

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05085

研究課題名(和文)革新的なナノグラフェン-有機複合体の開発と機能発現

研究課題名(英文)Development of Nanographene-Organic Hybrid Materials

研究代表者

関谷 亮 (Sekiya, Ryo)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・准教授

研究者番号：00376584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンおよびその類縁体は興味深い材料である。中でもナノグラフェン(グラフェン量子ドットとも称される)はグラフェンのフラグメントであり、数eV程度のバンドギャップを持つため、紫外光で励起され可視光領域で発光する。ナノグラフェンを化学修飾することで様々な方面へとナノグラフェンを応用することができるが、関連する研究例は少ない。これらを念頭に、本研究では、a)透析膜を用いたナノグラフェンのグラムスケールでの分画法の開発、b)有機置換基の導入による近赤外領域で発光するナノグラフェンの実現、c)キラルナノグラフェンの実現と、有機置換基からナノグラフェンへのキラル転写のメカニズムの解明。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Society 5.0実現のための研究開発の推進において、ナノテクノロジー・材料科学技術の推進が掲げられている。炭素を主要な構成元素とするナノカーボン材料は希少金属の代替となりうる構造材料の一つに挙げられており、ナノカーボン材料の中でグラフェンおよびその類縁体の付加価値の創造は我が国の学術および産業において極めて重要である。本研究では、ナノグラフェンの特性に着目し、ナノグラフェンに化学修飾を施すことによるナノカーボン材料の開発を目指すものである。

研究成果の概要(英文)：Graphene and its relatives are intriguing materials. Nanographenes (NGs), also known as graphene quantum dots, are nanometer-sized graphene fragments. Because of their band gaps of a few eV, these carbons are excited by UV light and emit the light of the visible region. The chemical functionalization of NGs can widen their applications, although few examples have been reported so far. In this study, we attained a)-c). a)Development of the simple procedure of the gram scale size separation of NGs using dialysis membranes with distinct pore sizes. b)Realization of near-infrared emission by installing naphthalene-1,8-diamine derivatives into the edge of NGs, which demonstrates that the optical band gap of NGs can be manipulated by chemical functionalization. c) Induction of the chirality on NGs by installing chiral organic substituents into their edge. The mechanism of the chirality transfer was investigated by DFT calculations and X-ray diffraction study of a model compound.

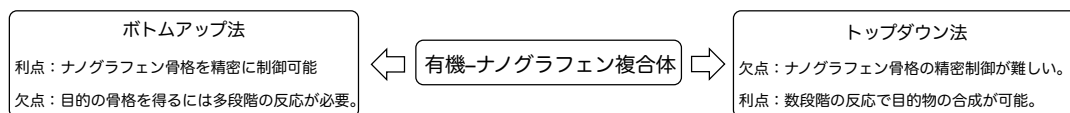
研究分野：有機化学・錯体化学・超分子化学

キーワード：グラフェン ナノグラフェン グラフェン量子ドット 分子間相互作用 キラリティー ナノカーボン  
発光材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

$sp^2$ 炭素からなるグラフェンは新しい炭素材料である。グラフェンの外周部分および $\pi$ 平面上を化学的に修飾することで、グラフェンの電子状態などの物性を制御できることが報告されている。我々は数十 nm サイズのナノグラフェンに注目している。グラフェンとは異なり、ナノグラフェンは数 eV 程度のバンドギャップを持つため可視光領域で発光する。さらに、グラフェンと比べて小さいため扱い易く、表面やエッジ部分に多数の含酸素官能基を持つため、それらを利用した化学修飾が可能である。そのため、ナノグラフェンは炭素材料の開発において魅力的な出発物質である。



ナノグラフェンは bottom-up 法と top-down 法により得られる。Top-down 法では、ナノグラフェンの炭素骨格の精密制御は難しいが、安価なグラファイトから一段階の反応によりグラムスケールでナノグラフェンを得ることができる。そのため、炭素材料の開発において同手法は魅力的である。しかし、top-down 法により得られたナノグラフェンの化学修飾と、それを利用した炭素材料の開発に関する研究例はわずかである。そのため、ナノグラフェンの化学的な修飾による新しい炭素材料の開発は重要である。上記背景のもと、本研究では 1) ナノグラフェンのサイズ分画, 2) 発光波長制御, 3) キラル誘起について研究を行なった。

