

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655132

研究課題名(和文)放射型共役系を内包した有機巨大環状分子の構築と機能

研究課題名(英文) Synthesis and functional properties of organic giant macrocycles containing star-shaped conjugated molecules

研究代表者

伊與田 正彦 (Iyoda, Masahiko)

首都大学東京・大学教育センター・特任教授

研究者番号：50115995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：巨大環状共役系としてベンゼン環を15個連結した巨大環状ペンタデカフェニレン、チオフェン環をアセチレンで連結した拡張巨大環状オリゴチオフェン、およびビス(トロポナト)遷移金属錯体を連結した巨大環状三核Pd錯体を合成した。これらの分子はその内部空孔にフラレンを取り込んで錯体を作るので、フラレンを放射型共役系と見立てて、巨大環状分子と内部に位置するフラレンとの相互作用およびフラレンを通しての巨大環状分子のユニット間の相互作用を調べた。その結果、巨大環状分子とフラレンとの電荷移動相互作用、および、巨大環状オリゴチオフェン-フラレン錯体では光照射に誘起される光伝導性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：We synthesized three giant conjugated macrocyclic systems, i.e., giant macrocyclic pentadecaphenylenes, giant macrocyclic oligothiophenes, and trinuclear tropolone‒palladium(II) macrocycles. These molecules incorporated C60 in solution and in the solid state to form 1:1 and 1:2 inclusion complexes. From a viewpoint of electronic communications, fullerenes can be regarded as a star-like conjugated network, and therefore, we studied electronic interactions either between fullerenes and giant conjugated macrocyclic systems or between constituents of giant conjugated macrocyclic systems via fullerenes. As a result, we found unique charge-transfer interactions between fullerenes and giant conjugated macrocyclic systems, together with photo-induced electric conductivity of C60-incorporated macrocyclic oligothiophenes.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性化学

キーワード：超分子

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノスケールの有機・無機ハイブリッド系に関する研究が大きな注目を集めており、ナノ構造を持つ機能性材料の構築が活発に研究されている。このようなボトムアップ方式による機能材料の構築には、効率的な骨格合成が欠かせないが、これまでに知られている合成法を用いると、その達成は容易ではない。申請者はすでにサブナノサイズおよびナノサイズの π 電子系の合成を行っているので、その合成法を発展させて明確な構造および酸化還元能を有する有機・無機ハイブリッド系を構築し、低温における永久電流の誘起、ソレノイドとしての機能、および分子レベルでのデバイスとしての機能を発現させることを計画した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、明確な構造および酸化還元能を有する有機・無機ハイブリッド系を構築し、ソルバトクロミズム、エレクトロクロミズム、ナノカラムの形成、およびラジカル塩の電気伝導性と磁性といった複合機能を発現させることである。本研究で扱うナノおよびマイクロサイズの機能性分子や超分子会合体の化学は近年始まったばかりであり、大きな可能性を秘めているのみでなく、その結果得として予想される電気・磁気物性はこれまで実現されていないものであるから、大きな展開が期待される。今回申請する研究内容は、新しい概念をいくつか含んでおり、基礎物性の分野で重要であるから、申請者の研究は主に新規物性の基礎となる現象を探求することを目的とするが、その展開に関しては物性物理の専門家および機能性マテリアル・デバイスの作成者と共同で行うことを考えた。

3. 研究の方法

申請者はすでに大環状共役分子の合成法を複数見出しているため、それらの方法を組み合わせることで目的分子の合成を行った。その誘導体で、環サイズの小さい系は、芳香環が共平面になく、垂直に立った配座をとると予想されるので、今回の研究ではより大きな系を選び、全ての芳香環が共平面上に配置できるサイズの分子を選んで合成した。また、関連分子である巨大環状オリゴチオフェンは、容易に超分子会合した分子ファイバーを形成するので、今回合成したについても分子ファイバーの形成を調べた。さらに、これらの分子は興味ある非線形光学特性を示すことも期待されるので合わせて検討した。

4. 研究成果

巨大環状共役系としてベンゼン環を15個連結した巨大環状ペンタデカフェニレン、チオフェン環をアセチレンで連結した π 拡張巨大環状オリゴチオフェン、およびビス(トロポナト)遷移金属錯体を連結した巨大環状三核Pd錯体を合成した。これらの分子はその内部空孔にフラレンを取り込んで錯体を

