解説

分子を自在につなげる

河　内　岳　大
Takehiro KAWAUCHI

理工学部物質化学科　准教授
Associate Professor, Department of Materials Chemistry

1. はじめに

専門分野を問われたとき，筆者は「高分子合成」と答えることにしている．化学系の方ならば十分だが，そうではない場合，身近にあるプラスチック製品を指して「この研究をしています」と説明する（逃げる？）ことが多い．幸い，ペットボトル，パソコンやプリンタの筐体，まさにこの文章を打ち込んでいるキーボードなどなど，例を示すのに事欠くことはない．プラスチックに代表される高分子は身の回りに溢れ，生活を支えているが，溢れているのはなにも「身の回り」だけではない．我々の身体には無数のタンパク質や DNA などの生体高分子が含まれ，それらは生命機能の根幹を成している．なぜ，“高”分子なのだろうか．高分子とは，多数の原子・分子がつながったものであるが，この「つながり」により現れてくる様々な特性がある．例えば，飽和炭化水素の場合，炭素数が 1 のメタンはどれだけ集めても当然気体であるが，炭素数 1000 を超えてつなげたポリエチレンは柔軟で丈夫なフィルムとなり，ビニール袋として利用される．また，ヌクレオチド（アデニン，グアニン，チミン，シトシン）が一次元につながった DNA は，このヌクレオチドの並び順によって情報を記録し，遺伝を担う．“つなげる”ことで分子はより複雑な表情を見せ，様々な機能を獲得することができる．筆者はこれまでに，機能構築の最小単位である原子・分子を精密に連結する技術（精密重合）を駆使して，構成単位からは想像できない機能を発現する新しい高分子の開発に取り組んできた．本稿タイトル「分子を自在につなげる」は筆者も含めた高分子合成屋の目標であり，その頂は遥か遠い．登山口から間もない若輩者であるが，自身の足跡（あしあと）を紹介したい．

2. 分子を精密につなげる：精密重合による一次構造制御

合成高分子はモノマーと呼ばれる低分子化合物をつなげることで得られる．この「つなげる」反応のことを重合という．分子量，末端基，モノマーユニットの順番など，化学結合によって決定する構造を合成高分子における一次構造という．一次構造は重合したときに決定する構造であり，分解などの別の反応が起こらない限り変化することはない．この一次構造を厳密に制御する重合系の研究は，1956 年に Nature 誌に掲載された Szwarc の論文「‘Living’ Polymers」を大きなブレイクスルーとして発展した[1]．60 年余り経った今日では，モノマーの種類に

よって最適な重合系を選択することで，ある程度の一次構造制御ポリマーを得ることができるようになった．分子量制御や停止末端への官能基の導入，ブロック共重合体の合成などは成長反応が容易に失活する系では達成できず，成長活性種が重合中“生きている”ことが要求されるため，これらの一次構造（分子量，末端基，モノマーユニットの順番）を制御する重合系はリビング重合と呼ばれる（厳密には，「不可逆の停止と不可逆の連鎖移動が起こらない連鎖成長重合」がリビング重合と定義される）．リビング重合で制御できる一次構造以外に，もう一つ高分子の特性を左右する重要な一次構造がある．それは，モノマーユニット間の立体化学であり，立体規則性という．図1にメタクリル酸メチル（MMA）の重合で得られるポリメタクリル酸メチル（PMMA）を例として挙げている．PMMA では，主鎖を構成するのはメチレンと4級炭素である．その4級炭素にメチル基とメチルエステル基が側鎖として結合した化学構造であるため，繰返し単位の配置で2種の立体異性が生じる．2つの繰返し単位（2連子）で立体配置が同じものをメゾ（*m*），逆のものをラセモ（*r*）という．この立体配置が規則正しいポリマーを立体規則性ポリマーといい，主鎖を平面ジグザグ（全トランス）型として表記した場合に*mmmmm*…となるイソタクチック（it）ポリマー，および*rrrrr*…となるシンジオタクチック（st）ポリマーが典型的な例として知られている．これら立体規則性ポリマーが得られる重合を立体特異性重合といい，PMMA についても，it-体と st-体を重合条件で作り分けることができる．it-体と st-体は，化学構造は同じで立体構造のみが異なる立体異性体であるが，結晶構造，ガラス転移点，融点，溶解性などの基礎物性が全く異なるため，ポリマーハンドブックでは別種のポリマーとして取り扱われている．

