

令和 3 年 8 月 24 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05839

研究課題名(和文) 巨大環状共役系を用いる多機能性分子集積体の創出

研究課題名(英文) Creation of Multifunctional Molecular Assembly from Macrocyclic Conjugated Systems

研究代表者

伊與田 正彦 (Iyoda, Masahiko)

東京都立大学・理学研究科・客員教授

研究者番号：50115995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：巨大有機環状共役系が作る超分子ナノ集積体を用いて、分子レベルでのスイッチ・デバイス機能を発現させた。具体的には、種々の巨大環状共役系を合成して、巨大環状分子が作り出す超分子集積体のモルフォロジーをコントロールすることにより、熱・光・有機溶媒蒸気に応答するナノ集積体を創製して、分子レベルでのスイッチ・デバイス機能を発現させることに成功した。また、巨大環状分子のラジカル塩が会合したダイマーを構築し、このダイマーが3次元70芳香族性を示し、磁場の中で電磁誘導による環電流の誘起を示し、分子磁石としての性質を示すことも見出した。これらの結果は、従来から知られている研究とは異なる独創的なものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本申請研究では、巨大有機環状共役系が作る超分子ナノ構造を解明し、さらにそのスイッチ・デバイス機能ならびに磁場中での分子磁石としての挙動を明らかにした。これらの新規知見の学術的意義は非常に大きいと考えている。通常の有機環状共役系が作るナノ構造の研究は、構造化学的なアプローチが主であるが、本研究ではそのナノ構造の持つ機能の発現まで踏み込んだ研究を展開したので、幅広い分野の研究者の学術的好奇心を満たす内容であったと自負している。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in the construction of supramolecular nanoaggregates prepared from giant macrocyclic organic  $\pi$ -electron systems. We first synthesized various macrocyclic  $\pi$ -electron systems composed of thienylene-ethynylene and thienylene-vinylene units by using the McMurry coupling reaction. These macrocyclic  $\pi$ -electron systems exhibit polymorphism based on nanophase separation between a large inner domain and an outer area. As a result, macrocycles produced nanoaggregates bearing functional properties such as molecular switch and device with light, heat, and organic vapor drive. Furthermore, radical salts derived from macrocycles produced a large 3-dimensional  $\pi$ -dimer with aromatic 70  $\pi$ -electrons. This  $\pi$ -dimer showed a large ring-current effect in a magnetic field by virtue of electromagnetic induction.

研究分野：構造・物性有機化学

キーワード：巨大有機環状共役系 超分子ナノ集積体 ナノ構造 スイッチ・デバイス機能 モルフォロジー ダイマー 芳香族性 電磁誘導

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。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

特異な電子機能と光物性を有する有機  $\pi$  電子系は、導電材料、光電変換素子、電界発光材料、熱電素子、非線形光学材料、および電界効果トランジスタ材料など多彩な有機エレクトロニクス材料として利用できることから、次世代の材料サイエンスの主役となる物質群である。本申請者は、有機  $\pi$  電子系化合物のもつ構造の多様性に注目して、研究の初期の段階から遷移金属触媒を用いる新規  $\pi$  電子系の構築に取り組み、多数の特異な構造と物性を有する  $\pi$  共役分子を創製してきた。また、有機  $\pi$  電子系化合物は、超分子相互作用によって積層して容易に分子集合体を形成するので、分子および分子集合系の機能発現および制御を目的として、ナノメートルサイズの巨大環状有機  $\pi$  電子系を合成し、巨大分子の集積による一次元 (1D)、二次元 (2D) および三次元 (3D) ナノ構造の構築を行ってきた。

上記の研究成果から、申請者は研究の初期の段階で「巨大分子は容易に部分構造の自己集合に基づくナノ相分離を引き起こし、ナノ構造の形成に非常に都合の良い分子である」ことに気付いた。そこで、このようなコンセプトのもとに分子および分子集合体の新しい機能と物性の創出を計画した。

