

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06028

研究課題名(和文)分子集合体ナノコイルの創成と物性評価

研究課題名(英文)physical properties and preparation of molecular nanocoils

研究代表者

帯刀 陽子(tatewaki, yoko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：30435763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、集合状態で高導電性を発現する分子性導体を用い、分子性電磁ナノコイルの開発を行なった。更に、得られたナノコイルの電磁物性を解明し、構造と物性の相関を明らかにすることで新規機能性材料の開拓を目指した。申請者がこれまでに研究してきた高導電性分子の設計および基板界面制御法を発展させることで、自己活性化分子性電磁ナノコイルの創成に挑戦した。

- 1.新規有機導電性分子の合成と分子性電磁ナノコイルの構築
- 2.分子性電磁ナノコイルの電磁物性評価

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに分子性1次元組織体は多数報告されているが、その殆どの物性は伝導特性であった。しかし、本研究で得られる分子性電磁ナノコイルは、電気特性と磁気特性が連動するナノ構造であり、構造と物性の相関解明が可能であることから創造的な研究であると言える。また、本研究で得られるナノコイルは導電性を有しているため、電磁コイルとして機能することが予想されるが、有機物からなるコイル由来の誘導起電力応答を確認している報告例は国内外において皆無である。そのため、本研究が達成された暁には、分子エレクトロニクス分野をリードする独創的な研究に成り得る。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prepared a molecular nanocoils and measured the electromagnetic properties. The nanocoils showed the conductivity at room temperature after mixing acceptors to form the aggregated state. Furthermore, we aimed to develop new functional materials by clarifying the electromagnetic properties of the obtained nanocoils. The applicant has challenged the creation of self-activated molecular nanocoils by developing the highly conductive molecule design and substrate interface control method.

1. Synthesis of new organic conductors and preparation of molecular electromagnetic nanocoils
2. Electromagnetic properties of molecular electromagnetic nanocoils

研究分野：物性化学

キーワード：ナノコイル 分子集合体 電荷移動錯体 電磁特性 電気物性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

申請者がこれまでに行ってきた、分子設計・有機合成を基盤とした配向性を有する導電性ナノワイヤの研究は一定の成果をあげている。しかし、これまでの研究で得られたナノワイヤは基板構造が配向性の発現に大きく影響するため、マイカ基板を用いることが必須であり、更にはその電気伝導度は半導体程度であることなどの問題点を有していた。そこで、本研究では様々な導電性分子の両端の相互作用を制御することで 1 次元構造を形成する分子を新規合成し、自己組織能を利用することで直線状や螺旋状のナノコイル構造の作製を目指すこととした。

これまでに、化学修飾した TTF 誘導体を用いてナノワイヤを作製し、その成長・配向性を制御することに成功している。この分子性ナノワイヤは、累積法、圧力等の外的要因を制御することで容易に形状をコントロールすることが可能であり、形状変化に伴う多様な物性も観測された。申請者は分子集合体を形成する種々 TTF 誘導体を合成しており、分子性導体における合成法はほとんど網羅していることから、今後も多機能性有機導体の合成は問題なく進めることができる。加えて、申請者はこの分子集合体ナノワイヤに半導体微粒子や金微粒子等を複合化し、ナノスケールでの表面構造と電子状態を制御しつつ、ハイブリッド構造の作製を達成した。更に、ナノワイヤと複合化する金微粒子の濃度、サイズを変化させることで、電気物性が合理的に制御可能である事を明らかにした。これらハイブリッド構造の電気特性は 2 つの温度領域に分けることが可能であり、高温領域においては伝導電子のホッピング特性、低温領域においてはトンネリング特性で説明することが可能であった。以上のことから、本申請で作製する分子性電磁ナノコイルについても、合成、組織体作製、電磁物性評価と問題なく遂行できる。電磁コイルの電磁物性評価については、測定法について模索する必要があるが、これまでの実績からバルク状態の評価結果を基にナノ物性評価へと展開することで、十分に達成可能であると考えた。