分子量，末端基，モノマー連鎖，さらには立体規則性までを同時に制御する重合系が立体特異性リビング重合である．筆者らは，MMA の立体特異性リビング重合で得られるポリマーアニオンを［C60］フラーレン（C_{60}）でエンドキャップすることで，停止末端に C_{60} ユニットを有する it-PMMA を合成した[2]．ポリマーアニオン（エノレートアニオン）の反応性が低いため，フラーレン導入量は40％程度であったが，末端 C_{60} の極性溶媒中での会合現象を利用することで C_{60} を有するポリマーのみを単離することに成功した．精製後に得られたポリマーは，高分子量（10万以上），狭い分子量分布（$M_w/M_n = 1.14$），高立体規則性（$mm = 98$％），C_{60} 導入率100％の精密構造制御ポリマーであり，筆者自慢の一品である（図2）．原子間力顕微鏡（AFM）による一分子観察では，ポリマー鎖末端に結合した C_{60} を明瞭に観察することができる．このポリマーは，後述の主鎖ラセン（螺旋）によるステレオコンプレ

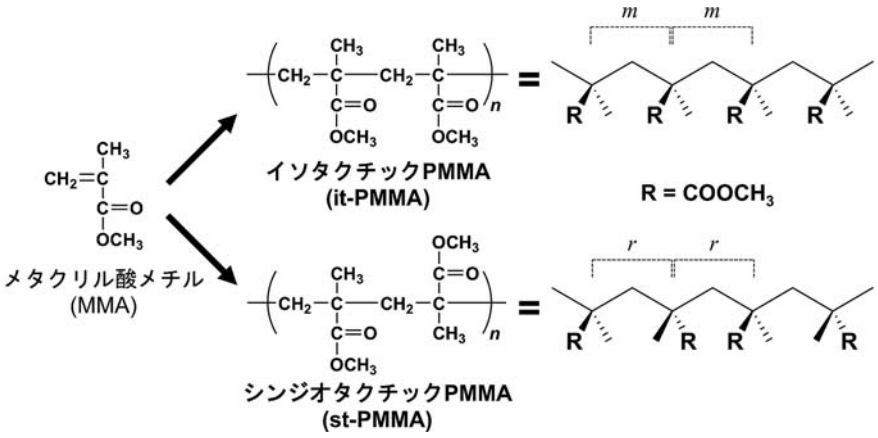

図1　MMA と立体規則性 PMMA

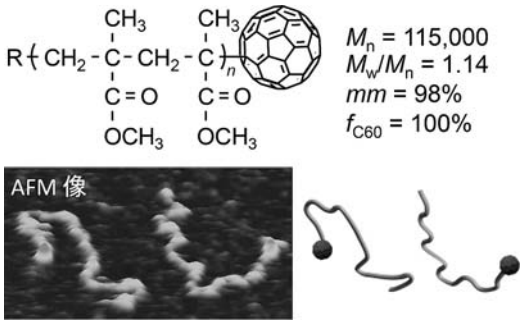

図 2　it-PMMA-C_{60} の AFM 高さ像

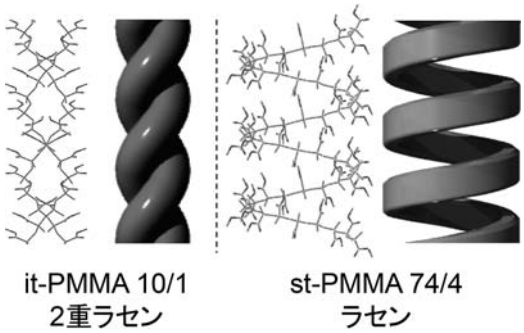

図 3　it-PMMA と st-PMMA が形成するラセン構造の分子モデルと模式図

ックス形成と末端 C_{60} の自己会合の二つのモードの組織化能を有しているため超分子構造体のビルディングブロックとして機能し，C_{60} 会合体をコアとするナノ粒子やナノネットワークなどを構築することができる[3]．

