

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2014

課題番号：22245024

研究課題名(和文)有機超分子ナノ集積体の構造制御と複合機能の創出

研究課題名(英文)Development of novel construction and multifunctional properties of organic supramolecular nanoassembly

研究代表者

伊與田 正彦(Iyoda, Masahiko)

首都大学東京・公私立大学の部局等・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) 33,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、未開拓の研究領域である有機電子系に基づく新しいナノ集積体の構築・ナノサイズ効果・ナノ物性の発現を調べ、さらに、ナノ集積体をマテリアルサイエンスの鍵物質として利用することを目的として研究を進めた。具体的には、大きな共役電子系化合物を用いる共役ナノドット、ナノファイバーなどのソフト構造体の構築とそれらのハード材料への接合の制御、電導性-光物性という複合機能を持ったナノ集積体の構築、および、ナノ集積体のモルフォロジーを制御することによる分子スイッチ系の構築である。これらの3つの課題に関しては、それぞれの研究の基礎となる分子を構築し、さらにそれらの機能材料としての物性評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have developed a new concept for the construction of organic supramolecular nanoassembly and prepared key organic pi-electron systems for the studies on their multifunctional properties. We have successfully synthesized a series of giant conjugated macrocycles and constructed their self-assembled nanostructures. The most remarkable properties were obtained from pi-expanded macrocyclic oligothiophene 6-mer and 8-mer. The 6-mer showed a thermally reversible polymorphism, which was applied to either fluorescence switching or switching of field effect transistor (FET) activity and electrical conductivity. The 8-mer formed a Saturn-like complex with C60 in the solid state, and this complex exhibited repeatable and stable instantaneous response of photocurrent.

研究分野：化学

キーワード：超分子 有機電子系 巨大環状分子 ナノ集積体 モルフォロジー ナノファイバー 複合機能 分子スイッチ

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノスケールの構造体に関する研究が急速に発展している。このようなナノ構造体は、通常の結晶と比べて非常に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、これまでに知られている有機材料には無い優れた特徴を持つ。さらに、ナノスケールの構造体は、量子効果により制御されているので効率よく機能が発現でき、省エネルギー効果も大きい。本研究を開始する段階では、ボトムアップ手法によるナノ構造体の形成の重要性が叫ばれていたが、その研究は進んでいなかったため、本研究はナノスケールの構造体の研究に大きく寄与したものと考えている。

2. 研究の目的

申請者らは、有機共役π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、これまでに新しい超分子機能材料の開発を行ってきた。また、申請者らは、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会合のナノ材料としての特性を研究してきた。本研究は、申請者らがこれまでに研究してきた有機π電子系を使って新しいナノ集積体を合成し、その大きな比表面積と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、ナノ集積体をマテリアル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ている。

3. 研究の方法

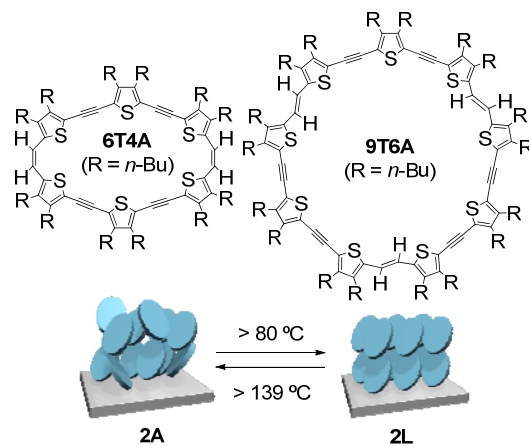
本研究は、大きな共役π電子系化合物および巨大環状共役化合物を用いる共役ナノロッド、ナノファイバーなどのソフト構造体の構築とそれらのハード材料への接合の制御である。申請者らの共役π電子系は、イオウなどの多数のヘテロ原子を含み、金属との接合制御がしやすく、また酸化還元特性も示すので、中性およびカチオンラジカル状態といった多次元での機能性を示す。そこで、これらのヘテロπ電子系を用いて絶縁被膜で被われた“分子導線”や“量子細線”の構築、および導電性—光物性という複合機能を持ったナノ構造体の構築を行い、そのナノ物性の有機化学的制御を検討した。また、非常に大きな共役分子リングは、量子効果によって低温で永久電流の誘起を示すことが理論的に予測されているので、その実験的な検証も検討する予定である。

