

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350072

研究課題名(和文) 超分子複合体の凝集変換に基づいた多元的複合センシングデバイスの創製

研究課題名(英文) Creation of Multi-Sensing Devices Based on Structural Modulation of Supramolecular Assemblies

研究代表者

宮田 幹二 (Miyata, Mikiji)

大阪大学・産業科学研究所・招へい教授

研究者番号：90029322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、汎用元素だけを用い固相中で自己組織化により超分子複合体を作成し、それを凝集変換させることにより、新奇の超分子発光系を創製することを目的とした。塩基性部位(アミン)や酸性部位(スルホン酸)もつアントラセン等の蛍光発光分子の誘導体を用いて、それぞれ対応する酸性あるいは塩基性の分子と組み合わせることによって、蛍光発光部位の配列を体系的に変化させることに成功した。その結果、蛍光発光団の配列に特異的なエキシマー蛍光について新たな知見を得ると共に、ゲスト分子の包接・脱離に伴う蛍光発光波長の大きな変調を達成した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to establish a novel supramolecular fluorescent solid system, which is constructed through self organization of multi components such as functional molecules and structural modulation molecules that involve only ubiquitous elements. Furthermore, structure-property relationship was expected to be revealed via a series of molecular arrangements tuned systematically.

We constructed supramolecular assemblies of polycyclic aromatic hydrocarbons with amino or sulfonic acid moieties and various mineral acid or amines, and investigated their emission properties. As a result, we achieved various molecular arrangements that slightly differ each other, enabling to discuss detailed structure-property relationship. Based on this, we proposed new hypothesis regarding molecular stacking way to provide excimer emission. Moreover, drastic fluorescence color change was achieved upon adsorption and desorption of guest molecules into/from the supramolecular solid systems.

研究分野：超分子化学

キーワード：結晶工学 蛍光発光 凝集変換 分子認識 超分子複合体

## 1. 研究開始当初の背景

液相中における化学物質の紫外可視吸光、蛍光発光、りん光発光のように、固相中においてもその分子の形状と発光量子効率、発光波長、発光プロセスなど光物性との相関を理解し、自由に取り扱うことはできないだろうか。これは、本研究を開始する際の大きな命題であった。

これまで発光化学の研究は液相が中心であり、均一系での分子の設計・合成、発光環境場(溶媒、pH等)の構築が主であった。また固相状態における発光材料の開発も、液相中の結果をもとにした分子合成が中心であった。しかし、有機固体の物性はその分子構造だけでなく、分子の集合様式にも依存する。すなわち分子運動が極めて制限されている固体状態・結晶状態では分子の集合、配列を制御し、調整することによって物理物性を大きく変調することができる。

これまで紫外可視光の吸収、さらには発光物性に関しての『経験的材料開発』は行われてきたが、分子集合制御と発光機序に関する詳細かつ系統的な研究はなされてこなかった。これは分子集合を得るための迅速な結晶構造解析や発光励起子に関する *ab initio* などの計算化学において研究手段に大きな制約があり、さらに研究に見合った系統的な実験系を構築できなかったためであると考えられる。そこで、我々はこれまで長年培ってきた超分子化学、結晶工学、固体反応化学の知見を活かし、先に示した命題に取り組んだ。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は大きく分けて2つある。第1には炭素、窒素、酸素、ケイ素などの汎用元素だけを用い、固相中で自己組織化により超分子複合体を作成し、それを凝集変換させることにより、レアメタルフリーの超分子発光素子を創製することである。液相と違って、固相では物質の安定性、システムの安定性、取り扱いの容易さなど、実用化に近いという観点から非常に有意であるが、固相中では期待したほどの機能・性能が発揮されないことが多く、これまで有機分子が持つ可能性を十分引き出せているとは言いがたい。この原因の多くは分子間に働く相互作用にあり、本研究では分子の自己組織化を上手く利用することで、分子が本来持つ機能性質を引き出し、さらに分子間の共同効果により新たな性質を導くことに挑戦する。そして第2には固相状態における発光挙動とその分子集合・分子配列の相関を明らかとし、固体状態における発光化学を体系づけることである。有機固体での光化学・結晶工学は G.M.Schmidt 以来固体光反応が中心であり、固体発光の原理が十分に理解されていない。今回この研究を達成することによって、発光化学に大きな指針を示す。