3. 高分子ラセン：二次構造制御による分子機能の発現

DNA やタンパク質などの生体高分子は厳密に制御された一次構造を有している．その精緻にプログラムされた一次構造に従い，α-ヘリックスや β-シート，二重ラセンなどの二次構造を形成し，時空間特異的に組織化することで極めて高度な生命機能を発現する．一次構造制御の次のステップは，二次構造（高分子鎖 1 本で記述される空間的配座（コンフォメーション））の制御である．1951 年に Pauling によるタンパク質の α-ヘリックス構造，1953 年には Watson と Crick による DNA 二重ラセンの構造が提唱されたのはあまりに有名だが，その直後の 1955 年には Natta らがチーグラー触媒によるプロピレンの立体特異性重合を報告し，得られたイソタクチックなポリプロピレンが結晶状態でラセン構造を形成していることを示した[4]．この it-ポリプロピレンは，モノマーユニット 3 つで 1 回転（3/1）のラセン構造を形成する．一方，メタロセン触媒などで得られる st-ポリプロピレンは 2/1 ラセンの結晶構造をとる．一般的に，立体規則性ポリマーはラセン構造を形成し，結晶化するものが多い．結晶状態でのラセンは決して珍しいものではないが，2/1, 3/1, 4/1 ラセンなど，タイトな 1 重ラセンである場合がほとんどである．対して，立体規則性 PMMA は極めて特異的なラセンを形成する（図 3）．it-PMMA は 10/1 ラセンが 2 本絡み合い，合成高分子としては珍しい 2 重ラセン構造であることが X 線回折（XRD）ならびに AFM による直接観察から明らかにされている．他方，st-PMMA のラセンは 1 重だが，トルエンなどの溶媒存在下でのみ形成し，74/4（18.5 モノマーユニットで 1 回転）と非常にゆるやかな構造をとる．そのラセンの内孔は直径約 1 nm にもなり，溶媒分子はその内外に配置して共結晶となる．また，it-体と st-体の組み合わせでもステレオコンプレックスと呼ばれる高分子錯体を形成する．ステレオコンプレックスの構造は，it-体の 2 重ラセンのまわりを st-体のラセンが取り巻いた 3 重ラセン構造（図 3 で示した it-体と st-体のラセンを足し合わせた構造）であることが熊木らにより明らかにされている[5]．

3.1　高分子ラセンによるフラーレンの包接

筆者は st-PMMA の 74/4 ラセン構造がホスト分子として作用し，フラーレン類やピレンなどの多環芳香族炭化水素類を包接して結晶性の錯体を形成することを見出した[6]．図 4 にその包接の様子を示している．C_{60} のトルエン溶液（図 4 a）に st-PMMA を加え，110℃ に加熱して均一溶液とする．このサン

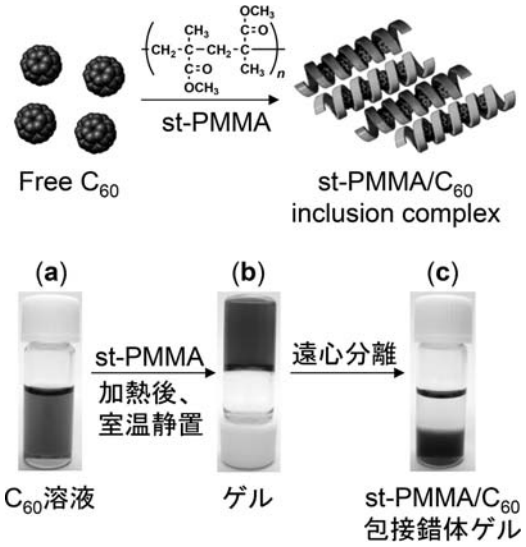

図 4　st-PMMA による C_{60} の包接

プルを室温まで徐冷するとゲル化が起こる（図 4 b）．このゲルを遠心分離により沈降させると，st-PMMA と C_{60} が包接錯体を形成しているため，ゲル部のみ C_{60} 由来の濃紫に着色し，上澄み液は無色透明となる（図 4 c）．「こんな簡単な実験で分子レベルのことが言えるのか？」と懐疑的な読者もおられることと思うが，通常の高分子ゲルでは分子として溶解している C_{60} をトラップすることはなく，上澄みの着色は元の母液と変わらない．減圧乾燥により溶媒であるトルエンを除去しても C_{60} の相分離は見られず，均一な st-PMMA/C_{60} 包接錯体フィルムが得られる．フィルムの偏光顕微鏡観察，示差走査熱量測定及び XRD により，ラセン構造を維持した結晶性錯体であることを確認している．C_{60} は凝集力が極めて強く，相分離することなく高濃度フィルムを得ることは極めて難しいが，本系では C_{60} 含量 23.5 wt%の高 C_{60} 濃度フィルムを C_{60} の化学修飾無しに得ることができる．

また，この st-PMMA/C_{60} 錯体は，水面上で単分子膜（Langmuir-Blodgett 膜）としても形成させることができる．得られた LB 膜の AFM 観察ではラセン構造のバンドルが確認でき（図 5 A），透過型電子顕微鏡（TEM）観察では C_{60} 分子が高分子結晶