## 2. 研究の目的

### ●ナノグラフェンのサイズ分画法の開発

Top-down 法で得られるナノグラフェンは様々なサイズのナノグラフェンの混合物であり、光学特性などの物性が安定しない（再現性が低い）欠点があった。ナノグラフェンを基盤とした炭素材料の研究を推進するためには、分光学的な安定性の向上が不可欠であり、そのためには、サイズ分布が狭い（従って分光学的な性質に近い）ナノグラフェンを得る方法の開発が求められている。この問題を解決するため、ナノグラフェンのサイズ分画の研究がなされているが、HPLC などを用いた数 mg スケールの分析ベースの分画が主流である。炭素材料の開発には、数百 mg から数 g スケールのサイズ分画が必要である。そのため、簡便なサイズ分画法の開発が求められている。そこで本研究では、新しいナノグラフェンのサイズ分画法の開発を行なった。

### ●ナノグラフェンの発光波長制御

ナノグラフェンの光学性能の制御は、ナノグラフェンを発光性炭素材料に応用するために必要不可欠である。我々の方法で得られるナノグラフェンのエッジは、アームチェア型が主たる構造であり、さらに二つのカルボキシ基がエッジ上に存在する。そこで、この構造を利用した発光波長制御を試みた。具体的には、ナノグラフェンの $\pi$ 電子系と有機置換基の $\pi$ 電子系とを共有結合を介して接続することで発光波長の制御を行った。

### ●キラルナノグラフェンの実現

発光波長制御の研究と並行し、キラリティーを有するナノグラフェンの開発を行った。キラルナノグラフェンは円偏光発光などの応用が期待される。そのためには、まずキラリティーを有するナノグラフェンの開発が必要である。有機合成を利用した bottom-up 法では、炭素骨格に五員環や七員環などの非六員環構造を導入することで非平面の炭素骨格を構築することができる。さらに炭素骨格にねじれを導入することでキラリティーを発現させることが可能である。しかし、上記の方法は top-down 法により得られるナノグラフェンには適用できない。そこで、新たな方法の開発が必要である。具体的には、キラリティーを有する有機置換基を導入することによるキラルナノグラフェンの合成と、有機置換基からナノグラフェンへのキラル転写のメカニズムの解明を行なった。

## 3. 研究の方法

### ●ナノグラフェンのサイズ分画法の開発

生体高分子の透析に用いられる透析膜を用いてサイズ分画を行なった。具体的には、細孔径の異なる透析膜 (50, 25, 15, 8, 2 kDa) を複数用いて行なった (図 1)。我々が確立した方法<sup>[1]</sup>にてグラフェンを酸化分解したのち、中和と脱塩処理を施したナノグラフェンを 2 kDa の細孔を持つ透析膜でサイズ分画した。これにより、細孔よりも小さいナノグラフェンを除去した。透析膜内部の水溶液を濃縮し、これをさらに 50 kDa の細孔を持つ透析膜を用いてサイズ分画した。

これにより、細孔よりも小さいナノグラフェンが溶出し、細孔よりも大きなナノグラフェンが透析膜内部に残った。透析膜内部の水溶液の濃縮することで大きなサイズのナノグラフェンを確保した。さらに、溶出したナノグラフェンを濃縮し、これを 25 kDa の細孔を持つ透析膜でサイズ分画した。これを繰り返すことでサイズ分布が狭いナノグラフェンを得た。

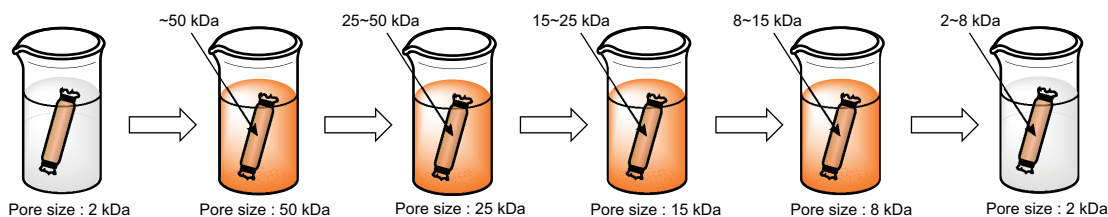


図 1. 細孔径の異なる複数の透析膜を用いたナノグラフェンのサイズ分画<sup>[2]</sup>

得られたナノグラフェンの評価は、透過型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡でサイズの確認を行い、炭素の状態に関しては X 線光電子分光および <sup>13</sup>C NMR にて評価した。分光学的な性質に関しては紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトル測定により評価した。