## 3. 研究の方法

方法論の概要:本研究では、ホストゲスト化学を取り入れた超分子複合体を利用することによって先述の目的の達成を目指した。すなわち、第一成分(機能性部位)と第二成分(構造制御部位)により超分子複合体を構築し、その組み合わせにより静的な分子凝集変換を達成した。さらには、第三成分(機能モジュレーター)としてさまざまな化学種を、気体あるいは溶液として超分子複合体結晶に暴露させることにより複合体の構造あるいはその配列の可逆的・動的な変換を試みた。さらに、熱による分子配列の転移も行った。

有機塩の作成:機能性部位には、スルホン酸、カルボン酸などの酸性置換基を導入したアントラセンなどの多環式芳香族を用いた。構造制御部位には、アルキル基や芳香族環をもつ一級、二級、および三級のアミン誘導体を用いた。機能モジュレーターには、機能性部位と相互作用するような電子アクセプター性の芳香族や、結晶格子の深くまで浸透できる揮発性の高い有機小分子を用いた。

本方法は、2つの酸・塩基成分を混ぜ合わせるだけで、煩雑な有機合成を伴わずに無数の超分子複合体を有機塩として構築できるため、高速かつ大量に有用な発光物質の探索が可能であった。

結晶の作成と構造同定:作成した有機塩をさまざまな有機溶媒から結晶化させ、得られた単結晶のX線構造解析によってその構造を明らかにした。さらに、構造データを詳細に検討することによって、発光機能団の集合様式、発光機能団に作用する種々の分子間相互作用(水素結合、 $\pi/\pi$ 相互作用、CH/ $\pi$ 相互作用など)について考察した。

動的構造変化の追跡:第三成分の有機塩結晶への吸着・脱離、有機塩結晶の相転移は、単結晶X線解析あるいは粉末X線回折測定によって追跡した。また、DSC、TG-DTAを用いた熱分析によって、包接現象のダイナミクスに関する知見を得た。

発光特性の評価:単結晶あるいは結晶性の粉末固体を用いて、固体蛍光スペクトル測定、蛍光量子効率測定、および蛍光寿命測定をおこない、発光特性を明らかにした。

## 4. 研究成果

(1) 蛍光性アミンと溶媒分子からなる包接結晶を用いて、高いゲスト包接能を有するホストフレームワークの構築を行った。発光分子からなる包接結晶はセンシングや記録などの機能を有した発光材料に応用できることから、これまでも盛んに研究がおこなわれている。これまで、我々はアントラセンジスルホン酸とアミンからなる有機塩を用いて、剛直なアントラセン配列を構築することで振動失活を抑制し発光強度を向上することを明らかとしてきた。ここでは 1,8-ビス(4-

アミノフェニル)アントラセン(1,8-BAPA、図1a)と有機溶媒からなる包接結晶を作成し、包接されるゲスト分子のふるまいと発光部位の剛直さに着目した。

1,8-BAPAを種々の有機溶媒で再結晶したところ、DMFなどの水素結合性官能基を有する分子だけでなくベンゼンなどの水素結合部位をもたない分子を包接した結晶が得られた。また、単結晶X線構造解析より、ゲストの異なる8種類の結晶は全て同じ包接空間にゲスト分子を包接していることが明らかとなった(図1b)。

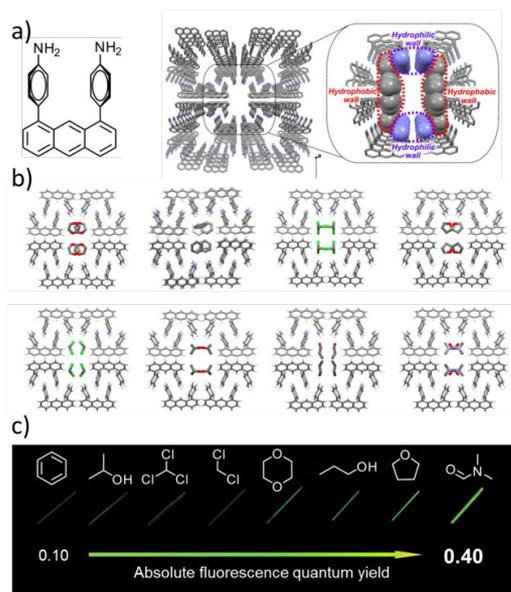


図1. (a)蛍光性アミン分子が形成するホスト空間. (b)多様なゲストの包接構造. (c)ゲストに依存した蛍光発光強度.

