

平成 30 年 9 月 5 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288040

研究課題名(和文)有機超分子ナノ集積体の構築と新機能の創製

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)

首都大学東京・理工学研究科・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) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究では、有機電子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いた。具体的には、大きな共役電子系化合物を用いるソフト構造体の構築とそれらのハード材料への接合制御、おおび大環状オリゴチオフェンの有機溶媒蒸気に対するベイクロミズムとアクチュエーターとして利用可能な形態変化現象を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this research works, we have constructed novel self-assembled nanostructures of organic pi-electron systems and investigated their functional properties and nanosized effects. Thus, soft structures of Saturn-like complexes were employed as self-assembled mono- and bilayers between an organic solution and graphite to investigate rectification characteristics. Furthermore, we explored novel vapochromic behavior with vapor-induced quasi-reversible shape change of nanofibers of macrocyclic oligothiophenes.

研究分野：有機機能材料

キーワード：超分子機能材料 ナノ集積体 土星型C60錯体

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 π 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、次世代のマテリアルサイエンスの主角となる物質群である。本申請者は、有機 π 電子系化合物のもつ構造の多様性に着目して、研究の初期の段階から遷移金属触媒を用いる新規 π 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 π 共役分子を創製してきた。また、有機 π 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 π 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、有機電子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た。

3. 研究の方法

(1) 土星型環状オリゴチオフェン・ C_{60} 錯体を用いる新規導電性 - 光物性の発現と分子素子の構築。

申請者は、大環状オリゴチオフェン 8 量体のフォトクロミズムと C_{60} 錯体の形成を明らかにし、さらに土星型 C_{60} 錯体はドナー・アクセプターの連結系であるから、固体中の光電特性に興味を持たれるので、結晶構造の異なる単結晶を用いて光誘起電流を観測し、分子素子として利用することを調べた。また、 C_{60} を共存させたドナー - アクセプター二層系の伝導度を STM を用いて測定し、分子素

子としての利用を検討した。

(2) ナノファイバーの構造制御と新機能の探索。

申請者らは、すでにドナー分子を用いるヘリカルテープ、マイクロリング、カチオンラジカル塩の破断により生成するダブルヘリックスとトリプルヘリックス、およびラジカル塩の超分子リングの作成、およびナノファイバーへの C_{60} のインターカレーションによる取り込みを見出しているため、これらの知見を活かして多様な構造形成の原理を解明し、それに基づき光学活性ヘリカルテープ、ナノカプセル、電導体リングの構築を検討した。ヘリカルテープおよびダブルヘリックスのキラリティが制御できれば、光学活性なナノ導線が実現でき、また、超分子カプセルはナノチューブとは異なる内部ナノ空間の利用を可能にし、マイクロリング、超分子リングからは、環状分子導線および環状量子細線の実現を目指した。

(3) 非常に大きな共役電子系化合物を用いる共役ナノファイバーの構築と新機能の探索。

テトラチアフルバレンとクロラニルから生成する 1 対 1 型電荷移動錯体は、十分な電荷移動を起こさないため通常の条件下では絶縁体であるが、低温で光照射することによって導電性が発現するという特異な物性を示す。申請者らは、このような性質を示す分離積層型電荷移動錯体から成る分子集合型ナノファイバーを作成すれば、このナノファイバーは光電導性を示すことに着目した。現在までのところ、このような物性を示すナノ構造体は知られていないが、実現すれば光誘起電流を示し、さらに分子スイッチとして作用するナノ集積体の構築が可能になるので、大きなインパクトを示す系が得られるものと期待している研究を展開した。

4. 研究成果

先ず、「土星型環状オリゴチオフェン・ C_{60} 錯体を用いる新規導電性 - 光物性の発現と分子素子の構築」であるが、各種土星型環状オリゴチオフェン・ C_{60} 錯体を合成して、その光誘起電流の測定とスイッチ機能を調べた結果、光照射下では暗所に比べて約 40 倍電気伝導度が高くなるのが分かり、分子素子の構築に向けた基礎を完成させることができた。また、土星型錯体の単分子膜の STM 測定から、この単分子膜が整流作用を持つことを見出した。

「ナノファイバーの構造制御と新機能の探索」では、環状ペンタデカフェニレンが C_{60} を取り込んで 1:1 ポリマー鎖を形成し、超分子ゲルを生成することを見出した。また、大環状オリゴチオフェンが有機溶媒の蒸気によってベイポクロミズムを示すと同時に、形態変化を起こして動くという現象も見出した。このベイポクロミズムを伴うファイバーの可逆な動きは、アクチュエータへと展開でき、大きなインパクトを与える研究となって