### 2. 研究の目的

「研究開始当初の背景」で記したように、申請者の研究を含めてナノ集積体に関する研究が急速に発展している。このようなナノ集積体は、大きな比表面積を持ち、さらに微粒子とは異なりその分子配列が制御されているので、既存の有機材料には無い優れた特徴を持つ。申請者は、有機  $\pi$  電子系材料およびその有機金属化合物とのハイブリッド材料を用いて、新しい超分子機能材料の開発を研究してきた。また、申請者は、ナノサイズの非常に大きな分子を合成して、その単分子としての機能および超分子集合体のナノ特性を研究してきた。本研究ではこれらの研究をさらに進めて、巨大有機環状共役系を使って新しいナノ集積体を構築し、ナノサイズ効果および超分子配列を使って新しいナノ物性を発現させると共に、ナノ集積体を材料サイエンスの鍵物質として利用する基礎を築くことを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 非常に大きな共役  $\pi$  電子系化合物の構築と新機能の探索に関しては、巨大環状分子が作り出す超分子集積体のモルフォロジーをコントロールして、巨大ラジカルカチオン  $\pi$  ダイマーを構築し、その X 線結晶構造解析によって非常に大きな 3 次元  $\pi$  共役系の性質を調べ

(2) ナノファイバーの構造制御と新機能の探索については、大環状オリゴチオフェン 6 量体を用いてベイクロミズムを示すと同時に、可逆な形状変化を示す系を作り出す。

### 4. 研究成果

(1) 剛直な骨格をもつ巨大環状共役分子は、そのアルキル置換との相互作用によって“誘導適合”型積層を示し、その結果、多彩なモルフォロジー変化と熱刺激応答性を示すことを見出した。この“誘導適合”型積層は、巨大環状分子が作り出す超分子集積体のモルフォロジーをコ

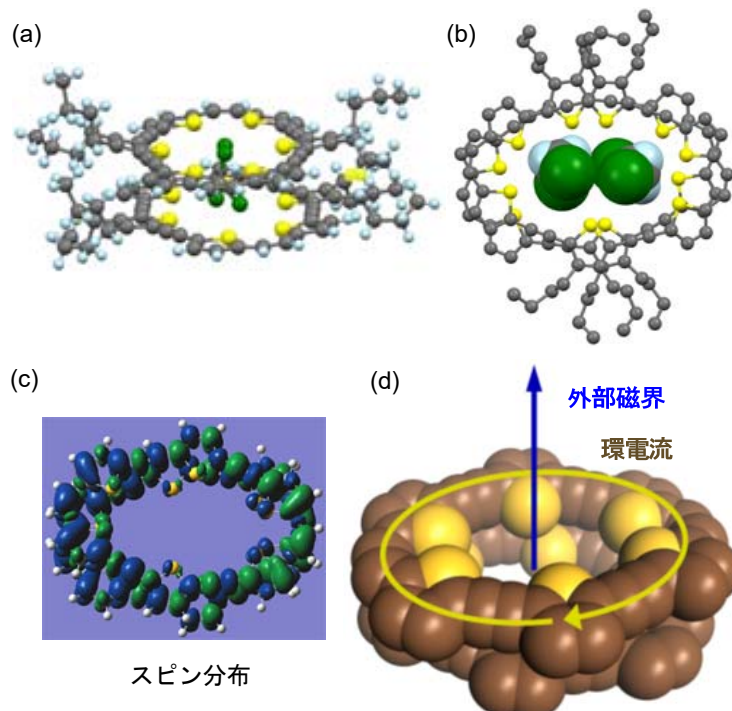


図 1. (a,b) 非常に大きな  $\pi$  ダイマー (b) 特異なスピン分布  
(d) 磁場中での電磁誘導

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

ントロールするのに好都合である。そこで、図1 a, b に示す巨大ラジカルカチオンを積層させた $\pi$ ダベるとことに成功した。また、固体 ESR スペクトルからはラジカル性がほぼ消失すること (図イマーを設計・構築し、その X 線結晶構造解析によって非常に大きな 3 次元  $\pi$  共役系の性質を調 1c)、および、固体 NMR スペクトルからこの  $\pi$  ダイマーが磁場中で大きな環電流効果を示すことを見出した (図 1d)。