また、これらの包接結晶はほとんど同じ緑色発光であったのに対し、固体発光量子効率<sup>1</sup>はゲストに応じて変化した(図1c)。特にDMF包接結晶はベンゼン包接結晶に対して4倍の発光強度を示した。一般的に、水素結合性官能基を有した極性の高い分子は発光強度を減少する傾向がある。しかし、本研究で得られた結果はこれまでの傾向に反して、これらの性質を有したゲスト分子が発光強度を増加させた。また、得られた包接結晶のホストフレームワークは全て同じであったことから、ゲスト依存的な発光強度の違いは包接空間内のホスト-ゲスト相互作用の影響を強く受けていることが示唆された。

DMF包接結晶とベンゼン包接結晶の包接空間を比較すると、ホスト-ゲスト相互作用に明らかな違いが見られた。ベンゼンはホスト分子とCH- $\pi$ やNH- $\pi$ 相互作用などの弱い相互作用で包接されていた。一方で、DMFはホスト分子とCH- $\pi$ 相互作用だけでなく水素結合を形成しており、強い相互作用で包接されていた。この結果は、強いホスト-ゲスト相互作用を形成する極性の高いゲスト分子は発光強度の向上に有利であることを示して

いる。これまで、我々は有機塩を用いて発光部位の固定化が発光の振動失活を抑えることを報告してきた。したがって本研究の結果は、水素結合を含む強いホスト-ゲスト相互作用がホストフレームワークを固定したと考えられる。つまり、ゲスト分子が内側からホストフレームワークを安定化させたといえる。本研究の系では高い包接能を有しているため、発光強度を変化させるゲスト分子に制限が少ない。したがって、このようなモジュレーターを自由に選択することができる特徴は高い極性をもつ生体分子などのセンサー材料など幅広い分野での応用が期待できる。

(2) エキシマー発光を示す有機固体発光材料は、長波長発光や大きなストークスシフトをもつことから高効率の有機発光デバイスなどに応用できる点で注目されている。多くの多環式芳香族は発光部位の近接によりエキシマー発光を示すが、アントラセンとその誘導体は光二量化反応が効率よく起こるため、エキシマー発光の観測例は極めて少ない。特に結晶状態では低温や高圧下に限定されており、常温常圧下においてはエキシマー発光についての発光特性の詳細な評価や分子配列についての考察はまだ十分に行われていない。

本研究では、発光部位の近接化が起こりやすい1,5-BAPAと鉍酸またはスルホン酸からなる塩を作成した(図2a)。1,5-BAPAは単体で結晶化すると、 $\pi$ -スタックによる強い相互作用の影響で発光がクエンチする。このような凝集による消光(Aggregation-induced quenching, AIQ)は有機発光分子で起こる場合が多くあるため、この現象を抑制することが課題となっている。そこで、鉍酸や置換基の異なるスルホン酸を用いれば、これらのサイズおよび形状によって発光部位の $\pi$ -スタックが制御できると考えた。また、発光部位間の配列を調整することができれば、蛍光性の誘起だけでなく発光色調の制御も期待できる。

1,5-BAPAと作成した塩(塩酸塩、メタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩)の合計5種類のサンプルに対して、それぞれ種々の有機溶媒を用いて再結晶を行った。その結果を図2bに示す。1,5-BAPA単体の場合は、可視光下で赤色を示し発光がクエンチした。同様の結果は塩酸塩でも見られた。可視光下で赤色を示すことから、基底状態での強い相互作用による発光クエンチであることが示唆される。その一方で、メタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩は蛍光性を示し、緑色から赤色の異なる色調変化が見られた。その極大発光波長はエタンスルホン酸塩の493 nmからベンゼンスルホン酸塩の620 nmまで、最大約127 nmのシフトをしていた。