作るため、フラレンを放射型 π 共役系と見立てて、巨大環状分子と内部に位置するフラレンとの相互作用およびフラレンを通しての巨大環状分子のユニット間の相互作用を調べた。その結果、巨大環状分子とフラレンとの電荷移動相互作用、および、巨大環状オリゴチオフェン-フラレン錯体では光照射に誘起される光伝導性を見出すことができた。

5. 主な発表論文等

(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 22 件)

- (1) Additive Electron Pathway and Nonadditive Molecular Conductance by Using a Multipodal Bridging Compound
Kiguchi, M.; Takahashi, Y.; Fujii, S.; Takase, M.; Narita, T.; Iyoda, M.; Horikawa, M.; Naitoh, Y.; Nakamura, H. *J. Chem. Phys. C* **2014**, *118*, 5275-5283. (10.1021/jp4100262)
- (2) Multifunctional π -Expanded Macrocyclic Oligothiophene 6-Mers and Related Macrocyclic Oligomers
Iyoda, M.; Tanaka, K.; Shimizu, H.; Hasegawa, M.; Nishinaga, T.; Nishiuchi, T.; Kinugi, Y.; Ishida, T.; Otani, H.; Sato, H.; Inukai, K.; Tahara, K.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2389-2396. (10.1021/ja4101744)
- (3) Effect of Substituents on the Structure, Stability, and π -Dimerization of Dithienylpyrrole Radical Cations
Nishinaga, T.; Kageyama, T.; Koizumi, M.; Ando, K.; Takase, M.; Iyoda, M. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9205-9213. (10.1021/jo401453s)
- (4) Synthesis of Pentadecaphenylenes, Its Inclusion Properties, and Nanostructure Formation with C₆₀
Rahman, M. J.; Shimizu, H.; Araki, Y.; Ikeda, H.; Iyoda, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9251-9253. (10.1039/c3cc42922a)
- (5) Structure-dependent Electronic Natures of Star-shaped Oligothiophenes Probed by Ensemble and Single-molecule Spectroscopy
Chung, H.; Narita, T.; Yang, J.; Kim, P.; Takase, M.; Iyoda, M.; Kim, D. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9699-9709. (10.1002/chem.201300313)
- (6) Antiaromatic planar cyclooctatetraene: a strategy for ambipolar semiconductors in field effect transistors
Nishinaga, T.; Ohmae, T.; Aita, K.; Takase, M.; Iyoda, M.; Arai, T.; Kunugi, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5354-5356. (10.1039/c3cc41764f)
- (7) Steric Control in the π -Dimerization of Oligothiophene Radical Cations Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene Units

