合の律速段階がルテニウム錯体とCOの配位の段階にあるためと示唆される。一方でStage IIIにおいては、COガス濃度に依存しない応答性が見られた。これは解重合反応の律速段階がルテニウムピリジル結合の解離の段階に変化したためであると示唆される。このようなCOガスに対するシグモイド様の応答性は、COガスの高感度かつ定量的なセンシングが可能になると期待できる。また、そのような応答性は神経伝達物質やイオンチャネル等にも見られる応答性であり、本ポリマーはその様な生体系の模倣を単一物質で再現したユニークな材料である。</p>

#### 4. 研究の成果と結論、今後の課題：

両端に金属に配位可能なピリジル基を有する燐光発光を示す被覆型白金錯体とルテニウムポルフィリン錯体との共重合によってバイメタロポリマーを得た。この材料において、ポリマー中の Ru は一酸化炭素ガスを認識してポリマーを切断する。しかし一酸化炭素ガスに一定時間暴露した結果生じる材料の発光強度を調査したところ、ガス濃度が低濃度・中濃度・高濃度という 3 つの濃度領域で異なる応答性を示し、2 種類の自動調節システムを有することが明らかになった。このシステムのカギとなったのは、ポリマーが構成要素であるモノマーに分解することで初めて発光する仕組みを設けたことと、切断反応速度の濃度依存性が一酸化炭素濃度によって切り替わる金属を用いたことである。これによって、低濃度ではポリマーの切断は生じますが、発光しないオリゴマーが主に生成するため、ポリマーの切断量に比べてモノマーの発生量は少なくなる。今回この両者のずれを用いることで、一酸化炭素が存在しても発光を示さない低濃度領域を生み出すことに成功した。さらに一酸化炭素ガス濃度を高めると、ガス濃度の増加に伴って発光強度が強くなる通常の比例関係を示す領域（中濃度領域）がもたらされた。一方でさらに高い濃度領域では、一酸化炭素と反応できる金属の供給が追い付かなくなり、濃度に依らず一定の発光強度を示すという二段階目の調節システムが実現できた（高濃度領域）。さらに、これら二段階の濃度領域を任意に設定可能であることも示した。

以上、本研究では、単一の材料にもかかわらず、まるで生体システムのような多段階の自動応答変調システムを実現した。このようなシステムを多様な人工材料に組み入れることは、センサ・コンピュータ・物質生産システムなどが、周りの状況に応じて自律的に応答性や生産性を変化させることが可能となると考えられる。今後は発光材料だけでなく、さまざまな機能性材料に同様の自律調節システムを組み入れることで、人の手を介さない自律型機能性材料の創成を目指す。さらに、得られた機能性分子ワイヤを用いて、ナノ空間内での合成化学的手法によるビルドアップ型配線を試み、高い再現性を有する分子架橋を実現するとともに、単分子エレクトロニクス素子の開発を目指す。単一分子によるデバイスでは、電極接合部の不安定性や分子自体の熱的な影響が大きいため、十分な S/N 比(信号雑音比)が得られない。我々はこの問題に対し、被覆配線分子の高密度・複数配線という手法で解決を試みる。一般に、独立した  $n$  個の電子素子を並列化すると、ランダムノイズが打ち消し合うことでその S/N 比は元の  $\sqrt{n}$  倍に向上する。しかしながら共役分子を集積させると、共役鎖間の相互作用により凝集し、物性が低下する。そこで共役鎖を被覆し、独立した共役分子による複数配線(高密度集積化)を行うことにより、S/N 比の向上に直結すると考えた。本研究では数 10 nm のギャップを有する電極内での重合や錯化反応等の合成化学的手法を採用し、電極表面から被覆された共役分子ユニットを逐次的に組み上げる新奇なビルドアップ型配線方式により、電極間のギャップ距離に依存しない分子配線法の創出を試みるとともに、配線素子内に種々の機能性・発光性・センシング部位を複数導入し、無機材料と異なる入出力信号を発現する nm スケールのケミカルデバイスの創製を目指す。本手法が実現すれば、従来の確率論ではなく、化学反応により分子配線を行うため、一挙に数多くの共役分子による高密度・複数配線が可能となる。さらに、各共役鎖を被覆するため、鎖間の凝集がなく、高い配線効率および再現性が期待されると共に、共役鎖内での電荷移動のみが起こり、高い導電性が得られると期待できる。この被覆分子の配線により、共役鎖は外界から孤立しており共役鎖内のみの伝導測定が可能となり、これまで困難とされてきた共役分子ワイヤの導電機構も明らかになると期待できる。

## 5. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

本研究では、単一の材料にもかかわらず、まるで生体システムのような多段階の自動応答変調システムを二つの異なる機能性(燐光発光・一酸化炭素との配位子交換)を発現する遷移金属を用いた高分子材料を開発することで初めて実現した(Nat. Commun. 2020, 11, 408)。

### 7.2\_社会的価値:

今回、多段階調節機能を単一の材料で達成するための分子設計を提案し、二段階の自動調整システムを持つ自律型機能性ポリマーの開発に成功しました。今回合成した材料は、有毒ガスである一酸化炭素に応答する発光材料において、低・中・高濃度という 3 つの領域を識別し、自律的に応答性を変化させることに成功した。このような自律型システムは、センサ・コンピュータ・物質生産などと組み合わせることによって、周りの状況に応じて材料が自動的に応答・生産性を変化し得るため、自律思考型の機能性材料としてより豊かな社会システムの創成につながると期待される。

### 7.3\_研究成果:

#### ・「研究論文」

“Insulated Conjugated Bimetallopolymer with Sigmoidal Response by Dual Self-controlling System as a Biomimetic Material”, Hiroshi Masai, Takuya Yokoyama, Hiromichi V. Miyagishi, Maning Liu, Yasuhiro Tachibana, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuj, Jun Terao, Nat. Commun. 11, 408 (2020).

“Macroscopic Change in Luminescent Color via Thermally Driven Sliding Motion in [3]Rotaxane”, Daiki Inamori, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki, Jun Terao, Chem. Eur. J., 26.3385–3389 (2020).

“Two-Step Template Method for Synthesis of Axis-Length-Controlled Porphyrin-Containing Hollow Structures“, Yusuke Chiba, Yuki Oka, Hiroshi Masai, Wakana Matsuda, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji, Jun Terao, Chem. Commun. 55, 6755–6758 (2019)

“Kinetic Stabilization of a Ni(II) Bis(dithiobenzoate)-type Complex Achieved Using Three-dimensional Insulation by a [1]Rotaxane Structure“, Takuro Hosomi, Ryosuke Harada, Hiroshi Masai, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji, Jun Terao, Chem. Commun. 54, 2487–2490 (2018).

#### ・「受賞」

2018/01/15

・日本化学会 学術賞(日本化学会)

2017/11/5

・Asia Core Program Lectureship Award 2017 (China)

・Asia Core Program Lectureship Award 2017 (Hong Kong)

2017/4/21

・長瀬科学技術振興賞(長瀬科学技術振興財団)