このような発光クエンチと発光色調変化

について原因を明らかにするため、単結晶 X 線構造解析を行った。アントラセン部位の配列を比較すると、5つのうち4つの結晶構造中で  $\pi$  平面が重なりずれて積層した face-to-face slipped column 構造であり、残り1つは一般的なヘリングボーン構造よりも鋭角に配列された end-to-face herringbone 構造であった。これらの結果より、face-to-face slipped column の配列で 3.60 Å 以上に近接度を調整すると発光消光が抑えられ蛍光を示すことがわかった。また、 $\pi$ - $\pi$  相互作用の距離を離すことで蛍光量子効率の向上が見られたことから、固体蛍光量子効率の向上はアントラセンの近接度合によって予想することが可能であると考えられる。

蛍光性を示した結晶のうちベンゼンスルホン酸塩は DMSO を包接していた。そこでゲスト分子の脱離吸着による動的な発光挙動について検討した。その結果、ベンゼンスルホン酸塩結晶は DMSO の脱離吸着により、赤色から緑色の発光色調変換を示した。発光スペクトル測定から極大発光波長はゲストの脱離によって 620 nm から 508 nm まで大きくブルーシフトした。また、励起スペクトルにおいても変化が見られ、480 nm のショルダーが完全に消失した。これらの励起・蛍光スペクトルはエタンスルホン酸塩で見られた特徴と非常に類似している。これは DMSO 脱離後の発光がエキシマーに由来するものであることを示唆している(図 2c)。したがって、ベンゼンスルホン酸塩で見られた動的な発

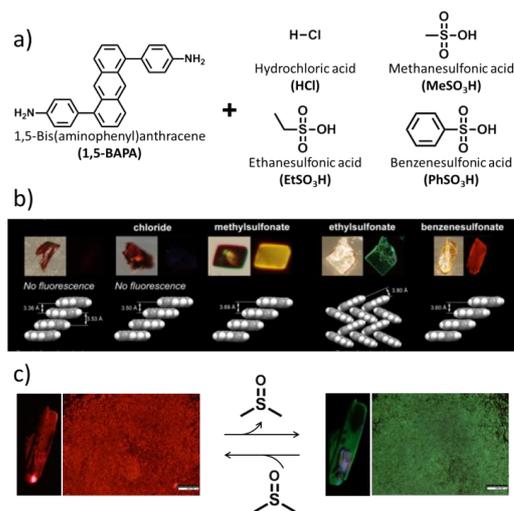


図 2. (a) 蛍光性アミン分子の硬酸塩. (b) 発色団の多様な配列とそれに依存した蛍光特性. (c) ゲスト分子の脱吸着による蛍光発光ダイナミクス.

光挙動は、ゲスト分子の吸着脱離によってアントラセン部位の近接度合が変化したことによる発光変換であると考えられる。

以上のように、単体では AIQ を示す有機発光分子について、塩形成により発光部位の近接度合を調整することで蛍光性の誘起と発光特性の制御を達成した。さらに、ゲスト分

子の脱離吸着に伴う刺激応答性も見られた。これらの結果より、電荷補助型水素結合を用いて分子配列を調整する手法が、目的の固体発光特性を得るための手段として有用であることを実証した。

(3) 高効率エキシマー発光の達成を目的とし、9,10-BAPA と鉍酸からなる鉍酸塩を作成して、電荷補助型水素結合を用いた分子配列の制御を行った(図 3a)。通常では発光部位の近接化が難しい 9,10-BAPA 間を、強い水素結合で引き寄せることでエキシマー発光に適した分子配列の構築が可能となると考え、3種類の鉍酸(硝酸、塩酸、リン酸)を用いて作成した鉍酸塩結晶の発光特性と結晶構造について考察を行った。