### ●ナノグラフェンの発光波長制御

ナノグラフェンのエッジ部分にナフタレン-1,8-ジアミン誘導体を縮合させた (図 2)。ベンゼンジカルボン酸とベンゼンジアミン誘導体が縮合することでペリミジン骨格が形成される。この骨格を利用することでナノグラフェンの  $\pi$  電子系と芳香環 (今回の研究ではナフタレン環) の  $\pi$  電子系を共役させることができる。同様な手法を用いることで、ナノグラフェンの発光波長制御を試みた。

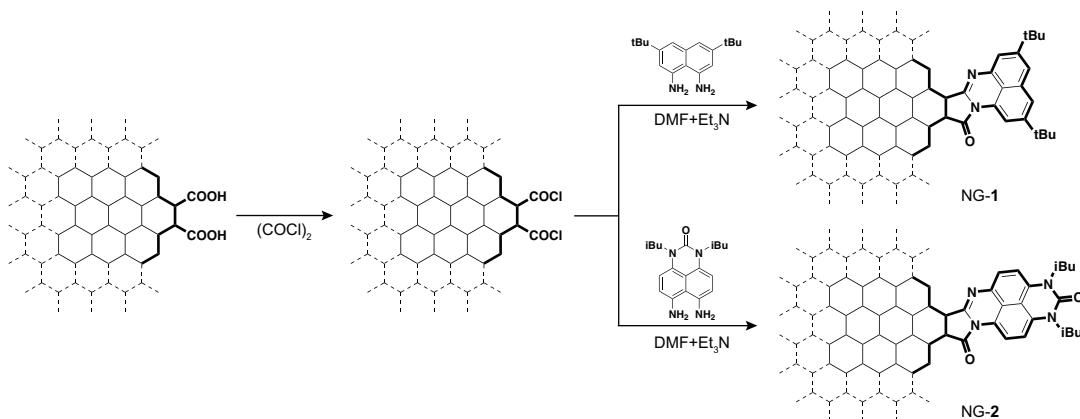


図 2. ナノグラフェンのエッジ分とナフタレン-1,8-ジアミン誘導体の縮合によるペリミジン骨格の形成

ナノグラフェンのサイズ分画法の開発と同様の方法でナノグラフェンを得た。脱塩処理を施したナノグラフェンを図 2 に示すスキームで反応させ、別途合成したナフタレン-1,8-ジアミン誘導体を縮合させることで目的のナノグラフェン (NG-1 と NG-2) を得た。これらのナノグラフェンの精製はバイオビーズ S-X1 (溶媒は THF) を用いて行った。化合物の同定は核磁気共鳴分光法と赤外分光法を用いて行った。サイズ分布に関しては原子間力顕微鏡にておこなった。分光化学的な性質は紫外可視近赤外吸収スペクトルと発光スペクトルを用いておこなった。分光化学的な性質の背景を明らかにするため、密度汎関数法による計算を行った。

### ●キラルナノグラフェンの実現

ナノグラフェンのエッジ部分にフェネチルアミン誘導体を縮合させた (図 3)。フェネチルアミンはベンジル位に不斉炭素原子を持つ。そのため、有機置換基とナノグラフェンのエッジとの間に立体的相互作用があれば、有機置換基のキラリティーがナノグラフェン本体に転写されるはずである。臭素誘導体に関しては、この有機置換基を導入後に鈴木-宮浦クロスカップリングを行うことを目的に導入した。

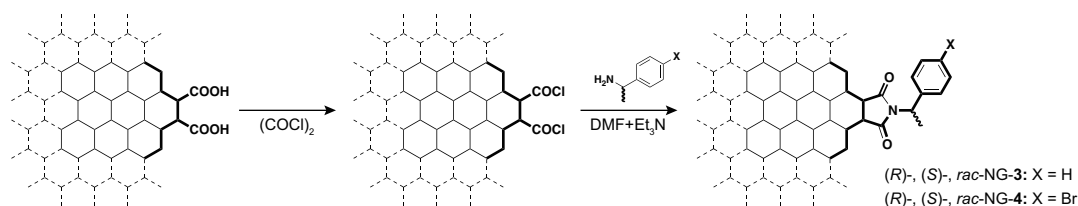


図 3. ナノグラフェンのエッジとフェネチルアミン誘導体との縮合によるキラルナノグラフェンの合成

ナノグラフェンのサイズ分画法の開発と同様の方法でナノグラフェンを得た。脱塩処理を施したナノグラフェンを図3に示すスキームで反応させ、フェネチルアミン誘導体を縮合させることで目的のナノグラフェン (NG-3 と NG-4) を得た。これらのナノグラフェンの精製はバイオビーズ S-X1 (溶媒は THF) を用いて行った。化合物の同定は核磁気共鳴分光法と赤外分光法を用いて行った。サイズ分布の情報に関しては原子間力顕微鏡より得た。分光化学的な性質は紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルを用いておこなった。キラリティーの判定については円二色性スペクトルを用いておこなった。ナノグラフェン上に誘起されたキラリティーを調査するため、密度汎関数法による計算を行った。