4. 研究成果

(1) 多機能性π拡張大環状オリゴチオフェン6量体 6T4A・9量体 9T6A の創製と機能

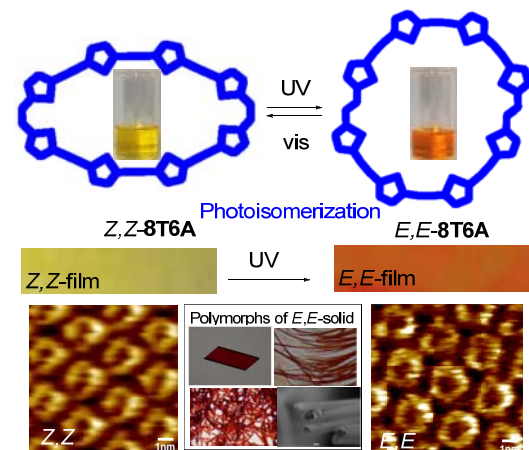
大環状オリゴチオフェン 6T4A と 9T6A を酸化すると、6T4A からは Hückel 則を満たす安定な 34π カチオンが生成したが、9T6A からは Hückel 則が成立しないピラジカル型 52π ジ(ラジカルカチオン) が生成した。このよ

うなジ(ラジカルカチオン)には、大きな二光子吸収特性、電導性、および磁性が期待できるので、それらを調べた。また、比較的小さな空孔を持つ 6T4A がポリモルフィズムを示し、分子スイッチとして使用できることを見出した。アモルファス状態 2A は低い電導性と高い蛍光発光を示すが、ラメラ構造 2L では、高い電導性、大きな FET 特性、低い蛍光特性と蛍光の長波長シフトを示した。これらの変換は熱的に可逆であり、優れた ON/OFF 特性を持つ。



(2) 多機能性π拡張大環状オリゴチオフェン8量体 8T6A の創製と機能

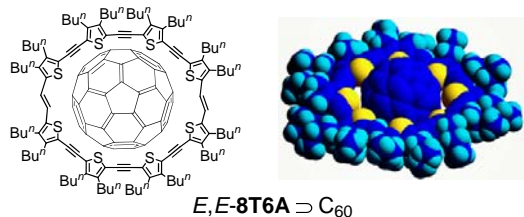
8T6A の二種類の異性体はフォトクロミズムを示すが、この可逆性を STM によって観察できることを明らかにした。また、E,E-8T6A はその環構造を反映して自己集積化しやすく、単結晶・チューブ・ファイバー等のモルフォロジーの異なる構造体を作るが、Z,Z-8T6A はアモルファス固体のみを与え、さらに、このアモルファス固体がフォトクロミズムを示すことを明らかにした。



(3) 土星型大環状オリゴチオフェン・C₆₀ 錯体の創製とその光電変換特性

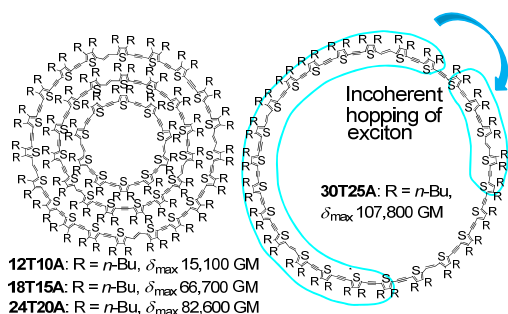
E,E-8T6A はその環内にフラレーンを取り込んで土星型錯体を形成する。有機π電子系がフラレーン錯体を形成する場合は、通常、そのπ平面で内包した錯体を形成するが、今回の錯体は、チオフェンのイオウ原子でフラレーンを取り込んだ構造をとっている点が

特徴的である。そこで、*E,E*-**8T6A** · C₆₀ 錯体の機能を調べたところ、単結晶、微細キューブ構造、ナノロッドなどの異なるモルフォロジーの全てが光電変換特性および FET 特性を示すことを明らかにした。



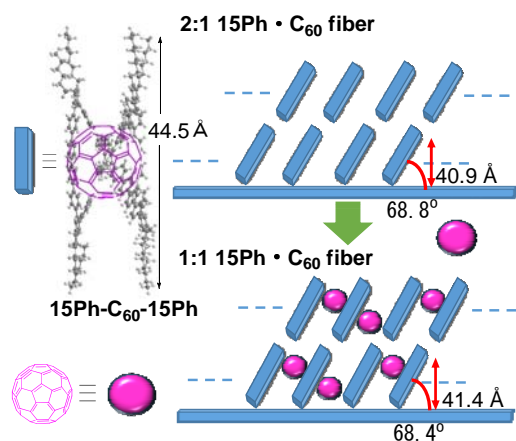
(4) 巨大環状オリゴチオフェンの創製と機能

ナノスケールの巨大環状オリゴチオフェンの機能を系統的に調べたところ、**12T10A**、**18T15A**、**24T20T**、**30T25A** の順に大きな二光子吸収を示し、**30T25A** では 10 万 GM 以上の値を示した。また、**18T15A** と **30T25A** の光励起とその励起状態の挙動を比べることによって、**30T25A** が天然の光捕集系に類似していることを明らかにした。