9,10-BAPA と鉍酸からなる鉍酸塩(硝酸塩、塩酸塩、リン酸塩)はメタノールを用いてそれぞれ再結晶を行った。得られた単結晶は、硝酸塩および塩酸塩が青色に発光し、リン酸塩は緑色に発光した。(図 3b) 固体蛍光スペクトル測定より、硝酸塩および塩酸塩は振動構造をもったモノマー発光に特徴的な蛍光スペクトルを示した。一方、リン酸塩は 500 nm 付近が増大したブロードなスペクトルを示した。リン酸塩の励起スペクトルは硝酸塩および塩酸塩と比べてわずかにブロードなスペクトルを示したが、長波長側へのシフトは見られなかった。これらの結果は、リン酸塩結晶では発光部位はモノマーとして励起された後、エキシマーを形成して発光したことを強く示唆している。

つぎに、リン酸塩結晶がエキシマー発光を示した原因を明らかにするために、単結晶 X 線構造解析を行い結晶構造の考察を行った(図 3c)。結晶中のアントラセン部位の配列に注目すると、どの結晶中においてもアミノフェニル基による立体障害により、積極的な  $\pi$ - $\pi$  相互作用は見られなかった。また、硝酸塩および塩酸塩の結晶中では、アントラセン部位は類似したヘリングボーン構造で配列していたが、リン酸結晶中では明らかに異なる配列を形成していた。また、リン酸結晶中の隣り合うアントラセン部位同士の角度は他と比べて最も小さく部分的に重なり合っており、一般的な  $\pi$ - $\pi$  相互作用の距離(3.4–3.5 Å)よりも離れていた。これまで、積極的な  $\pi$ - $\pi$  相互作用をとるアントラセン配列を形成した場合、光二量化反応が優先的に進行することが報告されてきた。しかし、本研究では部分的な  $\pi$  平面の重なりをもったアントラセン配列を形成することでエキシマー発光を示した。したがって、強い  $\pi$  スタック構造よりも  $\pi$  平面間がわずかに離れて傾いた配列(tilt-slide type)の方がエキシマー発光に適した分子配列であると言える。

以上の様に 9,10-BAPA は鉍酸と組み合わせることで発光部位の近接化によりエキシマ

一発光を示す分子配列の構築を達成し、このような分子設計と分子配列制御によるアプローチは固体発光特性の制御方法として有用であることを実証した。

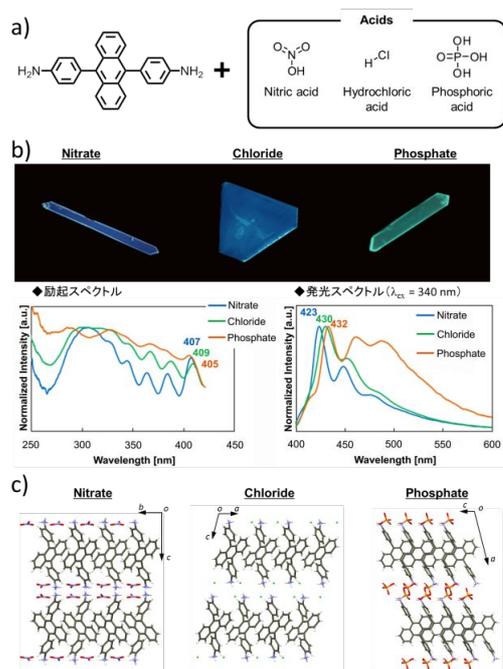


図 3. (a)蛍光性アミン分子と硬酸の組み合わせ。(b)硬酸に依存した蛍光発光性。(c)蛍光性分子の配列。

## 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 17 件)

- Ichiro Hisaki, Eri Hiraishi, Toshiyuki Sasaki, Hideo Orita, Seiji Tsuzuki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, "Crystal Structure of Quinine: Unignorable Affects of Vinyl and Methoxy Groups on Molecular Assemblies of Cinchona Alkaloids" *Chem. Asian J.* 査読有 **2012**, 7, 2607–2614. DOI: 10.1002/asia.201200566
- Atushi Yamamoto, Shinji Uehara, Tomoya Hamada, Mikiji Miyata, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, "Diamondoid Porous Organic Salts towards Applicable Strategy for Construction of Versatile Porous Structures" *Cryst. Growth Des.* 査読有 **2012**, 12, 4600–4606. DOI : 10.1021/cg300796u
- Toshiyuki Sasaki, Ichiro Hisaki, Seiji Tsuzuki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, "Halogen bond effect on bundling of hydrogen bonded 2-fold helical columns" *CrystEngComm* 査読有 **2012**, 14, 5749–5752. DOI: 10.1039/C2CE26081F
- Chien-Chih Chen, Tomoaki Hinoue, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Norimitsu Tohnai, "A