#### 4. 研究成果

##### ●ナノグラフェンのサイズ分画法の開発

分画により得られた各フラクションを濃縮することで得られたナノグラフェンのサイズ分布について動的光散乱 (DLS) 測定により評価を行なった。同手法は、球体もしくはそれに近い物質の粒径分布の測定に用いられる。平面状構造であるナノグラフェンの測定に関しては正確な値を得ることはできないが、ナノグラフェンのサイズ分布が異なれば、粒径分布にも差が現れるはずである。測定結果より、透析膜の細孔サイズに応じて DLS 上での粒径分布が異なることが確認された (図4)。各フラクションから得られたナノグラフェンのサイズ分布が異なることは透過型電子顕微鏡写真により支持された (図4)。

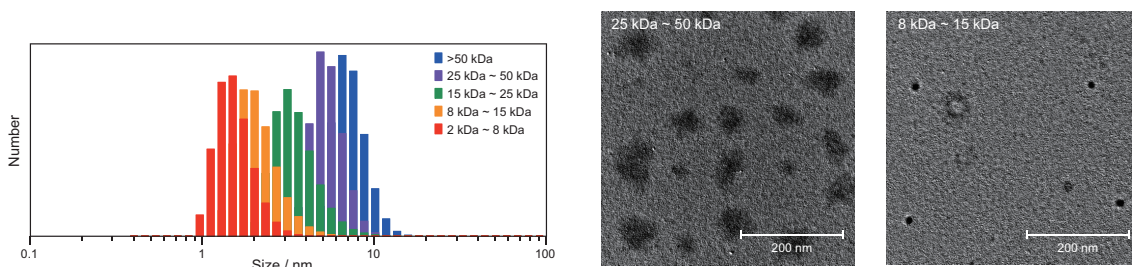


図4. 得られたナノグラフェンのサイズ分布と透過型電子顕微鏡写真<sup>[2]</sup>

得られたナノグラフェンの構造を  $^{13}\text{C}$  NMR で評価したところ、ナノグラフェンの表面由来の  $\text{sp}^2$  炭素とカルボキシ基由来のシグナルに加え、いくつかのシグナルが観測された。構造既知の有機化合物の  $^{13}\text{C}$  NMR を測定し、そのスペクトルとナノグラフェンのそれとを比較した結果、ヒドロキシ基やカルボニル基が存在することが示唆された。一方、表面酸化に由来する  $\text{sp}^3$  炭素は観測されなかった。これは、表面酸化された部位が切断された結果、比較的酸化されていない部位が残ったためであると推測された。炭素の状態については X 線光電子スペクトルを用いて評価した。その結果、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルで得られた結果と同様に、表面酸化があまり起きていないことが示された。ナノグラフェンのエッジ部分の構造の評価を行うため、*p*-メトキシベンジルアミンをエッジに導入した。得られたナノグラフェンの赤外線分光測定の結果、サイズに関係なくナノグラフェンのエッジ構造はアームチェア型が主たる構造であり、されに二つのカルボキシ基がエッジに存在することがわかった。

##### ●ナノグラフェンの発光波長制御

合成したナノグラフェン (NG-1 と NG-2) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ、エッジに有機置換基が導入されたことが示された。さらに、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、当初の目論見通りペリミジン骨格が形成されていることがわかった。これにより、ナノグラフェンの  $\pi$  電子系と有機置換基のそれとの接続が実現した。原子間力顕微鏡より、合成したナノグラフェンのサイズ分布は、おおよそ 20 nm 程度であることがわかった。