ナノワイヤは、分子エレクトロニクス実現のための基本的なパーツとしてその開発に大きな関心が寄せられ、デバイス応用に向けての研究が国内外で活発に行われている。その代表例として、カーボンナノチューブからなるコンピュータや半導体ナノワイヤからなる電気回路等が挙げられ、様々なデバイスプロトタイプが試作されるに至っている。一方、伝導性の観点から、分子性導体は半導体から金属に至る多彩な伝導物性を示すことが知られており、このような特異な物性を生かしつつ、エレクトロニクス等への応用を可能にするために、分子性導体のナノワイヤやナノコイルなどへの材料化が強く望まれている。しかし、このような 1 次元組織体が示す物性については伝導物性に留まっている。また、超分子化学分野において、光学活性部位を導入することで分子間相互作用内に生じる捻じれを利用して、螺旋状構造体へと組織化することは既に知られている。特に、螺旋構造の光物性や分子認識能に関する研究は多数の報告されているのに対し、「電磁物性と螺旋構造」の相関については国内外において研究例が皆無である。これは、微小な構造変化に由来する物性を解明する手段や、精密な自己組織化制御が可能な導電性材料の分子設計が提案されていないためと考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、集合状態で高導電性を発現する分子性導体を用い、分子性電磁ナノコイルの開発を行う。更に、得られたナノコイルの電磁物性を解明し、構造と物性の相関を明らかにすることで新規機能性材料の開拓を目指した。申請者がこれまでに研究してきた高導電性分子の設計および基板界面制御法を進展させることで、自己活性化分子性電磁ナノコイルの創成に挑戦する。

### 3. 研究の方法

#### (1)新規有機導電性分子の合成と分子性電磁ナノコイルの構築

様々な有機導電性分子の両末端に、キラル分子と水素結合部位を付与することで新規分子性導体を合成する。得られた誘導体を 1 次元組織体へと自己組織化させ、更に螺旋構造へと変化させることで分子性電磁ナノコイルを作製する。

#### (2)分子性電磁ナノコイルの電磁物性評価

(1)で作製したナノコイルのバルク状態での電気伝導度を測定した後、導電性 AFM を用いてナノコイル 1 本の電気物性を評価する。更に、交流磁場印加下でナノコイルの誘導起電力を測定し、あわせて電磁波照射下で誘導電流由来のジュール熱を測定することにより電磁ナノコイルとしての応答を精査する。

### 4. 研究成果

#### (1)新規有機導電性分子の合成と分子性電磁ナノコイルの構築

分子性導体に、光学活性部位と水素結合部位を導入することで、非対称な側鎖を付与した新規誘導体を合成した。中心部に TTF 分子を導入し、分子の両端に異なる相互作用を有する部位を導入することでナノコイル構造を作製した (図 1)。この分子設計における重要なポイントは、「分子の内側と外側の結合力を変化させることで螺旋構造を自在に作製する」、「幅が 1 分子のみの配列で形成する単分子ナノコイル構造が作製できる」点である。更に、アクセプターと組み合わせることで、導電性を有する分子性電磁ナノコイルを得た。また、コイル構造を作製するために分子配列にねじれを生じさせるため、嵩高いキラル分子であるフェニルエチル基を側鎖末端部分に導入した。水素結合部位であるウレタンは、導電性部位が  $\pi$  スタックすることで形成する 1

次元カラム構造を固定化するために導入した。このような分子性電磁ナノコイルは、作製時の温度、溶媒、乾燥時間等の外的要因を制御することで、コイル直径、巻き数、ピッチ、配向性を容易にコントロールすることが可能であった。構造についてAFM観察を行ったところ、ナノコイル幅は $0.84\mu\text{m}$ であった。分子集合体は組織体形成が分子間力に寄るものであり、温度や湿度等の外的要因が大きく組織体形成に大きな影響を与えることから、全ての構造体が同一サイズを有することは難しいが、典型的なナノコイルの画像から求めた直径が約 $1\mu\text{m}$ であることが分かった。SEM像からは、コイル長 $617\mu\text{m}$ であり、巻き数は $30 \times 10^3$ 巻きであった。ナノコイルは密閉容器内で24時間乾燥させた場合に得られた(図2)。乾燥時間を密閉系で24時間乾燥させた場合、ナノコイルがランダムに成長し配向性は発現しなかったが、乾燥時間を30分と短くし、大気中に基板を静置させた場合に、基板の結晶構造を反映したような配向性を有するナノコイルが得られた。