Tunable Photoluminescence System Consisting of Liquid-Crystalline trans-Alkoxy-Nitrostilbenes with n-Alkyl Chains" *Tetrahedron Lett.* 査読有 **2013**, 54, 1649–1653. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.01.013

Atsushi Yamamoto, Tetsuya Hasegawa, Tomoya Hamada, Tomofumi Hirukawa, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Norimitsu Tohnai, "Role-Allocated Combination of Two Types of Hydrogen Bonds towards Constructing a Breathing Diamondoid Porous Organic Salt" *Chem. Eur. J.* 査読有 **2013**, 19, 3006–3016. DOI: 10.1002/chem.201202959

Wen-Tzu Liu, Yute Kin, Kazunori Nakano, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, "Inclusion Crystals of 3a,7a,12a,24-tetrahydroxycholane with Haloaromatic Compounds: Pitches and Stability of Herringbone Assemblies in Channels" *Chem. Lett.* 査読有 **2013**, 42, 143–145. DOI: 10.1246/cl.2013.143

Atsushi Yamamoto, Tomoya Hamada, Mikiji Miyata, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, "Dynamically Deformable Cubic-like Hydrogen-Bonding Network in Water-responsive Diamondoid Porous Organic Salts" *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有 **2013**, 52, 1709–1712. DOI: 10.1002/anie.201208153

Atsushi Yamamoto, Tomofumi Hirukawa, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Norimitsu Tohnai, "Multifunctionalized Porosity in Zeolitic Diamondoid Porous Organic Salt: Selective Adsorption and Guest-responsive Fluorescent Properties" *Tetrahedron Lett.* 査読有 **2013**, 54, 1268–1273. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.12.086

Toshiyuki Sasaki, Ichiro Hisaki, Tetsuya Miyano, Hisako Sato, Kazuya Morimoto, Seiji Tsuzuki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, "Linkage Control between Molecular and Supramolecular Chirality in 21-Helical Hydrogen-Bonding Networks by Using Achiral Components" *Nature Communications* 査読有 **2013**, 4:1787 doi: 10.1038/ncomms2756.

Toshiyuki Sasaki, Yoko Ida, Akira Tanaka, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, "Chiral Crystallization by Non-parallel Face Contacts on the Basis of Three-Axially Asymmetric Twofold Helices" *CrystEngComm* 査読有 **2013**, 15, 8237–8240. DOI: 10.1039/c3ce41504j

Norimitsu Tohnai, Misa Sugino, Yusuke Araki, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, "A Facile and Versatile Approach to Efficient Enhancement of Solid-State Luminescence by Organic-Inorganic Hybrid Salts" *Dalton*

*Trans.* 査読有 **2013**, 42, 15922–15926.  
DOI: 10.1039/c3dt51422f

Misa Sugino, Yusuke Araki, Keisuke Hatanaka, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Norimitsu Tohnai, "Elucidation of Anthracene Arrangement for Excimer Emission under Ambient Conditions" *Cryst. Growth Des.* 査読有 **2013**, 13, 4986–4992.  
DOI: 10.1021/cg401166v

Chien-Chih Chen, Toshiyuki Sasaki, Atsushi Yamamoto, Jui-Hsiang Liu, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Norimitsu Tohnai, "Acidic proton modulation of a stilbene-based zwitterionic sulfonic acid in the solid state: mimicking a biological device" *Chem. Lett.* 査読有 **2014**, 43, 299–301. DOI: 10.1246/cl.130972