- Tateno, M.; Takase, M.; Iyoda, M.; Komatsu, K.; T. Nishinaga *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5457-5467. (10.1002/chem.201204332)
- (8) Solvent-induced Crystalline State Emission and Multichromism of Bent π -Surface System Composed of Dibenzocyclooctatetraene Units
Nishiuchi, T.; Tanaka, K.; Kuwatani, Y.; Sung, J.; Nishinaga, T.; Kim, D.; Iyoda, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4110-4116. (10.1002/chem.201203952)
- (9) Giant Conjugated Macrocycles: Synthesis and Applications
Iyoda, M. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2012**, *70* (11), 1157-1163.
- (10) Self-Assembly, Chromic Properties, and Nanostructure Formation of Tetrathiafulvalene-fused Dodecadehydro[18]annulenes
Enozawa, H.; Takahashi, T.; Nishinaga, T.; Kato, T.; Hasegawa, M.; Iyoda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1120-1137. (10.1246/bcsj.20120135)
- (11) Syntheses, molecular structures, and biological activities of 1- and 2-(2'-deoxy-D-ribofuranosyl)cyclohepta[*d*][1,2,3]triazol-6(1*H*)-ones and 1-(2'-deoxy-D-ribofuranosyl)cyclohepta[*b*]pyrrol-8(1*H*)-ones
Nakazawa, T.; Ohmae, T.; Fujimuro, M.; Ito, M.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3221-3224. (10.1016/j.tet.2012.04.109)
- (12) Sterically congested pyrrole-fused tetrathiafulvalene decamers as highly conductive amorphous molecular materials
Takase, M.; Yoshida, N.; Narita, T.; Fujio, T.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *RSC Advances* **2012**, *2*, 3221-3224. (10.1039/c2ra00035k)
- (13) Face-to-Face Arranged Dimeric Tetrathiafulvalenes and Their Cation Radical and Dication Species as Models of Mixed Valence and π -Dimer States
Hasegawa, M.; Daigoku, K.; Hashimoto, K.; Nishikawa, H.; Iyoda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 51-60. (10.1246/bcsj.20110224)
- (14) Gold nanoparticle-templated assembly of oligothiophenes: preparation and film properties
Saitou, K.; Nishiyabu, R.; Iyoda, M.; Kubo, Y. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9685-9689. (10.1016/j.tet.2011.10.032)
- (15) Synthesis and structural, electronic, optical and FET properties of thiophene-pyrrole mixed hexamers end-capped with phenyl and pentafluorophenyl groups
Nishinaga, T.; Miyata, T.; Tateno, M.; Koizumi, M.; Takase, M.; Iyoda, M.; Kobayashi, N. Kunugi, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14959-14966. (10.1039/c1jm12966j)
- (16) Star-Shaped Pyrrole-Fused Tetrathiafulvalene Oligomers: Synthesis and Redox, Self-Assembling, and Conductive Properties
Takase, M.; Yoshida, N.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3896-3899. (10.1021/ol2014279)
- (17) Structural, Optical, and Electronic Properties of a Series of 3,4-Propylenedioxythiophene Oligomers in Neutral and Various Oxidation States
Lin, C.; Endo, T.; Takase, M.; Iyoda, M.; Nishinaga, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11339-11350. (10.1021/ja2035442)
- (18) Hanai, Y.; Rahman, M. J.; Yamakawa, J.; Takase, M.; Nishinaga, T.; Hasegawa, M.; Kamada, K.; Iyoda, M. Synthesis and Nanostructures of Cyclic Triphenylene Trimers Having Long Alkyl and Alkoxy Side Chains
Chem. Asian J. **2011**, *6*, 2940-2945. (10.1002/asia.201100336)
- (19) Nano-Sized to Giant Conjugated Macrocycles: New Concepts and Versatile Applications
Iyoda, M.; Yamakawa, J.; Rahman, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522-10553. (10.1002/anie.201006198)
- (20) Probing Coherence in Synthetic Cyclic Light-Harvesting Pigments
Donehue, J. E.; Varnavski, O. P.; Cemborski, R.; Iyoda, M.; Goodson III, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4819-482. (10.1021/ja108359w)
- (21) Self-assembly and nanostructure formation of amphiphilic 4,5-bis(2-pyridylethynyl)-tetrathiafulvalenes
Isomura, E.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *Supramolecular Chem.* **2011**, *23*, 304-309. (10.1080/10610278.2010.527978)
- (22) McMurry Coupling of Diformylidithienylacetylene: Synthesis of [24]-, [36]-, and [48]annulenes Composed of Thiophene, Acetylene, and Ethylene Units
Iyoda, M.; Huang, P.; Nishiuchi, T.; Takase, M.; Nishinaga, T. *Heterocycles* **2011**, *82*, 1143-1149. (10.3987/COM-10-S(E)96)
- [学会発表] (計 13 件)
- (1) Nano-sized to Giant Conjugated Macrocycles: Synthesis and Versatile Applications,
Shimizu, H.; Rahman, M. J.; Iyoda, M., ISIS-8, Nara, 2013.11.29-12.1 (ポスター発表).
- (2) 機能性有機 π 電子系と歩む、伊與田正彦,