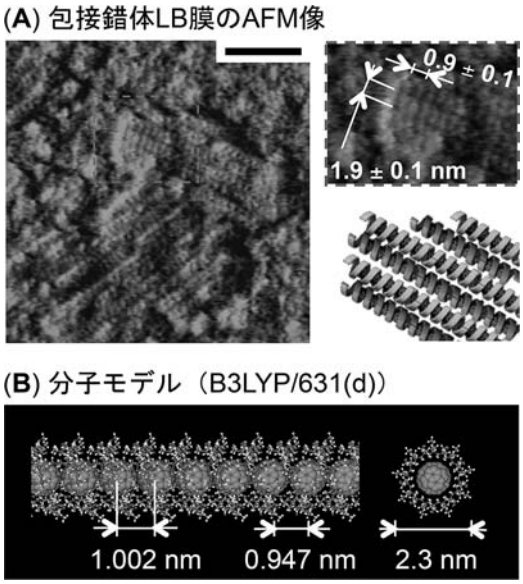

図 5　（A）水面上で形成させた st-PMMA/C_{60} 包接錯体 LB 膜の AFM 像.
（B）分子計算により得られた st-PMMA/C_{60} の最適化構造.

中で一次元に配列していることも確認できる．C_{60} を一次元に配列した材料としてはカーボンナノチューブの中に C_{60} が取り込まれたナノピーポッドが良く知られているが，st-PMMA/C_{60} は安価に作製でき，そのプロセスでは高温・高真空を必要とせず，取扱いも容易である．最近，st-PMMA/C_{60} フィルムを活性層として用いることで，一次元配列した C_{60} へのチャージ注入によるクーロン爆発を動作原理とする不揮発性メモリーデバイスが作製され，低次元フラーレン配列材料としての展開が示された[7]．

3.2　高分子ラセンによるサイズ認識：高次構造による協同効果

st-PMMA/フラーレン包接錯体は，C_{60} だけでなく，C_{70}，C_{84} などのサイズがより大きなフラーレン類を用いても得られる．これら包接錯体の XRD から，ゲスト分子のサイズに応じて st-PMMA ラセン構造がフレキシブルに変化していることが確認できた．そこで，C_{60} と C_{70} が共存した場合の包接現象について調べたところ，サイズの差が僅かであるに

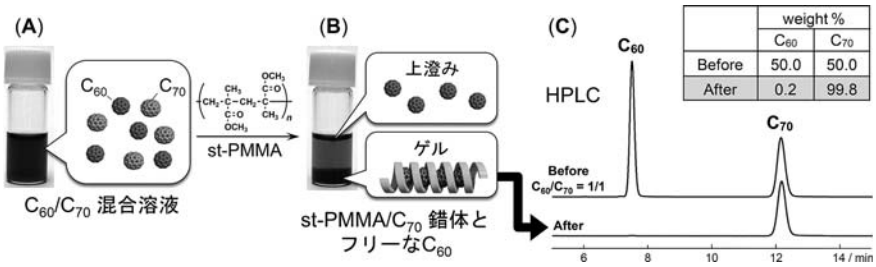

図 6 （A, B） C_{60}/C_{70} 混合トルエン溶液中での st-PMMA 包接錯体ゲルの作製. （C）C_{60}/C_{70} のトルエン溶液（Before）と st-PMMA 包接錯体より単離したフラーレン（After）の HPLC 溶出曲線.

も関わらず，st-PMMA は極めて高い選択性で C_{70} と包接錯体を形成していることがわかった[8]．この選択性を利用することで，C_{60}/C_{70} 等量混合物中から C_{70} の単離を行うことができ，1 回の抽出操作で純度 99.8 wt%の C_{70} が回収率 56% で得られる（図 6）．また，興味深いことに，あらかじめ st-PMMA/C_{60} 包接錯体ゲルを作製しておき，そこに C_{60} に対して僅か 1 wt%の C_{70} を添加するだけでほぼ全量（99.7%）の C_{60} が放出される．この現象は，少量の C_{70} の包接でゲル中のラセン構造全体が協同的に変化していることを示しており，ラセンが集合した高次構造を考えなければ説明がつかない．まさに，酵素と基質の相互作用における induced-fit モデルを彷彿とさせる．さらに，より大きなフラーレンと錯形成し易いという特徴を利用すれば，たった 1 回の包接錯体形成抽出を行うことで，煤のトルエン抽出物（C_{60} : C_{70}：高次フラーレン = 64 : 27 : 9）から，高次フラーレン含量 95% 以上のフラーレン混合物を得ることもできる．