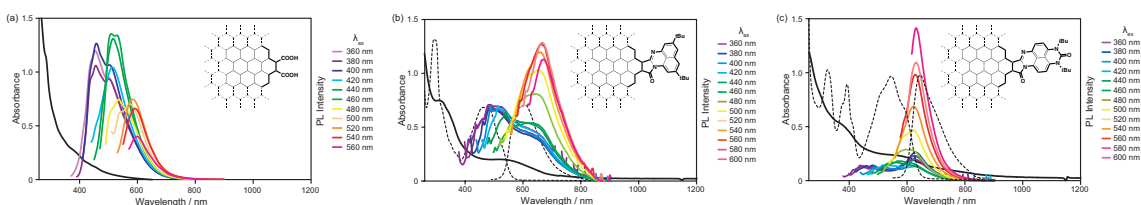


図5. 合成したナノグラフェンの紫外可視近赤外吸収スペクトル<sup>[3]</sup>

紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、吸収端が 1000 nm を超えることがわかった (図5b と c)。未修飾のナノグラフェンの吸収端が 800 nm 程度であることを踏まえると (図5a), 有機置換基の導入によって大きく長波長シフトしたことがわかる。溶解性に関しては、これまでのナノグラフェンと比較して低下することがわかった。具体的には、これまで我々が得

てきた化学修飾ナノグラフェンは有機溶媒に溶かしても再凝集に伴う沈殿は起きなかったが、NG-1 と NG-2 に関しては数時間程度（濃度のよっては数十分程度）で沈殿が生じた。これまでのナノグラフェンと異なり、両ナノグラフェン共に平面性が高いため、主として $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用による凝集が起こりやすくなったと考えられる。

発光スペクトルを測定した結果、発光波長が大幅に長波長シフトし、近赤外領域まで到達することがわかった（図 5）。この原因について調べることを目的に密度汎関数法を用いて計算を行なった。20 nm 程度の大きさで複数の有機置換基を持つナノグラフェンの計算を行うことはできないため、ナノグラフェンの構造を一部切り出した構造について計算を行なった。計算は Gaussian 09 上で行い、汎関数と基底関数には B3LYP/6-31G(d,p) を用いた。円二色性スペクトルの計算を行うため、時間依存型の計算 TD-B3LYP/6-31G(d,p) も行なった。計算の結果、ナノグラフェンのエッジ部分と有機置換基との間の相互作用によりエネルギー準位が変化することがわかった。その結果、バンドギャップが狭まり、発光波長の長波長側へのシフトが起こったことがわかった。

### ●キラルナノグラフェンの実現

有機置換基を導入したナノグラフェン（NG-3 と NG-4）の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルと赤外線吸収スペクトルを測定したところ、エッジに有機置換基が導入されたことが示された。円二色性スペクトルを測定した結果興味深いことがわかった。臭素を持たない NG-3 に関してはミラーイメージの CD スペクトルが観測されたが、臭素を持つ NG-4 に関しては有機置換基同士の励起子カップリングが観測された（図 6）。励起子カップリングは、励起子を有する有機置換基が近接距離にないとおこらない。この結果は、ナノグラフェンのエッジ部分に導入した有機置換基が比較的近距离にあることを示す実験的な証拠である。