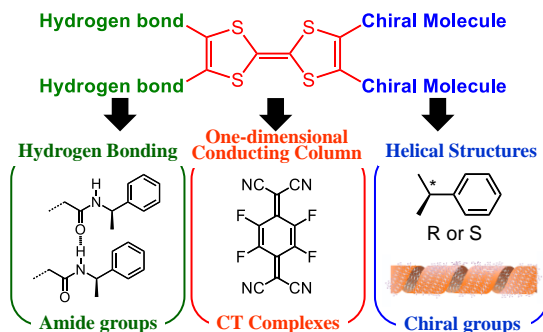


図1 新規有機導電性分子の分子設計

## (2) 分子性電磁ナノコイルの電気・磁気物性評価

具体的なナノシステムの実作製を視野に入れた時、分子性電磁ナノコイル1本の電気物性を明らかにする必要がある。はじめに、(1)で作製した分子性電磁ナノコイルのバルク状態での電気伝導度を測定した。この時の電気伝導度は $10^{-2}\text{S/cm}$ 程度であった。ナノコイルの電気物性については、導電性AFMを用いた測定も計画していたが、ナノコイルが密に配置しており、1本を取り出すことが困難であったため、バルクでの評価に留まった。次に、交流磁場印加下において、オシロスコープを用いて分子性電磁ナノコイルの誘導起電力を明らかにすることとした。

0.42Tの磁石を用い交流磁場を発生させ測定したところ、電磁特性由来のシグナルを得ることはできたが、十分な解析まで到達しなかったため、材料のみの信号かどうかを今後判断していく予定である。この結果を踏まえ、電磁波照射下で誘導電流由来によるジュール熱を測定し、電磁コイルとしての応答をさらに精査する予定となっている。作製したナノコイルの直径、巻き数、ピッチ、配向性を変化させた場合の誘導起電力についても調査を進める。

これら1次元組織体が示す機能について、多くの興味は伝導物性に留まっていた。一方、構造有機の分野において、光学活性部位を導入することにより分子間相互作用内にねじれが生じ、螺旋構造へと組織化することは既に知られている。「光物性と螺旋構造」と「分子認識と螺旋構造」については多くの研究がなされているのに対し、「電磁物性と螺旋構造」の相関については国内外において研究例が皆無である。これは、精密な自己組織化制御が可能な導電性材料の分子デザインが提案されていないためと考えられる。本研究で得られた分子性電磁ナノコイルは、電気特性と磁気特性が連動するナノ構造であり、構造と物性の相関解明が可能となれば創造的な研究であると言える。そのため、本研究が達成された暁には、分子エレクトロニクス分野をリードする独創的な研究に成り得る。