フラーレンを包接する化合物としては，カリックスアレーン類やシクロデキストリン類をはじめ，様々な低分子ホストが開発されている．これらは「鍵」と「鍵穴」の関係で言い表されるように，ホスト分子はサイズが固定された空間を有し，そのサイズに当てはまるゲストのみが包接される．一方，st-PMMA のラセン構造は，様々なサイズのフラーレン（C_{60}, C_{70}, C_{84}…）を包接するだけでなく，異なるサイズのフラーレンが共存する場合にはサイズ識別能を発現する（C_{60}/C_{70} 混合物では C_{70} が優先）．これは，st-PMMA のラセンがゲスト分子に応じてフレキシブルにその内孔空間を変化させるためであり，ラセン構造特有の機能と言える．

3.3 高分子ラセンの巻き方向制御による光学活性

ラセン高分子の重要な機能として筆頭に挙げられるのは，巻き方向（右巻き，左巻き）に起因したキラリティである．岡本らは 1979 年に光学活性配位子である（−）−スパルテインを用いてメタクリル酸トリフェニルメチルのアニオン重合を行うことで，巻き方向が一方向に制御されたラセン高分子を不斉合成することに成功した[9]．この光学活性ポリマーは液体クロマトグラフィー用のキラル固定相として利用され，医薬品を含めた多くの鏡像異性体の分離・分析に用いられている．st-PMMA ラセンの向きを制御できれば，安価というだけでなく，分子包接能に起因する新しい光学活性材料が期待できる（図 7）．筆者らは，キラル化合物（例えば，1-フェニルエタノール（**1**））を共溶媒として用いることで，st-PMMA ラセンの巻き方向を制御することに成功した[5, 10]．光学活性 st-PMMA/C_{60} 包接錯体はゲルとして得られるので，ラセン誘起に用いた **1** は溶媒洗浄により容易に除去できる．**1** 除去後のゲルの赤外領域円二色性測定（VCD）では，PMMA の吸収領域に CD が観測され，そのスペクトルは第一原理計算の予測と良い一致を示す．また，紫外可視円二色性（ECD）スペクトルでは C_{60} の吸収領域

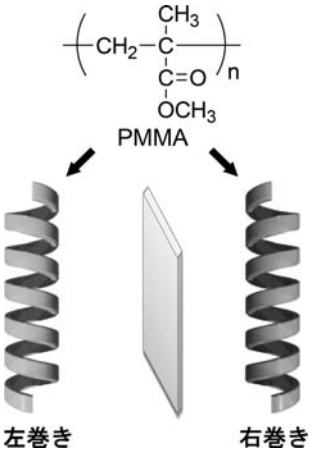

図 7　ラセン構造による光学活性.

（334 nm）に明瞭な誘起 CD が観測される．C_{60} はアキラル分子であるので，観測された誘起 CD は C_{60} が一方向に片寄った st-PMMA ラセンに包接され，キラルな環境下にあることに起因する．これは，st-PMMA ラセンから成るゲルがキラルな反応場を提供できることを示唆しており，酵素を模倣した不斉触媒としての応用が期待できる．

この光学活性 st-PMMA ゲルを用いて，フラーレン煤からの高次フラーレンの抽出を行うと，高次フラーレン類の光学分割が可能となる．発表当時，リサイクル HPLC などを駆使しても C_{84} までの光学分割が限界であったが，本手法によって，C_{86}，C_{88}，C_{90}，C_{92}，C_{94}，C_{96} の光学活性高次フラーレンを得ることが可能となった．光学分割に成功したキラル高次フラーレンを含め，光学活性 st-PMMA／フラーレン包接錯体は新しいキラルナノカーボンマテリアルとして位置付けることができる．

PMMA は安価な合成高分子であり，定規，水槽，照明のカバー，調味料入れなどとして利用されている．筆者は，そのような汎用高分子であっても，一次構造の精密制御を基盤として二次～高次構造を階層的に制御することで，分子包接，サイズ識別，光学活性，光学分割などの分子機能を発現することを示した．分子を精密に「つなげる」ことで発現する機能は，その化学構造からだけでは予測できない．これが高分子合成の面白さである．