(2) 巨大環状分子が作り出す超分子集積体のモルフォロジーをコントロールして、溶媒蒸気・熱・光に応答する分子レベルのスイッチを構築した。この研究の成果としては、まず巨大環状共役系がフラレンを内包した各種包接錯体を合成して、その動的機能の創製に取り組んだ(図 2 a)。また、第二の成果としては、大環状オリゴチオフェン 6 量体を用いてベイポクロミズムを示すと同時に、可逆な形状変化を示す超分子ファイバーを作り出した (図 2 b)。巨大環状分子から構築できる超分子ファイバーは、溶液中から簡単に調整でき、繰り返し使用できるという特徴を有する。さらに、この研究は、分子レベルでのアクチュエータの作成に応用可能でもある。

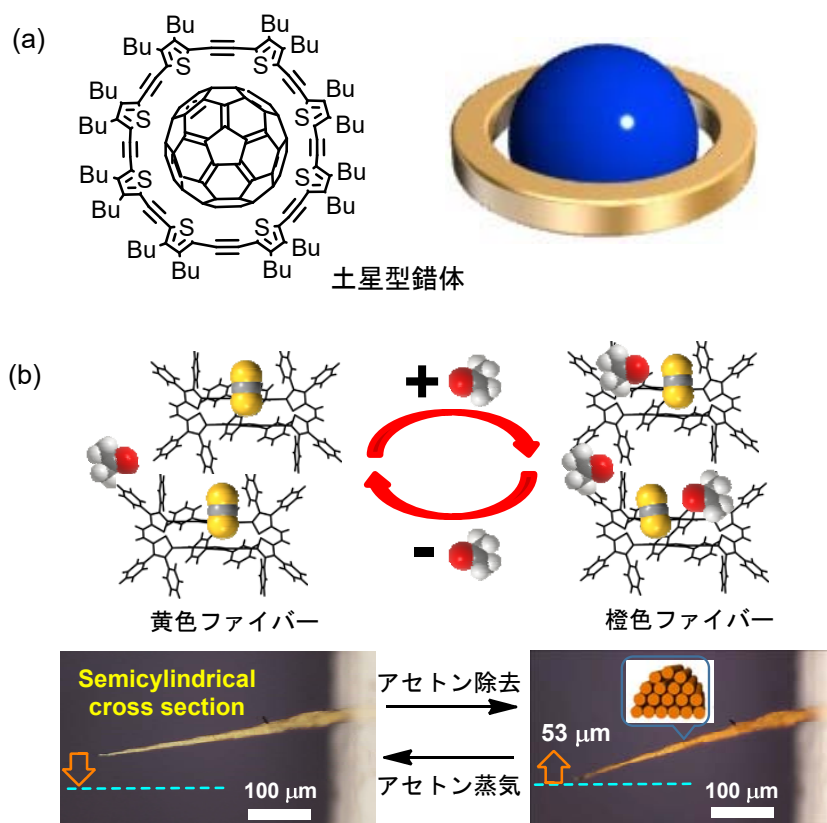


図2. (a) 土星型錯体 (b) アセトン蒸気を用いるベイポクロミズムとファイバーの可逆な形状変化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件／うち国際共著 6件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Shirahata, M. Takashika, K. Hirabayashi, M. Hasegawa, H. Otani, K. Yamamoto, Y. Ie, T. Shimizu, S. Aoyagi, M. Iyoda	4. 巻 86
2. 論文標題 Reduction of Ethynylenes to Vinylenes in Macrocyclic -Extended Thiophene Skeleton under McMurry Coupling Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 302-309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02080	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 M. Iyoda, M. Takashika, M. Hasegawa, H. Otani, S. Mizuno, K. Miwa, W. Kariya, T. Fujiwara, H. Shimizu, S. Aoyagi	4. 巻 142
2. 論文標題 Reversible Color and Shape Changes of Nanostructured Fibers of a Macrocyclic -Extended Thiophene Hexamer Promoted by Adsorption and Desorption of Organic Vapor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 13662-13666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c05340	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 M. Anzai, M. Iyoda, S. De Feyter, Y. Tobe, K. Tahara	4. 巻 56
2. 論文標題 Trapping a Pentagonal Molecule in a Self-Assembled Molecular Network: Alkoxyated Isosceles Triangular Molecule Does the Job	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Comm.	6. 最初と最後の頁 5401-5404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc01823f	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 T. Fujiwara, A. Muranaka, T. Nishinaga, S. Aoyagi, N. Kobayashi, M. Uchiyama, H. Otani, M. Iyoda	4. 巻 142
2. 論文標題 Preparation, Spectroscopic Characterization and Theoretical Study of a Three-Dimensional Conjugated 70 -Electron Thiophene 6-Mer Radical Cation -Dimer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 5933-5937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b13573	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 M. Hasegawa, M. Iyoda	4. 巻 93
2. 論文標題 Self-assembly of Radially -Extended Tetrathiafulvalene Tetramers for Visible and Near Infrared Electrochromic Nanofiber	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 154-162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190283	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 T. Fujiwara, M. Takashika, M. Hasegawa, Y. Ie, Y. Aso, S. Aoyagi, H. Otani, M. Iyoda	4. 巻 84
2. 論文標題 A small structural change in the substituents of macrocyclic oligothiophenes causes a key effect on their stacking and functional properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 694-703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201900062	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 M. Ishita, M. Ohkoshi, Y. Kuwatani, H. Otani, T. Nishinaga, M. Iyoda	4. 巻 99