Toshiyuki Sasaki, Ichiro Hisaki, Tetsuharu Yuge, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, "Characterization of Supramolecular Hidden Chirality of Hydrogen-Bonded Networks by Advanced Graph Set Analysis" *Chem. Eur. J.* 査読有 **2014**, 20, 2478–2487. DOI: 10.1002/chem.201303770

Misa Sugino, Keisuke Hatanaka, Tetsuya Miyano, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Aya Sakon, Hidehiro Uekusa, Norimitsu Tohnai "Water Inclusion as a Trigger for Modulation of Anthracene Arrangement and Fluorescence Emission of Organic Salt" *Tetrahedron Lett.* 査読有 **2014**, 55, 732–736.  
DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.12.005

Misa Sugino, Keisuke Hatanaka, Yusuke Araki, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Norimitsu Tohnai, "Amphiphilic Inclusion Spaces for Various Guests and Regulation of Fluorescence Intensity of 1,8-Bis(4-aminophenyl)anthracene Crystals" *Chem. Eur. J.* 査読有 **2014**, 20, 3069–3076. DOI: 10.1002/chem.201304541

Toshiyuki Sasaki, Yoko Ida, Tetsuharu Yuge, Atsushi Yamamoto, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata "Chirality Generation in Supramolecular Clusters: Analogues of Octacoordinated Polyhedrons" *Cryst. Growth Des.* 査読有 **2015**, 15, 658–665.  
DOI: 10.1021/cg5013445

[学会発表](計 10 件)

杉野光彩、"Modulation of Emission Process and Molecular Arrangement in Crystal Composed of 9,10-Bisaminophenylanthracene and Mineral Acid" ICCOSS XXI, 2013 年 8 月 4-8 日、オックスフォード、イギリス  
陳建志、"Fluorescent Color Modulation of Organic Solids by Regulation of pi-Stacked Stilbene Arrangements" 第 62 回高分子年次大会、2013 年 5 月 29-31 日、京都  
浜田智也、"水素結合ネットワークを利

用した多孔質有機塩(POSS)の構築とそのゲスト依存的発光特性" 第 62 回高分子年次大会、2013 年 5 月 29-31 日、京都  
藤内謙光、"有機塩を用いた超分子のアプローチによる結晶構造制御と機能化" 第 17 回液晶化学研究会シンポジウム" 2013 年 6 月 13 日、筑波(招待講演)

藤内謙光、"Construction of Versatile Porous Structures: Diamondid Porous Organic Salts (d-POS)" Joint Congress of ACTA-2014 and CGOM11, 2014 年 6 月 17-20 日、奈良(招待講演)

藤内謙光、"Hierarchical Construction of Versatile Diamonded Porous Organic Salts (d-POS)" IUCr 2014 23<sup>rd</sup> Congress, 2014 年 8 月 5-12 日、モントリオール、カナダ(招待講演)

久木一朗、"Affirmative Polymorph Generation of Annulenes by Using CH/O interactions" IUCr 2014 23<sup>rd</sup> Congress, 2014 年 8 月 5-12 日、モントリオール、カナダ

久木一朗、"Affirmative Generation of Dehydrobenzoannulene Polymorphs" Joint Congress of ACTA-2014 and CGOM11, 2014 年 6 月 17-20 日、奈良

久木一朗、"Twofold Helical Assembly in Organic Crystal" Molecular Chirality Asia 2014, 2014 年 10 月 29-31 日、北京、中国(招待講演)

宮田幹二、"2 回らせんの束集合体におけるキラリティ発生; アキラル分子のキラル結晶化" 日本結晶学会年会、2014 年 11 月 1-3 日、東京

[図書](計 1 件)

久木一朗、藤内謙光、宮田幹二、ゲルの安定性と機能付与・次世代への応用開発、技術情報協会、2013、552。

[その他]

ホームページ等

[http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol\\_rec/](http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol_rec/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮田 幹二 (MIYATA MIKIJU)

大阪大学・産業科学研究所・招聘教授  
研究者番号：90029322

(2) 研究分担者

藤内 謙光 (TOHNAI NORIMITSU)

大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：30346184

(3) 連携研究者

久木 一朗 (HISAKI ICHIRO)

大阪大学・工学研究科・助教  
研究者番号：90419466