4. 分子を合目的に組み上げる：分子回路

4.1　高分子配線

折角の機会なので，もう少し拙文にお付き合いいただきたい．「分子を自在につなげる」ことができれば，もちろん合目的につなげるだろう．例えば，既存の電子部品を分子に置き換えて，電気回路を組むことができれば・・・と考えた先人は当然いた．分子の電子状態を巧みに利用する分子素子（あるいは分子回路）は，1974 年に Aviram と Ratner によって提案された金属電極間をドナー–アクセプター構造の架空分子で架橋した Molecular Rectifier（分子整流器）の理論研究に端を発する[11]．当時の半導体集積回路の集積度は数千個に過ぎず，分子素子によるコンピューティングが夢見られたわけだが，2018 年現在，残念ながら筆者の周りに分子コンピューターは見当たらない．電極間を分子でつなげる「分子回路」の研究は，金属細線の破断と再接触による電極間ナノギャップ作製法（MCBJ）や走査トンネル顕微鏡（STM）を用いた偶発的分子配線（ギャップ間を，たまたま分子が架橋することでできる配線）による単一分子計測が現在の主流となっている．また，構造有機化学や超分子科学の分野では，分子スイッチや分子メモリーなどの機能を冠する分子が多数開発されてきたものの，そのほとんどは「フラスコの中」であり，電極に接続した回路にまで至っていない．電極との接続及び集積化は分子素子提案当時から続く課題であった．そんな中，彌田は，安定的に分子と電極を接合し，それを規則的に集積化することでグロス抵抗から配線分子の電導度解析が可能な「分子グリッド配線」を提案し，2011 年にプロジェクトをスタートさせた．筆者はこのプロジェクトに参画し，六方格子状に規則配列したナノ電極間を，π 共役系高分子鎖で重合配線することに成功した．

電極間を重合により高分子鎖で配線する・・・当然，通常のマクロな電極を用いては不可能である．

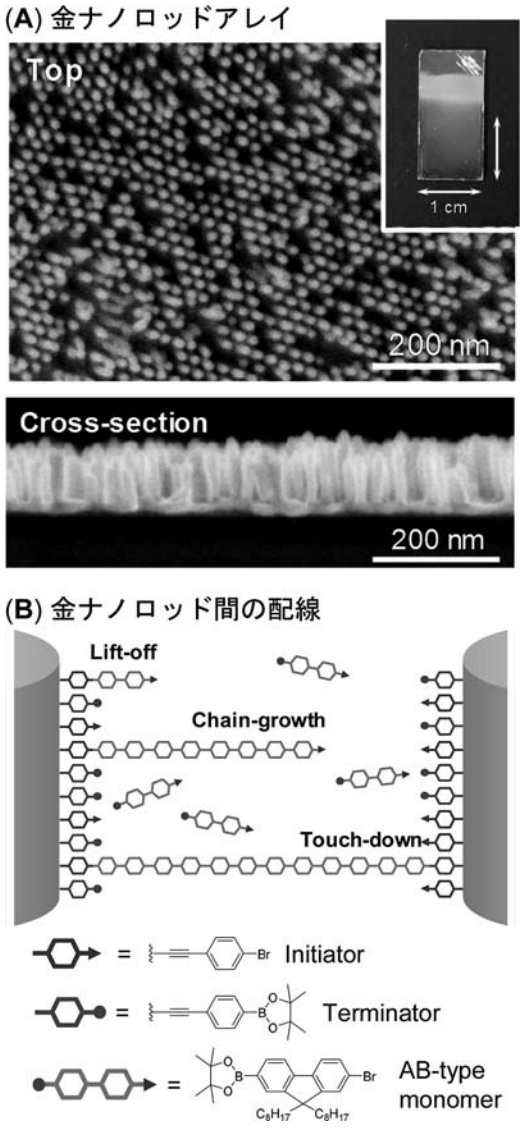

図 8 （A）金ナノロッドアレイの外観写真と SEM 像．ロッド高さ 120 nm，ロッド直径 12 nm，ロッド間距離 17 nm，表面密度 10^{11} 個/cm^2．（B）金ナノロッド間の重合配線の模式図．

そこで，ブロックコポリマーの超薄膜が形成するミクロ相分離構造をテンプレートとして用いて，金電極がナノスケールで六方格子状に配列した金ナノロッドアレイ電極を作製した（図 8 A）．得られた基板はナノ構造化金の表面プラズモン共鳴現象のため赤色の外観を呈する．重合配線は，エチニル基を介して金表面に固定化した開始剤から鈴木－宮浦クロスカップリング反応に基づいた AB 型フルオレンモノマーの触媒移動型連鎖縮合重合を開始し，成長したポリマー鎖を隣接ナノ中継電極の表面停止剤によって停止させることで行った（図 8 B）．ナノ電極間をドナー性の高分子鎖であるポリフルオレンで配線できていることを SERS 測定ならびに剥離ポリマーの SEC 測定により確認している．作製した「分子グリッド配線基板」は，マクロな電気測定（グロス抵抗測定）により配線分子 1 本の電気伝導度を評価できる回路として機能することが理論的にわかっており，現在，その実証実験を進めている．