(5) 大環状オリゴフェニレン・フラーレン錯体の創製とその超分子挙動

大環状ペンタデカフェニレンは、溶液中で 1 対 1 C₆₀ 包接錯体を生成するが、固体中では 2 対 1 サンドイッチ型 C₆₀ 錯体を形成した。この 2 対 1 錯体の特徴としては、低濃度でトルエンをゲル化し、また、ゲル中のラメラ型ナノ構造体の間に C₆₀ がインターカレーションして、最終的に 1 対 1 C₆₀ 錯体を作ることである。このような 2 段階での C₆₀ の取り込みとナノ構造体の形成はこれまでに知られていない。



以上、5 年間の研究を通して、申請書に記

載した研究計画のほとんどを実現すると共に、大環状分子の C₆₀ 錯体に代表されるように、特異な土星型構造およびサンドイッチ錯体への C₆₀ のインターカレーションという予想を超えた発見と興味深い知見を得ることができた。

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 46 件)

主要原著論文

- (1) H. Shimizu, J. D. Cojal González, M. Hasegawa, T. Nishinaga, T. Haque, M. Takase, H. Otani, J. P. Rabe, M. Iyoda, Synthesis, Structures, and Photophysical Properties of π -Expanded Oligothiophene 8-Mers and Their Saturn-like C₆₀ Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3877-3885. (査読有)
- (2) J. Yang, S. Ham, T.-W. Kim, K. H. Park, K. Nakao, H. Shimizu, M. Iyoda, D. Kim, Inhomogeneity in the Excited-State Torsional Disorder of a Conjugated Macrocyclic, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *119*, 4116-4126. (査読有)
- (3) P. Kim, K. H. Park, W. Kim, T. Tamachi, M. Iyoda, D. Kim, Relationship between Dynamic Planarization Processes and Exciton Delocalization in Cyclic Oligothiophenes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 451-456. (査読有)
- (4) H. Otani, C. Sumi, H. Shimizu, M. Hasegawa, M. Iyoda, Synthesis of a Trinuclear Tropolone-Palladium(II) Macrocyclic and its C₆₀ Inclusion Properties, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1710-1712. (査読有)
- (5) T. Nishiuchi, M. Iyoda, Bent π -Surface System Composed of Two Dibenzocyclooctatetraene Units: Multifunctional Properties of Dynamic Molecular Tweezers in Solution and the Solid State, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 960-973. (査読有)
- (6) M. Iyoda, K. Tanaka, H. Shimizu, M. Hasegawa, T. Nishinaga, T. Nishiuchi, Y. Kunugi, T. Ishida, H. Otani, H. Sato, K. Inukai, K. Tahara, Y. Tobe, Multifunctional π -Expanded Macrocyclic Oligothiophene 6-Mers and Related Macrocyclic Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2389-2396. (査読有)
- (7) T. Nishinaga, T. Kageyama, M. Koizumi, K. Ando, M. Takase, M. Iyoda, Effect of Substituents on the Structure, Stability, and π -Dimerization of Dithienylpyrrole Radical Cations, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9205-9213. (査読有)
- (8) M. J. Rahman, H. Shimizu, Y. Araki, H. Ikeda, M. Iyoda, Synthesis of Pentadecaphenylenes, Its Inclusion Properties, and Nanostructure Formation with C₆₀, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9251-9253. (査読有)
- (9) H. Chung, T. Narita, J. Yang, P. Kim, M.