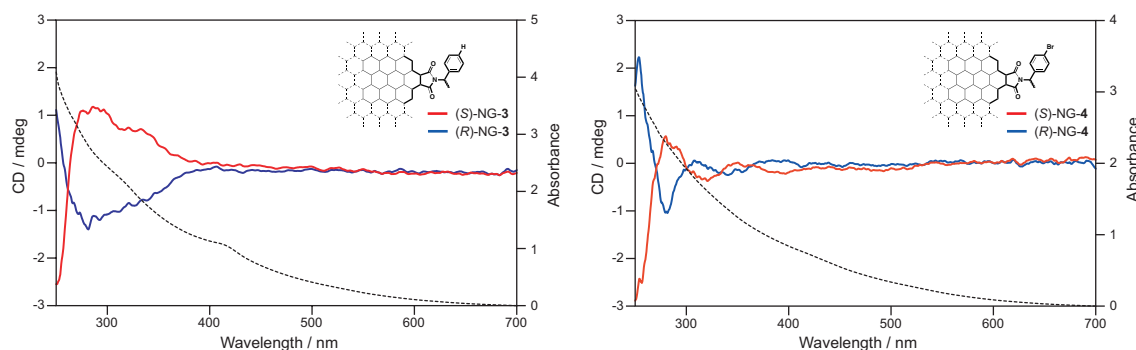


図 6. ナノグラフェンの円二色性スペクトル<sup>[4]</sup>

ナノグラフェンのねじれの方向とキラル転写のメカニズムを明らかにするため、密度汎関数法による計算と、モデル化合物の単結晶 X 線結晶構造解析を行なった。計算結果より、ナノグラフェンの面のねじれにより誘起 CD が生じることがわかった。さらに、五員環イミドのカルボニル基とエッジとの立体的な相互作用により、ナノグラフェン本体がねじれることがわかった。X 線結晶構造解析の結果、有機置換基のベンジル位にあるメチル基と五員環イミドのカルボニル基との間の立体的な相互作用により、イミド部位がそれと結合しているベンゼン環に対してねじれることがわかった。密度汎関数法による計算と X 線結晶構造解析の結果より、有機置換基からナノグラフェンへのキラル転写は、ベンジル位のメチル基とイミドのカルボニル基、そしてアームチェアエッジとの間の立体的な相互作用により起こることが示唆された。最後に円偏光発光スペクトルを測定した結果、有意な円偏光発光は観測されなかった。その原因の一つとして、ナノグラフェンのねじれの反転が起こりやすいためであると考えられる（エネルギー計算によると、右ねじれと左ねじれのエネルギー差はわずかであるため、比較的容易に反転が起こると推測される）。円偏光発光の実現が次の目標である。

### 参考文献

- [1] R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, and T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 5619–5623.
- [2] I. Matsumoto, R. Sekiya, and T. Haino, *RSC Adv.*, **2019**, 9, 33843–33846.
- [3] K. Yamato, R. Sekiya, K. Suzuki, and T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 9022–9026.
- [4] S. Nishitani, R. Sekiya, and T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 669–673.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Harada Kentaro, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 26
2. 論文標題 A Regulable Internal Cavity inside a Resorcinarene Based Hemicarcerand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 5810 ~ 5817
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201905805	査読の有無 有
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 Shimoyama Daisuke, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 56
2. 論文標題 Upper-rim functionalization and supramolecular polymerization of a feet-to-feet-connected biscavitand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3733 ~ 3736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC00933D	査読の有無 有
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 Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 15
2. 論文標題 Chemically Functionalized Two Dimensional Carbon Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2316 ~ 2328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000196	査読の有無 有
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 Shimoyama Daisuke, Sekiya Ryo, Maekawa Hiroyuki, Kudo Hiroto, Haino Takeharu	4. 巻 22
2. 論文標題 One-dimensional arrangement of NORIA in the solid-state	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 4740 ~ 4747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CE00650E	査読の有無 有
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 Shimoyama Daisuke, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 56
2. 論文標題 Absorption of chemicals in amorphous trisresorcinarene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12582 ~ 12585
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC05066K	査読の有無 有
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 Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 27
2. 論文標題 Edge Functionalized Nanographenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 187 ~ 199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202003370	査読の有無 有
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 Morie Masayuki, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 16
2. 論文標題 Calix[4]arene Based Triple Stranded Metallohelicate in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 49 ~ 55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202001154	査読の有無 有
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 Nishitani Shohei, Sekiya Ryo, Matsumoto Ikuya, Haino Takeharu	4. 巻 50
2. 論文標題 Blueish-white-light-emitting Nanographenes Developed by Pd-catalyzed Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 664 ~ 667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200844	査読の有無 有
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 Matsumoto Ikuya, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 -
2. 論文標題 Nanographenes from Distinct Carbon Sources	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	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) 10.1246/bcsj.20200381	査読の有無 有
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 Harada Kentaro, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 86
2. 論文標題 Folding and Unfolding of Acetoxy Group-Terminated Alkyl Chains Inside a Size-Regulable Hemicarcerand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4440 ~ 4447
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02833	査読の有無 有
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 Matsumoto Ikuya, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 -
2. 論文標題 Self Assembly of Nanographenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	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) 10.1002/anie.202101992	査読の有無 有