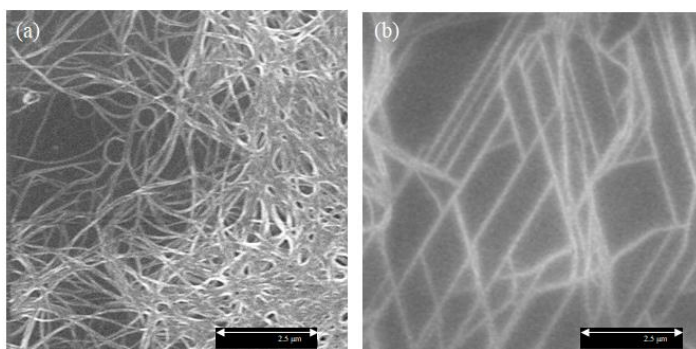


図2 ナノコイルのSEM像。(a)配向性が無くランダムに成長している場合、(b)配向性を有する場合。測定範囲は $2.5 \times 2.5\mu\text{m}^2$ である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Katsuya Ichihashi, Daisuke Konno, Takuya Date, Takumi Nishimura, Kseniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue, Toshimi Nakaya, Kazuhiro Toyoda, Yoko Tatewaki, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Sadafumi Nishihara,	4. 巻 30
2. 論文標題 Optimizing Lithium Ion Conduction through Crown Ether-Based Cylindrical Channels in [Ni(dmit) <sub>2</sub> ]-Salts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Mater	6. 最初と最後の頁 7130-7137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.8b03027	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