いる。

「非常に大きな共役電子系化合物を用いる共役ナノファイバーの構築と新機能の探索」では、ナノメートルサイズの巨大環状有機 π 電子系が、環内部分と環外部分とのナノ相分離によってナノ構造を作りやすいことを利用して巨大環状共役オリゴチオフェンと C_{60} またはクロロニルの1対1錯体を合成して、そのナノファイバーの構造・光学特性・電子物性を調べ、新規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 21 件)

(1) 10-Mesityl-1,8-diphenylanthracene Dimer. Synthesis, Structure, and Properties, Shirai, A.; Sano, H.; Nakamura, Y.; Takashika, M.; Otani, H.; Hasegawa, M.; Kato, S.; Iyoda, M. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3857-3863 (10.1021/acs.joc.8b00200)

(2) A Saturn-like complex composed of macrocyclic oligothiophene and [60]fullerene: structure, stability, and photophysical properties in solution and the solid state, Shimizu, H.; Park, K. H.; Otani, H.; Aoyagi, S.; Nishinaga, T.; Aso, Y.; Kim, D.; Iyoda, M. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3793-3801 (10.1002/chem.201705565).

(3) 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, Sako, I.; Kishimoto, N.; Otani, H.; Nishiuchi, T.; Shimizu, H.; Iyoda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1244-1250 (DOI: 10.1246/bcsj.20170179).

(4) Pentadecaphenylenes: synthesis, self-assembly and complexation with fullerene C_{60} , Rahman, M. J.; Shimizu, H.; Hasegawa, M.; Iyoda, M. *Org. Chem. Frontiers*, **2017**, *4*, 882-890 (10.1039/C7QO00258K).

(5) Templated bilayer self-assembly of fully conjugated π -expanded macrocyclic oligothiophenes complexed with fullerenes, Cojal González, J. D.; Iyoda, M.; Rabe, J. P. *Nature Commun.* **2017**, *8*, 14717 (10.1038/ncomms14717).

(6) Structures and Properties of Saturn-Like Complexes Composed of Oligothiophene Macrocyclic with Methano[60]fullerene and [70]Fullerene, Iyoda, M.; Shimizu, H.; Aoyagi, S.; Okada, H.; Zhou, B.; Matsuo, Y. *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 315-319 (10.1139/cjc-2016-0461).

(7) π -Expanded Cyclic Oligothiophene 12-Mers as Semishape-Persistent Macrocycles, Imamura, M.; Shimizu, H.; Yamakawa, J.; Otani, H.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *Heterocycles* **2017**, *95*, 380-389 (10.3987/COM-16-S(S)29).

(8) Defining Cyclic-Acyclic Exciton Transition at

Single-Molecule Level: Size-Dependent Conformational Heterogeneity and Exciton Delocalization in Ethynylene-Bridged Cyclic Oligothiophenes, Park, K.-H.; Cho, J.-W.; Kim, T.-W.; Shimizu, H.; Nakao, K.; Iyoda, M.; Kim, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1260-1266 (10.1021/acs.jpcllett.6b00360).

(9) Chain-Length-Dependent Exciton Dynamics in Linear Oligothiophenes Probed Using Ensemble and Single-Molecule Spectroscopy, Kim, T.-W.; Kim, W.; Park, K. H.; Kim, P.; Cho, J.-W.; Shimizu, H.; Iyoda, M.; Kim, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 452-458 (10.1021/acs.jpcllett.5b02864).

(10) The Role of Linkers in the Excited-State Dynamic Planarization Processes of Macrocyclic Oligothiophene 12-Mers, Kim, W.; Sung, J.; Park, K. H.; Shimizu, H.; Imamura, M.; Han, M.; Sim, E.; Iyoda, M.; Kim, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4444-4450 (10.1021/acs.jpcllett.5b02189).

(11) Star-shaped Tetrathiafulvalene Oligomers Towards the Construction of Conducting Supramolecular Assembly, Iyoda, M.; Hasegawa, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1596-1613 (10.3762/bjoc.11.175).

(12) Excited-state Dynamic Planarization of Cyclic Oligothiophenes in the Vicinity of Ring-to-Linear Behavioral Turning Point, Park, K. H.; Kim, P.; Kim, W.; Shimizu, H.; Han, M.; Sim, E.; Iyoda, M.; Kim, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12711-12715 (10.1002/anie.201504588).