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 Yamato Kairi, Sekiya Ryo, Nishitani Shohei, Haino Takeharu	4. 巻 14
2. 論文標題 Intrinsic Emission from Nanographenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 3213 ~ 3220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900906	査読の有無 有
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 Matsumoto Ikuya, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 9
2. 論文標題 A protocol for size separation of nanographenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 33843 ~ 33846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra07528c	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 Shimoyama Daisuke, Sekiya Ryo, Kudo Hiroto, Haino Takeharu	4. 巻 22
2. 論文標題 Feet-to-Feet Connected Trisresorcinarenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 352 ~ 356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b03693	査読の有無 有
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 Nishitani Shohei, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 59
2. 論文標題 Chirality Embedded Nanographenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 669 ~ 673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201910040	査読の有無 有
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 Harada Kentaro, Sekiya Ryo, Maehara Takeshi, Haino Takeharu	4. 巻 17
2. 論文標題 Substituent-controlled racemization of dissymmetric coordination capsules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 4729 ~ 4735
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ob00388f	査読の有無 有
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 Sekiya, Ryo; Diaz-Moscoso, Alejandro; Ballester, Pablo	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis and Dimerization Studies of a Lipophilic Photoresponsive Aryl Extended Tetraureacalix[4]pyrrole	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry An European Journal	6. 最初と最後の頁 2181,2191
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201704777	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Uemura, Yuichiro; Yamato Kairi; Sekiya, Ryo; Haino, Takeharu	4. 巻 57
2. 論文標題 A Supramolecular Polymer Network of Graphene Quantum Dots	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 4960,4964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201713299	査読の有無 有
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 Yamasaki, Yutaro; Shio, Hidemi; Amimoto, Tomoko; Sekiya, Ryo; Haino, Takeharu	4. 巻 24
2. 論文標題 Majority-Rules Effect and Allosteric in Molecular Recognition of Calix[4]arene-Based Triple-Stranded Metallohelicates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry An European Journal	6. 最初と最後の頁 8558,8568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201800997	査読の有無 有
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 Nitta, Natsumi; Mei, Takatsuka; Kihara, Shin-ichi; Sekiya, Ryo; Haino, Takeharu	4. 巻 7
2. 論文標題 Facile Synthesis of an Eight-Armed Star-Shaped Polymer via Coordination-Driven Self-Assembly of a Four-Armed Cavitand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 1308,1311
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.8b00669	査読の有無 有
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 Lai, Nang, Duy; Sekiya, Ryo; Tosaka, Masatoshi; Yamago, Shigeru; Matsumoto, Takuya; Nishino, Takashi; Ichikawa, Takayuki; Haino, Takeharu	4. 巻 48
2. 論文標題 Organogelators of 5,17-Difunctionalized Calix[4]arenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 43,46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180819	査読の有無 有
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 Yamato, Kairi; Sekiya, Ryo; Abe, Manabu; Haino, Takeharu	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Separation of Spectroscopically Uniform Nanographenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201801632	査読の有無 有
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 Maehara, Takeshi; Sekiya, Ryo; Kentaro, Harada; Haino, Takeharu	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Tunable enforced cavities inside self-assembled capsules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9qo00010k	査読の有無 有
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 Harada, Kentaro; Sekiya, Ryo; Maehara, Takeshi; Haino, Takeharu	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Substituent-controlled racemization of dissymmetric coordination capsules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ob00388f	査読の有無 有
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37件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 14件）