4.2　分子傾斜接合

金属/有機や p 型/n 型など，異種物質界面の設計は分子回路における要素技術の一つである．シリコン半導体の pn 接合に見られるように，ダイオード性などの機能を発現する異種接合は分子デバイス構築のキーテクノロジーに成り得る．筆者らは，有機半導体高分子の一次構造制御によるキャリア輸送制御について検討している．着目している構造は樹状構造である．樹状構造とは，樹木の枝のように幹から遠ざかるにつれ枝分かれしていく構造であり，単純な一次構造であるが，その始点を決めることで構成ユニットの空間分布に勾配をつくることができ，高次構造制御に直結する．

有機分子中に発生したキャリアの輸送方法として，酸化還元電位の異なるユニットを連結した多段階電子移動が提案されているが，電位差に相当するエネルギーをロスすることになる．一方，同じレドックス分子ユニットを連結し，ホッピングに基づいて輸送を行う機構ではエネルギーロスはないものの，逆移動を抑制することはできない．著者らは，分子ユニットを樹状に配置して傾斜配列させれば，発生したキャリアを電位エネルギーの損失なく，界面から離れる方向にキャリアを輸送できるのではないかと考えた（図 9）．この樹状構造に基づくエントロピー駆動型のキャリア輸送を原理実証するため，電子受容体として良く知られているビオローゲ

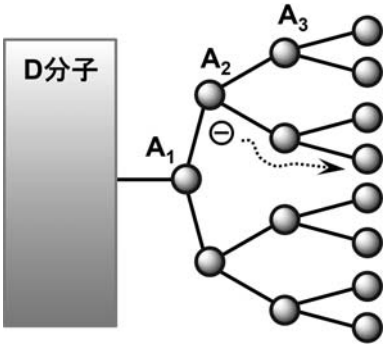

図 9　D-A 界面における A ユニットの枝分かれ状配置．A_2 ユニット上に電荷がある場合，A_1 への経路は 1 本であるのに対し，A_3 への経路は 2 本あるため，確率的には経路数が多い A_3 へ輸送される．

ン（1,1'-二置換-4,4'-ビピリジニウム塩）を樹状に連結し[12]，その頂点部に電子供与体であるピレンを連結した分子について溶液中でのレーザー励起時間分解分光測定を行った[13]．その結果，樹状構造の世代の増加に従い，ビオローゲンユニット間の自己電子交換（self-exchange）によりピレンへの逆電子移動が抑制されることがわかった．第 3 世代のものでは 50 ps 以上の寿命を持つカチオンラジカルの濃度が約 10 倍にもなり，想定した樹状構造によるキャリア輸送が確認できた．

次に，樹状配列分子の電極上への集積化について検討した[14]．第 3 世代のビオローゲン樹状構造の頂点部（A 3）もしくは基底部（B 3）にアンカーユニットとして ω-メルカプトデシル基（-$(CH_2)_{10}$-SH）を導入し，溶液中における金表面への吸着挙動を調査したところ，構造特異的な自己組織化単分子膜（SAM）が得られることがわかった（図 10）．樹状という極めて嵩高い構造をテイルに有する A 3 でも単分子膜が得られ，その構造は，ω-メルカプトデシル部が疎に金表面上に結合し，接合部位から最も離れた位置にあるビオローゲンユニットが密に組織化したものであった．一方，組織化部位が逆転した B 3 では最基底部を構成する 8 つのビオローゲンが最密充填構造をとり，その他のビオローゲンが勾配を持って積み上がったピラミッド型であった．すなわち，アンカーユニットの導入位置が異なるビオローゲン樹状配列分子の自己組織化により，金表面上のビオローゲンユニットを分子レベルで精密に 3 次元配列（＝電極界面に垂直な方向に密度傾斜）することに成功した．従来の SAM 研究は，可能な限りテイルの影響を小さくして緻密な組織化構造の構築を目指していたのに対し，本研究は樹状骨格という巨大かつ構造異方性の強いテイルを用いることで接合界面の構造制御に成功した例である．現在，これら単分子膜の電子輸送性，修飾電極としての特性評価，さらには樹状構造の pn 接合界面への作りこみについて検討している．