2. 論文標題 Synthesis and Properties of a Tricyclic Hexaketone Monohydrate with Hexabutyl Side Chain	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1145-1153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(F)85	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 R. Watanabe, M. Hasegawa, M. Iyoda	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis and structure of bis(ethylenedioxy)-1,4,5,8-tetraselenanaphthalene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heteroatom Chem.	6. 最初と最後の頁 e21479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/hc.21479	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 M. Ishita, M. Ohkoshi, Y. Kuwatani, H. Otani, T. Nishinaga, M. Iyoda	4. 巻 98
2. 論文標題 Synthesis and Properties of a Tricyclic Hexaketone Monohydrate with Hexabutyl Side Chain	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(F)85	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 J. D. Cojal Gonzalez, M. Iyoda, J. P. Rabe	4. 巻 57
2. 論文標題 Reversible Photoisomerization of Monolayers of $\pi$ -Expanded Oligothiophene Macrocycles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 17038-17042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201809514	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 H. Shimizu, T. Haque, M. Takashika, H. Otani, M. Iyoda	4. 巻 97
2. 論文標題 Polymorphism of Macrocyclic Oligothiophene 8-mers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1313-1318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(T)92	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 H. Shimizu, K. H. Park, H. Otani, S. Aoyagi, T. Nishinaga, Y. Aso, D. Kim, M. Iyoda	4. 巻 24
2. 論文標題 A Saturn-like complex composed of macrocyclic oligothiophene and [60]fullerene: structure, stability, and photophysical properties in solution and the solid state	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 3793-3801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201705565	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 A. Shirai, H. Sano, Y. Nakamura, M. Takashika, H. Otani, M. Hasegawa, S. Kato, M. Iyoda	4. 巻 83
2. 論文標題 10-Mesityl-1,8-diphenylanthracene Dimer. Synthesis, Structure, and Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 3857-3863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b00200	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 I. Sako, N. Kishimoto, H. Otani, T. Nishiuchi, H Shimizu, M. Iyoda	4. 巻 90
2. 論文標題 Synthesis of Cyclic Oligomers of 4,4''-Diethynyl-4',5'-dioctyl-o-terphenyl Using Eglinton Coupling Reaction: Formation of Large Cyclic Oligomers as Major Products under Standard Conditions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1244-1250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.2017079	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 M. J. Rahman, H. Shimizu, M. Hasegawa, M. Iyoda	4. 巻 4