1. 発表者名 森江将之・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[4]アレーンの自己集合により形成される水溶性三重らせんホスト分子とゲスト包接
3. 学会等名 日本化学会中国四国大会 島根大会（オンライン）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本育也・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 ナノグラフェンの会合と解離
3. 学会等名 日本化学会中国四国大会 島根大会（オンライン）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ikuya Matsumoto, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Aggregation and disaggregation behavior of Nanographene
3. 学会等名 The 17th Nano Bio Info Chemistry Symposium (online) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masayuki Morie, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Guest Binding Behaviors of the Calix[4]arene Based TripleStranded Helicate in Water
3. 学会等名 The 17th Nano Bio Info Chemistry Symposium (online) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本育也・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 酸化分解によって与えられたナノグラフェンの自己集合
3. 学会等名 第14回有機電子系シンポジウム（オンライン）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森江将之・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[4]アレーンの自己集合により形成される三重らせんホスト分子の水におけるゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会（オンライン）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本育也・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 長鎖アルキル基を有するナノグラフェンの自己集合挙動
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会（オンライン）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原田健太郎・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 大きさを制御可能な内部空孔を有するキャピタンドを基にしたヘミカルセランドの合成と分子認識
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会（オンライン）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原田健太郎・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 共有結合で連結したレゾルシンアレーンカプセルの合成と分子認識
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西谷翔平・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 キラルな有機置換基で修飾したナノグラフェンの合成と光物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Sekiya, Kairi Yamato, Kaho Suzuki, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Near-Infrared Emission from Nitrogen-doped Nanographenes
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shohei Nishitani, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Synthesis and Optical Properties of Chiral Nanographene
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関谷亮・西谷翔平・灰野岳晴
2. 発表標題 キラリティーを有するナノグラフェンの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西谷翔平・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 キラルなフェニルエチルフタルイミド骨格で修飾したナノグラフェンの合成と光物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大山敦史・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 サリチリデンアニリンを有する 5,17-二置換カリックス[4]アレーンの合成と物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原田健太郎・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 内部空孔の大きさを制御できるレゾルシンアレーンカプセルの分子認識
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本育也・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 透析により分離されたナノグラフェンの構造と光物性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西谷翔平, 関谷亮, 灰野岳晴
2. 発表標題 外周部分を高いイミド骨格で修飾したキラルナノグラフェンの光学特性
3. 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大山敦史, 関谷亮, 灰野岳晴
2. 発表標題 Head-to-tail型カラム構造を用いたサーモクロミック結晶の開発
3. 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本育也, 関谷亮, 灰野岳晴
2. 発表標題 透析膜によって分離したナノグラフェンの構造と物性
3. 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Kentaro Harada, Ryo Sekiya, Takeharu Haino
2. 発表標題 Synthesis and Molecular Recognition of Size-regulable Hemi-carcerand
3. 学会等名 The 16th Nano Bio Info Chemistry Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Sekiya, Kairi Yamato, Kaho Suzuki, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Nanographene-based Supramolecular Chemistry
3. 学会等名 The 20th General Assembly of the Federation of Asian Chemical Societies and The 18th Asian Chemical Congress in Taiwan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shohei Nishitani, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Synthesis and Optical Properties of Nanographene Functionalized with Chiral Organic Substituent
3. 学会等名 The 20th General Assembly of the Federation of Asian Chemical Societies and The 18th Asian Chemical Congress in Taiwan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Harada, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Synthesis and Molecular Recognition of Covalently-linked Resorcinarene Capsule
3. 学会等名 The 20th General Assembly of the Federation of Asian Chemical Societies and The 18th Asian Chemical Congress in Taiwan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kairi Yamato, Kaho Suzuki, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Synthesis and Photochemical Properties of Near-Infrared Emitting Graphene Quantum Dots
3. 学会等名 67th Symposium on Polymer Science Japan Annual Meeting
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Natsumi Nitta, Mei Takatsuka, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Facile Synthesis of Supramolecular A8B2 Star-shaped Copolymer via Guest Complexation of Self-assembled Coordination Capsule
3. 学会等名 67th Symposium on Polymer Science Japan Annual Meeting
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Lai Nang Duy, Yutaro Yamasaki, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Low Molecular-weight Organogelators of 5,17-Difunctionalized Calix[4]arene
3. 学会等名 16th Symposium on Host-Guest Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi Maehara, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Control of Molecular Recognition Capabilities of Coordination Capsules by / Stacking Interactions
3. 学会等名 16th Symposium on Host-Guest Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Shimoyama, Toshiaki Ikeda, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Synthesis and Conformational Behavior of Feet-to-Feet Connected Bisresorcinarenes
3. 学会等名 13th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yutaro Yamasaki, Hideni Shio, Tomoko Amimoto, Ryo Sekiya, Takeharu Haino
2. 発表標題 Cooperative Molecular Recognition of Calix[4]arene-Based Triple-Stacked Metallohelicates
3. 学会等名 Molecular Chirality Asia 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Kaho Suzuki, Kairi Yamato, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Chemical Functionalization of Nanographene
3. 学会等名 24th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Sekiya, Kairi Yamato, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Near Infrared Emission from Chemically Functionalized Nanographenes
3. 学会等名 29th Symposium on Physical Organic Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shohei Nishitani, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Synthesis of Chiral Nanographenes
3. 学会等名 12th Symposium on Organic -Electron Systems
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Sekiya, Kairi Yamato, Kaho Suzuki, Takeharu Haino
2. 発表標題 Chemical Functionalization of Graphene Quantum Dots
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Sekiya
2. 発表標題 Functions and Applications of Supramolecules
3. 学会等名 Orenburg State University, Student Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Sekiya
2. 発表標題 Chemical Functionalization of Nanographenes
3. 学会等名 Russia-Japanese Conference, Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shohei Nishitani, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Synthesis of Nanographene Functionalized with Chiral Phenylethylphthalimide Units
3. 学会等名 The 99th Chemical Society Japan Annual Meeting
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Group of Structural Organic Chemistry <a href="https://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/English/index.html">https://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/English/index.html</a> Grupo de Quimica Estructura <a href="https://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/Spanish/index.html">https://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/Spanish/index.html</a> 構造有機化学研究グループ <a href="https://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/home-j.html">https://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/home-j.html</a>
---

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
---------	---------