Takase, M. Iyoda, D. Kim, Structure-dependent Electronic Natures of Star-shaped Oligothiophenes Probed by Ensemble and Single-molecule Spectroscopy, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9699-9709. (査読有)

(10) T. Nishinaga, T. Ohmae, K. Aita, M. Takase, M. Iyoda, T. Arai, Y. Kunugi, Antiaromatic planar cyclooctatetraene: a strategy for ambipolar semiconductors in field effect transistors, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5354-5356. (査読有)

(11) M. Tateno, M. Takase, M. Iyoda, K. Komatsu, T. Nishinaga, Steric Control in the π -Dimerization of Oligothiophene Radical Cations Annelated with Bicyclo[2.2.2]octene Units, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5457-5467. (査読有)

(12) T. Nishiuchi, K. Tanaka, Y. Kuwatani, J. Sung, T. Nishinaga, D. Kim, M. Iyoda, Solvent-induced Crystalline State Emission and Multichromism of Bent π -Surface System Composed of Dibenzocyclooctatetraene Units, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4110-4116. (査読有)

(13) H. Enozawa, T. Takahashi, T. Nishinaga, T. Kato, M. Hasegawa, M. Iyoda, Self-Assembly, Chromic Properties, and Nanostructure Formation of Tetrathiafulvalene-fused Dodecahydro[18]annulenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1120-1137. (査読有)

(14) M. Takase, N. Yoshida, T. Narita, T. Fujio, T. Nishinaga, M. Iyoda, Sterically congested pyrrole-fused tetrathiafulvalene decamers as highly conductive amorphous molecular materials, *RSC Advances* **2012**, *2*, 3221-3224. (査読有)

(15) M. Hasegawa, K. Daigoku, K. Hashimoto, H. Nishikawa, M. Iyoda, Face-to-Face Arranged Dimeric Tetrathiafulvalenes and Their Cation Radical and Dication Species as Models of Mixed Valence and π -Dimer States, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 51-60. (査読有)

(16) T. Nishinaga, T. Miyata, M. Tateno, M. Koizumi, M. Takase, M. Iyoda, N. Kobayashi, Y. Kunugi, Synthesis and structural, electronic, optical and FET properties of thiophene-pyrrole mixed hexamers end-capped with phenyl and pentafluorophenyl groups, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14959-14966. (査読有)

(17) M. Takase, N. Yoshida, T. Nishinaga, M. Iyoda, Star-Shaped Pyrrole-Fused Tetrathiafulvalene Oligomers: Synthesis and Redox, Self-Assembling, and Conductive Properties, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3896-3899. (査読有)

(18) C. Lin, T. Endo, M. Takase, M. Iyoda, T. Nishinaga, Structural, Optical, and Electronic Properties of a Series of 3,4-Propylenedioxythiophene Oligomers in Neutral and Various Oxidation States, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11339-11350. (査読有)

(19) Y. Hanai, M. J. Rahman, J. Yamakawa, M. Takase, T. Nishinaga, M. Hasegawa, K. Kamada,

M. Iyoda, Synthesis and Nanostructures of Cyclic Triphenylene Trimers Having Long Alkyl and Alkoxy Side Chains, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2940-2945. (査読有)

(20) J. E. Donehue, O. P. Varnavski, R. Cemborski, M. Iyoda, T. Goodson III, Probing Coherence in Synthetic Cyclic Light-Harvesting Pigments, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4819-4828. (査読有)

(21) E. Isomura, T. Nishinaga, M. Iyoda, Self-assembly and nanostructure formation of amphiphilic 4,5-bis(2-pyridylethynyl)tetrathiafulvalenes, *Supramolecular Chem.* **2011**, *23*, 304-309. (査読有)

(22) S. Ahn, Y. Kim, S. Beak, S. Ishimoto, H. Enozawa, E. Isomura, M. Hasegawa, M. Iyoda, Y. Park, Synthesis and electrical conductivity of perchlorate-doped TTF diamide nanofibers, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10817-10823. (査読有)

(23) T. Nishinaga, M. Tateno, M. Fujii, W. Fujita, M. Takase, M. Iyoda, Biradical Character of Linear π -Conjugated Oligomer Dications Composed of Thiophene, Pyrrole and Methylthio End-Capping Units, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5374-5377. (査読有)

(24) T. Narita, M. Takase, T. Nishinaga, M. Iyoda, K. Kamada, K. Ohta, Star-Shaped Oligothiophenes with Unique Photophysical Properties and Nanostructures, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12108-12113. (査読有)

(25) T. Nishinaga, T. Aono, E. Isomura, S. Watanabe, Y. Miyake, A. Miyazaki, T. Enoki, H. Miyasaka, H. Otani, M. Iyoda, Structural, electronic and magnetic properties of Cu(II) complexes of 2-substituted tropones bearing ferrocenyl group at 5-position, *Dalton Trans.* **2010**, *39*(9), 2293-2300. (査読有)