2. 論文標題 Pentadecaphenylenes: synthesis, self-assembly and complexation with fullerene C60	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Org. Chem. Frontiers	6. 最初と最後の頁 882-890
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7Q000258K	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 J. D. Cojal González, M. Iyoda, J. P. Rabe	4. 巻 8
2. 論文標題 Templated bilayer self-assembly of fully conjugated pi-expanded macrocyclic oligothiophenes complexed with fullerenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Commun.	6. 最初と最後の頁 14717
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/ncomms14717	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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Toshihiro Fujiwara, Hiroyuki Otani, Masahiko Iyoda
2. 発表標題 The Effect of Alkyl Substituents on the Structure and Functional Properties of Macrocyclic Oligothiophene 6-mers
3. 学会等名 ISNA-18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Saori Mizuno, Masataka Takashika, Hiroyuki Otani, Shinobu Aoyagi, Masahiko Iyoda
2. 発表標題 Vapochromism and Vapor-Induced Shape Changes of Macrocyclic -Extended Thiophene Oligomers
3. 学会等名 ISNA-18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keigo Shirahata, Masataka Takashika, Hiroyuki Otani, Masahiko Iyoda
2. 発表標題 Synthesis of Macrocyclic Oligothiophene 6-Mer by McMurry Coupling Accompanied by Reduction of Acetylene Bond
3. 学会等名 ISNA-18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原稔大、村中厚哉、西長亨、青柳忍、大谷裕之、小林長夫、伊與田正彦
2. 発表標題 大環状 拡張チオフェン6量体の酸化種の示す特異な光学および電子物性
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 Jose D. Cojal Gonzalez, Masahiko Iyoda, Jürgen P. Rabe
2. 発表標題 Self-assembly of $\pi$ -expanded oligothiophene macrocycles into functional supramolecular monolayers
3. 学会等名 Fpi-14 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高鹿聖崇、青柳忍、大谷裕之、伊與田正彦
2. 発表標題 フェニル置換大環状オリゴチオフェン6量体ファイバーの溶媒蒸気による多彩な形状変化
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤原稔大、高鹿聖崇、家裕隆、安蘇芳雄、大谷裕之、伊與田正彦
2. 発表標題 アルキル置換大環状オリゴチオフェン6量体の物性の大きな置換基依存性
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshihiro Fujiwara, Hiroyuki Otani, Masahiko Iyoda
2. 発表標題 Macrocyclic Oligothiophene 6-Mer with Alkyl Substituents; A Large $\pi$ -Conjugated System with Supramolecular Properties
3. 学会等名 ISOCS-28 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高鹿聖崇、苅谷和佳奈、清水秀幸、長谷川真土、青柳忍、大谷裕之、伊與田正彦
2. 発表標題 大環状オリゴチオフェン6量体の固体構造、ベイボクロミズム、および可逆な形状変化
3. 学会等名 第44回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高鹿聖崇、苅谷和佳奈、大谷裕之、長谷川真土、伊與田正彦
2. 発表標題 フェニル置換大環状オリゴチオフェン6量体の示す特異なモルフォロジーと機能
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

伊與田研究室 <a href="http://www.comp.tmu.ac.jp/iyoda/">http://www.comp.tmu.ac.jp/iyoda/</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
研究分担者	大谷 裕之  (OTANI Hiroyuki)  (30213763)	横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授   (12701)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	長谷川 真士  (HASEGAWA Masashi)		

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