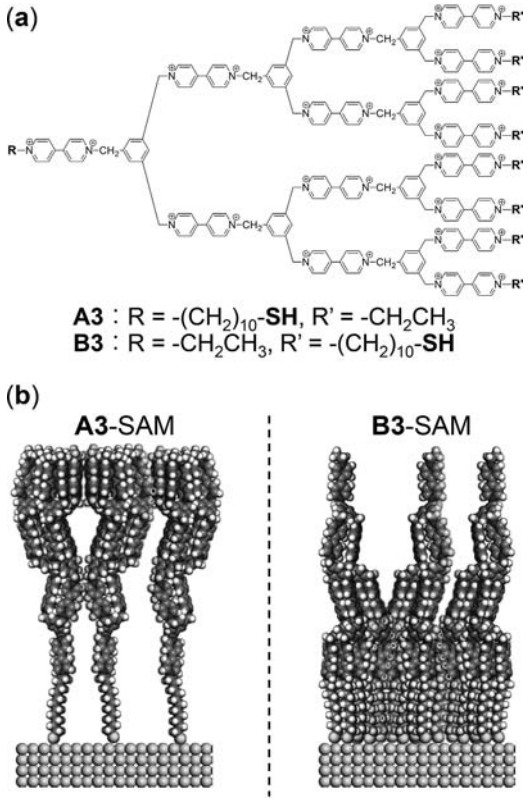

図 10　（a）第 3 世代ビオローゲン樹状配列分子の化学構造．
（b）ω-メルカプトデシル基を頂点部または基底部に導入した第 3 世代ビオローゲン樹状配列分子が形成する SAM の模式図．

5. おわりに

ゆがんだ歯車では時計は動かない．精巧なネジや歯車をただ寄せ集めても時計にならない．精巧な部品をつくり，それを組み上げるのは「ものづくり」において当たり前のことである．構造制御が確立している生体高分子では，DNA 折り紙などの分子技術が既に「ものづくり」の域に達している（ように見える）．合成高分子では，「分子を自在につなげる」のはまだまだ難しいものの，様々な機能性の構造制御高分子が精密重合を駆使して開発されている．本稿で紹介したのは筆者のこれまでの研究であり，あくまで一例でしかないが，分子をつなげる「ものづくり」を感じとっていただければ幸いである．自身の研究を振り返ることができ，このような機会を与えて下さった編集委員の先生方に感謝申し上げる．さて，冒頭に返って恐縮だが，ペットボトルを手に持ち，「この研究をしています」は端折りすぎである．とかく説明責任が求められる昨今，専門家ではない人に上手に説明するスキルは必須であろう．学生諸子には是非，自分の研究を家族に説明することにチャレンジして欲しい．「大学で何してるの？」「別に・・・」ではダメである．翻って我が身であるが，娘がもうすぐ 5 歳．そろそろパパの仕事に興味を持つだろうか・・・試練の日は近い．

参考文献

1）Szwarc, M. *Nature* 1956, *178,* 1168.

2）Kawauchi, T.; Kumaki, J.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127,* 9950.

3）Kawauchi, T.; Kumaki, J.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128,* 10560.

4）Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, *77,* 1708.

5）Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Okoshi, K.; Kusanagi, H.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46,* 5348.

6）Kawauchi, T.; Kumaki, J.; Kitaura, A.; Okoshi, K.; Kusanagi, H.; Kobayashi, K.; Sugai, T.; Shinohara, H.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47,* 515.

7）Qi, S.; Iida, H.; Liu, L.; Irle, S.; Hu, W.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, *52,* 1049.

8）Kawauchi, T.; Kitaura, A.; Kawauchi, M.; Takeichi, T.; Kumaki, J.; Iida, H.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132,* 12191.

9）Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Ohta, K.; Hatada, K.; Yuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, *101,* 4763.

10）Kawauchi, T.; Kitaura, A.; Kumaki, J.; Kusanagi, H.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130,* 11889.

11）Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* 1974, *29,* 277

12）Kawauchi, T.; Oguchi, Y.; Sawayama, J.; Nagai, K.; Iyoda, T. *Macromolecules* 2015, *48,* 8090-8097.

13）Gong, Z.; Bao, J.; Nagai, K.; Iyoda, T.; Kawauchi, T.; Piotrowiak, P. *J. Phys. Chem. B* 2016, *120,* 4286.

14）Kawauchi, T.; Oguchi, Y.; Nagai, K.; Iyoda, T. *Sci. Rep.* 2015, *5,* 11122.