(26) T. Ohmae, T. Nishinaga, M. Wu, M. Iyoda, Cyclic Tetrathiophenes Planarized by Silicon and Sulfur Bridges Bearing an Antiaromatic Cyclooctatetraene Core: Syntheses, Structures, and Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1066-1074. (査読有)

(27) Y. Honna, E. Isomura, H. Enozawa, M. Hasegawa, M. Takase, T. Nishinaga, M. Iyoda, Synthesis of bitetrathiafulvalenes with FeCl₃-mediated homo-coupling of tetrathiafulvalenyl-magnesium chloride and molecular fiber formation from tetrakis(dodecylthio)tetrathiafulvalene, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 679-682. (査読有)

他 10 件

総説

(28) T. Nishiuchi, M. Iyoda, Bent π -Conjugated Systems Composed of Three Dimensional Benzoannulenes, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 329-346. (査読有)

(29) M. Iyoda, Giant Conjugated Macrocycles: Synthesis and Applications, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2012**, *70*, 1157-1163. (査読有)

- (30) M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, Nano-Sized to Giant Conjugated Macrocycles: New Concepts and Versatile Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10522-10553. (査読有)
- (31) M. Hasegawa, M. Iyoda, Conducting supramolecular nanofibers and nanorods, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2420-2427. (査読有)
- (32) M. Iyoda, Fully Conjugated Macrocycles Composed of Thiophenes, Acetylenes, and Ethylenes, *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 831-841. (査読有)

他 4 件

[学会発表] (計 48 件)

- (1) M. Iyoda, H. Shimizu, T. Haque, M. Hasegawa, T. Nishinaga, "Synthesis, Structure, and Unique Photophysical Properties of π -Expanded Oligothiophene 8-Mer and its Saturn-like C_{60} Complex", The 13th Eurasia Conference on Chemical Sciences, December 14-18, 2014, Bangalore (India).
- (2) M. Iyoda, K. Tanaka, H. Shimizu, "Nanostructure Formation and Functional Properties of Macrocyclic Oligothiophene 6 and 8-mers", The 15th Asian Chemical Congress, August 19-23, 2013, Singapore (Singapore).
- (3) M. Iyoda, "Nanostructure Formation and Functional Properties of Giant Macrocyclic Oligothiophenes", Nanotek and Expo, Philadelphia, PA (USA).
- (4) M. Iyoda, "Self-Organization of Nano-Sized to Giant Conjugated Macrocycles: Synthesis and Functional Properties", BIT's 1st Annual Congress on Nano-S&T, October 23-26, Dalian (China).
- (5) M. Iyoda, "Nano-Sized to Giant Conjugated Macrocycles: Synthesis and Versatile Applications", October 9-10, 2011, Kobe (Japan).
- (6) M. Iyoda, "Conducting Supramolecular Nanofibers and Nanorods", The International Symposium on Carbon Electronics & The STINT Summer School 2011, May 9-14, Seoul (Korea).
- (7) M. Iyoda, "Conducting Supramolecular Nanofibers and Nanorods", October 5-10, 2010, The dead sea (Jordan).
- (8) M. Iyoda, "Self-organization of fully conjugated macrocycles: synthesis and functional properties", December 15-20, 2011, Honolulu, Hawaii (USA).

他 40 件

[図書] (計 5 件)

- (1) M. Iyoda, Y. Kuwatani, T. Nishinaga, M. Takase, T. Nishiuchi, "Conjugated Molecular Belts Based on 3-D Benzannulene Systems", *In Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry*, eds. by M. A. Petrukhina, L. T. Scott, Wiley-VCH, pp 311-342 (2011).

- (2) M. Takase, M. Iyoda, "Fully Conjugated Nano-Sized Macrocycles: Syntheses and Versatile Properties", *In Conjugated Polymer Synthesis- Methods and Reactions*, ed. Y. Chujo, Wiley-VCH, Weinheim, pp 165-194 (2010).

他 3 件

[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 :
出願年月日 :
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/>

受賞等

伊與田正彦 日本化学会学術賞 (2012)

伊與田正彦 有機 π 電子学会賞 (2012)

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 : 50115995

(2) 研究分担者

高瀬 雅祥 (TAKASE, Masayoshi)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教

研究者番号 : 90516121

長谷川 真士 (Hasegawa, 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院・教授

研究者番号 : 30213763

(3) 連携研究者

清水 秀幸 (Shimizu, Hideyuki)

首都大学東京・大学院理工学研究科・特任研究員

研究者番号 : 10727697