1. 著者名 Sasamura, K ; Mizuguchi, K ; Tatewaki, Y ; Okada, S	4. 巻 50
2. 論文標題 Solid-state polymerization of 1,4-bis(hexatriynyl)benzene derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 POLYMER JOURNAL	6. 最初と最後の頁 1159-1167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0107-x	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 K, Kikuchi, Y. Tatewaki, *S. Okada	4. 巻 90(3),
2. 論文標題 Self-Assembly and Solid-State Polymerization of Butadiyne Derivatives with Amide and Trialkoxyphenyl Groups	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.,	6. 最初と最後の頁 298-305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1246/bcsj.20160347">https://doi.org/10.1246/bcsj.20160347</a>	査読の有無 無
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 K, Kikuchi, Y. Tatewaki, *S. Okada	4. 巻 90(4),
2. 論文標題 "Synthesis and Solid-State Polymerization of a Macrocyclic Compound with Two Butadiyne Units"	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 387-394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) :http://doi.org/10.1246/bcsj.20160418	査読の有無 無
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 Shota Nakamura, Tsubasa Takei, Sadafumi Nishihara, Shuji Okada, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura and Yoko Tatewaki	4. 巻 59
2. 論文標題 One-dimensional molecular nano-branched structures of tetrathiafulvalene derivative with crown ether	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDA10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab5914">https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab5914</a>	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 Yoko Tatewaki, Hiroki Iwata, Satoshi Noguchi, Sadafumi Nishihara, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura	4. 巻 119
2. 論文標題 Structures and Physical Properties of Self-Assembled Helical Nanostructures Composed of Charge Transfer Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE Technical Report	6. 最初と最後の頁 13-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Taku Kato, Sadafumi Nishihara, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Yoko Tatewaki	4. 巻 119
2. 論文標題 Single Crystal Structures and Physical Properties of Porphyrin Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE Technical Report	6. 最初と最後の頁 21-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Yuto Kimura, Sadafumi Nishihara, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Yoko Tatewaki	4. 巻 119
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Disk-like Threefold Symmetrical Tetrathiafulvalene Derivative	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE Technical Report	6. 最初と最後の頁 25-28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Kazuki Saito ,Shuji Okada, Yoko Tatewaki	4. 巻 119
2. 論文標題 Synthesis and Solid state polymerization of diacetylene derivatives with 1,4-benzoquinone	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE Technical Report	6. 最初と最後の頁 29-32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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22件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 竹井翼、西原禎文、帯刀陽子
2. 発表標題 TTF誘導体を用いた1次元組織体の作製
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩田浩輝、竹井翼、西原禎文、帯刀陽子
2. 発表標題 金属配位能を有する分子を骨格としたカプセル状分子の作製と物性評価
3. 学会等名 繊維学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤拓、只井桃、西原禎文、帯刀陽子
2. 発表標題 光、電気応答性材料を目指した様々なかご状分子の合成と物性評価
3. 学会等名 繊維学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩田 浩輝、岩本 健太郎、西原 禎文、帯刀 陽子
2. 発表標題 電荷移動錯体からなる分子集合体ナノコイルの創成と電気特性
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩本 健太郎、西原 禎文、帯刀陽子
2. 発表標題 スキャホールドに用いる分子性ナノコイルの物性評価
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Takei, S. Nishihara, Y. Tatewaki,
2. 発表標題 Electronic Properties of Molecular Nanowires Composed of Organic Conductors
3. 学会等名 The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers,
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩本健太郎*, 帯刀陽子
2. 発表標題 ナノファイバーを利用したスキャホールド材料の創成
3. 学会等名 ナノファイバー学会第8回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tsubasa Takei
2. 発表標題 self Assemble Structures Composed of Nonplanar $\pi$ -conjugated Derivatives
3. 学会等名 JSPS CtC/Leverhulme Trust 6th Joint Workshop, Montreal 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoko Tatewaki
2. 発表標題 Molecular Nanocoils of Conducting Molecules with Chiral Units
3. 学会等名 JSPS CtC/Leverhulme Trust 6th Joint Workshop, Montreal 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 帯刀陽子
2. 発表標題 有機導電性分子を用いたナノコイル構造の作製とその特性
3. 学会等名 表面真空学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村雄登, 西原禎文, 帯刀陽子
2. 発表標題 三回対称性を有する tetrathiafulvalene 誘導体の合成
3. 学会等名 繊維学会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 野口 聡士, 西原 禎文, 帯刀 陽子
2. 発表標題 Tetrathiafulvalene にキラル分子を付与した誘導体の合成と 分子集合体作成
3. 学会等名 繊維学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoko Tatewaki
2. 発表標題 Electronic Properties of Molecular Nanocoils Composed of TTF Derivatives with Chiral Units and F4TCNQ Complexes
3. 学会等名 M and be 10 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Noguchi, Yoko Tatewaki
2. 発表標題 Preparation of Molecular Nanocoils Composed of Charge Transfer Complexes キラル部位を有する有機導電体を用いた 1次元集合体の作製と評価 (4/
3. 学会等名 M and be 10 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩田 浩輝, 西原 禎文, 芥川 智之, 中村 貴義, 帯刀 陽子
2. 発表標題 キラル部位を有する有機導電体を用いた 1次元集合体の作製と評価
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野口 聡士1、西原 禎文2、芥川 智行3、中村 貴義4、帯刀 陽子
2. 発表標題 有機導体からなるナノコイルの作製
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 帯刀陽子・岩田浩輝・野口聡士・西原禎文・芥川智行・中村貴義
2. 発表標題 分子性導体からなる螺旋分子ナノ集合体の構造と物性
3. 学会等名 電子情報通信学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤 拓 西原禎文・芥川智行・中村貴義
2. 発表標題 ポルフィリン誘導体の単結晶構造解析と物性評価
3. 学会等名 電子情報通信学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村雄登 西原禎文・芥川智行・中村貴義
2. 発表標題 三回対称ディスク状分子であるtetrathiafulvalene誘導体の合成と評価
3. 学会等名 電子情報通信学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齊藤和樹・岡田修司・帯刀陽子
2. 発表標題 1,4-benzoquinoneを直結したジアセチレン誘導体の合成と固相重合
3. 学会等名 電子情報通信学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 帯刀 陽子1、岩田 浩輝1、菅野由佳1、西原 禎文2、芥川智行3、中村貴義
2. 発表標題 導電性有機材料を用いた螺旋状高次集合体の構造と電磁特性評価
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 帯刀 陽子1、岩田 浩輝1、菅野由佳1、西原 禎文2、芥川智行3、中村貴義4
2. 発表標題 電荷移動錯体を利用した螺旋状分子集合体の作製とその電磁気特性
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 帯刀陽子 西原禎文 岡田修司	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 4
3. 書名 ナノファイバー	

1. 著者名 帯刀陽子 西原禎文 岡田修司	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学工業社	5. 総ページ数 5
3. 書名 ケミカルエンジニアリング	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電磁材料、並びに、それを含むシールド材、導電シート及び給電部材	発明者 帯刀 陽子 西原 禎 文	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、P190016180	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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	西原 禎文  (Nishihara Sadafumi)  (00405341)	広島大学・理学研究科・教授    (15401)	