- 早稲田大学講演会、早稲田大学、東京、2013.11.12 (招待講演)。
- (3) Nanostructure Formation and Functional Properties of Macrocyclic Oligothiophene 6 and 8-mers
Iyoda, M.; Tanaka, K.; Shimizu, H. the 15th Asian Chemical Congress, Singapore, 2013.8.19-23 (依頼講演)。
- (4) Synthesis of Pentadecaphenylenes, Its Inclusion Properties, and Nanostructure Formation with C₆₀
Shimizu, H.; Rahman, M. J.; Arai, Y.; Ikeda, H.; Iyoda, M. the 15th Internal Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, Taiwan, 2013.7.28-8.2 (ポスター発表)
- (5) 大環状オリゴチオフェン合成とその特異な物性
伊與田正彦、大阪府立大学白鷺セミナー第65回講演会、大阪府立大学、堺、2012.10.26 (招待講演)。
- (6) Nanostructure Formation and Functional Properties of Giant Macrocyclic Oligothiophenes
Iyoda, M. 2nd International Conference on Nanotek and Expo, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2012.12.3-5 (招待講演)。
- (7) 新しい環状π電子系の構築と機能に関する研究
伊與田正彦、第6回有機π電子系シンポジウム、松山、愛媛、2012.12.14 (招待講演)。
- (8) Synthesis of Macrocyclic Oligothiophene 4n-mers and Photochromism of 8-mer,
Shimizu, H.; Haque, T.; Tabata, C.; Takase, M.; Nishinaga, T.; Nomura, K.; Iyoda, M., International Symposium on Nano Science and Functional Materials: Post-symposium of International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC2011), 2011, 12, 10 (ポスター発表)。
- (9) Synthesis of Macrocyclic Pentadecaphenylene and its Functional Properties, Rahman, M. J.; Shimizu, H.; Iyoda, M., International Symposium on Nano Science and Functional Materials: Post-symposium of International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC2011), 2011, 12, 10 (ポスター発表)。
- (10) Self-Organization of Nano-Sized to Giant Conjugated Macrocycles: Synthesis and Functional Properties, Iyoda, M., BIT's 1st Annual World Congress on Nano-S&T (Nano-S&T 2011), Dalian, China, 2011, 10, 23-26 (招待講演)。
- (11) Nano-Sized to Giant Conjugated Macrocycles: Synthesis and Versatile Applications,
Iyoda, M., the Seventh International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-7),

- Kobe, Japan, 2011, 10, 9-10 (招待講演)。
- (12) Conducting Supramolecular Nanofibers and Nanorods, Iyoda, M., The International Symposium on Carbon Electronics (ISCE) & The STINT Summer School 2011, Seoul National University, Seoul, Korea, 2011, 5, 9-14 (招待講演)。
- (13) 有機巨大環状化合物の合成と機能、伊與田正彦
近畿化学協会有機金属部会平成23年度第一回例会、大阪、平成23年4月15日 (招待講演)。

[図書] (計 7 件)

- (1) 導電性超分子ワイヤー —テトラチアフルバレンから作られるナノ材料—
伊與田正彦, マテリアルステージ, 2013年3月号, 3-5.
- (2) 可溶性置換基をもつ3,4-ジオキシチオフェンオリゴマーの合成と基礎物性
西長亨、伊與田正彦「PEDOT の材料物性とデバイス応用」監修 奥崎秀憲典、サイエンス&テクノロジー、2012, pp 24-30.
- (3) Conjugated Molecular Belts Based on 3-D Benzannulene Systems
Iyoda, M.; Kuwatani, Y.; Nishinaga, T.; Takase, M.; Nishiuchi, T. In *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry*, Eds. Petrukhina, M. A.; Scott, L. T., Wiley-VCH, 2012, pp 311-342.
- (4) 有機巨大環状化合物の合成と機能
伊與田正彦、OM ニュース、**2012** (1), 10-15.
- (5) 導電性超分子ナノ集積体の構築と機能
長谷川真士、伊與田正彦、ファインケミカル、**2011**, 40(3), 29-35.
- (7) 有機分子のナノ集積体化学
伊與田正彦、ファインケミカル、**2011**, 40(3), 5-6.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/iyoda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊與田 正彦 (IYODA, Masahiko)

首都大学東京・大学教育センター・特任
教授

研究者番号：10727697

(2) 研究分担者

長谷川真士 (HASAGAWA, Masashi)

北里大学・理学部・講師

研究者番号：20438120

大谷裕之 (OTANI, Hiroyuki)

横浜国立大学・大学院環境情報研究科・
教授

研究者番号：30213763