(13) Multifunctional π -expanded oligothiophene macrocycles, Iyoda, M.; Shimizu, H. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6411-6424 (10.1039/c5cs003889).

(14) Synthesis, Structures, and Photophysical Properties of π -Expanded Oligothiophene 8-Mers and Their Saturn-like C_{60} Complexes, Shimizu, H.; Cojal González, J. D.; Hasegawa, M.; Nishinaga, T.; Haque, T.; Takase, M.; Otani, H.; Rabe, J. P.; Iyoda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3877-3885 (10.1021/jacs5b00291).

(15) Inhomogeneity in the Excited-State Torsional Disorder of a Conjugated Macrocyclic, Yang, J.; Ham, S.; Kim, T.-W.; Park, K. H.; Nakao, K.; Shimizu, H.; Iyoda, M.; Kim, D. *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 4116-4126 (10.1021/jp5123689).

(16) Relationship between Dynamic Planarization Processes and Exciton Delocalization in Cyclic Oligothiophenes, Kim, P.; Park, K. H.; Kim, W.; Tamachi, T.; Iyoda, M.; Kim, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 451-456 (10.1021/jz502395z).

(17) Bent π -Conjugated Systems Composed of Three Dimensional Benzoannulenes, Nishiuchi, T.; Iyoda, M. *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 329-346 (10.1002/tcr.201402079).

(18) Synthesis of a Trinuclear Tropolone-Palladium(II) Macrocyclic and its C_{60}

Inclusion Properties, Otani, H.; Sumi, C.; Shimizu, H.; Hasegawa, M.; Iyoda, M. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1710-1712 (10.1246/cl.140638).

(19) Bent π -Surface System Composed of Two Dibenzocyclooctatetraene Units: Multifunctional Properties of Dynamic Molecular Tweezers in Solution and the Solid State, Nishiuchi, T.; Iyoda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 960-973 (10.1246/bcsj.20140135).

(20) 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).

(21) 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).

〔学会発表〕(計 8 件)

(1) 大環状オリゴチオフエン 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、高鹿聖崇、苅谷和佳奈、清水秀幸、長谷川真士、青柳忍、大谷裕之、伊與田正彦、第 44 回有機典型元素化学討論会、2017.12.8.

(2) フェニル置換大環状オリゴチオフエン 6 量体の示す特異なモルフォロジーと機能、高鹿聖崇、苅谷和佳奈、大谷裕之、長谷川真士、伊與田正彦、第 28 回基礎有機化学討論会、2017.9.7.

(3) 大環状オリゴチオフエン 8 量体とフラレン類の作る土星型錯体の合成、構造および性質、清水秀幸、西長亨、青柳忍、岡田洋史、松尾豊、伊與田正彦、第 43 回有機典型元素化学討論会、2016.12.9.

(4) 10-メシチル-1,8-ジフェニルアントラセン環状二量体の合成、構造、固体光物性および銅錯体形成、大谷裕之、白井篤美、西内智彦、清水秀幸、伊與田正彦、第 27 回基礎有機化学討論会、2016.9.2.

(5) 新しい構造と物性を有する有機電子系の研究、第 26 回基礎有機化学討論会、伊與田正彦、2015.9.26.

(6) Synthesis and Photochromic Properties of Macrocyclic Oligothiophene 6-Mers, Masahiko Iyoda, ISNA-16 (Madrid), 2015.7.5-10.

(7) Synthesis of Saturn-like C₆₀ Complexes Derived from Macrocyclic Oligothiophene 8-Mers, H. Shimizu, M. Hasegawa, M. Iyoda, ISNA-16 (Madrid), 2015.7.5-10.

(8) Synthesis, Structure, and Unique

Photophysical Properties of π -Expanded Oligothiophene 8-Mers and its Saturn-like Complex, M. Iyoda, H. Shimizu, T. Haque, M. Hasegawa, T. Nishinaga, 13th Eurasia Conference on Chemical Science (Bangalore) 2014.12.14-18.

〔図書〕(計 2 件)

(1) 伊與田正彦、西長亨、横山泰 著「マテリアルサイエンス有機化学 第二版」東京化学同人 (2018).

(2) M. Hasegawa, M. Iyoda, "Tetrathiafulvalene: A Redox Unit for Functional Materials and a Building Block for Supramolecular Self-Assembly", In *Organic Redox Systems*, ed by T. Nishinaga, Wiley-VCH, pp 89-129 (2016).

〔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・理工学研究科・客員教授

研究者番号：50115995

(2) 研究分担者

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