

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－ドイツ研究交流）

1. 研究課題名：「巨大環状化合物を用いるナノエレクトロニクス」
2. 研究期間：平成21年8月～平成25年3月
3. 支援額： 総額 19,000,000 円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	伊與田正彦	首都大学東京	特任教授
研究者	西長 亨	首都大学東京	准教授
研究者	高瀬 雅祥	首都大学東京	助教
研究者	清水 秀幸	首都大学東京	特任研究員
研究者	西内 智彦	首都大学東京	博士課程学生
研究者	山川 純	首都大学東京	博士課程学生
参加研究者 のべ 10名			

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者1	Klaus Müllen	Max Plank Institute, Mainz	Professor
研究者	Xinliang Feng	Max Plank Institute, Mainz	Project Leader
研究者	西内 智彦	Max Plank Institute, Mainz	Project Leader
研究代表者2	Jürgen P. Rabe	Humboldt-Universität zu Berlin	Professor
研究者	Nikolai Severin	Humboldt-Universität zu Berlin	Project Leader
研究者	Jose D. Cojal	Humboldt-Universität zu Berlin	博士課程学生
参加研究者 のべ 14名			

5. 研究・交流の目的

本研究交流は、化学、物質科学、ナノエレクトロニクスの境界領域における学際研究を、巨大環状分子を用いて行うことを目的とする。

具体的には、日本側はナノスコピックな積層構造の形成を調べる目的で新規巨大環状分子を合成し、その電子物性を調べると共に積層によって形成が期待される超分子ナノチューブの構造を解明する。また、ドイツ側は巨大環状分子の表面・界面での超分子ナノ構造を調べる。

本共同研究で日本側チームとドイツ側チームが交流を通じて相互的に取り組むことで、単環性巨大環状分子の構造と物性を解明すると共に、それらの溶液中、表面、界面での超分子ナノ構造とナノエレクトロニクスの解明が期待される。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

本協同研究は「新しい知の創造」および「新分野の開拓」という観点から重要であり、日本とドイツの研究者の共同研究によって、種々の成果を得ることができた

- (1) π 拡張巨大環状オリゴチオフェンは、大きな内部空孔を持ち、フラーレンなどを内包して土星型構造をしめす土星型錯体を作る。また、その内部空孔に基づくナノ相分離によってメソフェーズが安定化するので、可逆なモルフォロジー変化を示し、デバ

イスとして利用可能である。さらに、チオフェン環 30 個を連結した分子は、非常に大きな二光子吸収特性を示す特異な分子であり (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522)、ナノ相分離によって積層し超分子ナノチューブを形成する系である。

- (2) テトラチアフルバレンを連結した巨大環状分子は、磁場配列によって配向性ファイバーを形成し、また、溶液中で超分子会合に基づく吸収スペクトルのヒステリシスを示す (*Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2420, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2607)。この分子はヨウ素をドーピングすると電気伝導度を示し、また脱ドーピングすると絶縁体的になる (オンオフ比: 1000 以上)。
- (3) 巨大環状分子の光励起状態は、これまで知られていた比較的小さな環状分子の挙動とは異なり、共役環の一部が励起された後、エキシトンのホッピングによって環全体に励起状態が広がることを見出した。また、この結果、励起状態の寿命が延びるので、天然の光捕集系と類似した挙動であることが分かった (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4819)。
- (4) 縮合多環状分子の内部に作った 8 員環の環電流効果を調べた。その結果、平面に固定された π 電子系が大きな反芳香族性を示した (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1066)。また、この分子は小さな HOMO-LUMO ギャップを反映して、単結晶状態で大きなアンバイポーラ-FET 特性を示した (*Chem. Commun.* **2013**, in press)。
- (5) フラーレン C_{60} を包接した巨大環状オリゴフェニレンが有機溶媒中でファイバー化してゲルを作ることを見出した (*Chem. Commun.* **2013**, in press)。このゲルは、環状オリゴフェニレンと C_{60} が 1 対 1 及び 2 対 1 のときに生成する。また、このフラーレン錯体は、ナノ相分離によってファイバーを形成し、さらに、表面・界面では単層ならびに二層膜会合体を作る。

本協同研究において「相手側との協力による研究への相乗効果」としては、以下の研究が該当する。

- (1) 日本側研究者とドイツ側研究者が類似した構造をもつトリフェニレン三量体を合成して、日本側は溶液中での会合と固体状態でのナノ構造を調べ (*Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2940)、ドイツ側はその液晶性と青色発光について調べた (*Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3001)。ドイツ側が調べた液晶はカラムナー相を示し超分子ナノチューブを形成する系であり、日本側が調べたトリフェニレン三量体の電荷移動錯体はデンドリマー構造を持ったマイクロサイズのボールであった。これらの研究成果は相手側との協力による相乗効果の賜物である。
- (2) 日本側からドイツ側の研究に参加した西内智彦博士が、日本側が得意とする環状オリゴフェニレン合成を基礎として用いて、ボトムアップ手法によるカーボンナノチューブ類似構造の有機化学的合成を行った (*Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11621)。この研究は、さらに進める必要があるが、この論文は Most accessed articles in 01/2013 として注目を集めている。
- (3) 日本側が開発した π 拡張巨大環状オリゴチオフェンの合成法を用いて、ドイツ側が大環状オリゴカルバゾールを合成した。分離に関しても、日本側と同じ GPC を用いて行い、幾つかのオリゴマーを得た。
- (4) ドイツ側が、 π 拡張巨大環状オリゴチオフェンと π アクセプターとの包接錯体の査型トンネル顕微鏡 (STM) および分光法 (STS) 研究によって、表面・界面での超分子ナノ構造を調べた。また、 C_{60} を共存させたドナー-アクセプター二層系の I-V 曲線は、Aviram-Ratner-rectifier 特性を示した。

6-2 人的交流の成果

- (1) 日本側研究代表者・伊與田正彦教授は、ドイツ側研究代表者・Klaus Müllen 教授と以前から研究交流を続けているが、今回の協同研究を通じて、さらに若手研究者の交流を始めることができた。
- (2) 日本側研究者である西内智彦博士が、ドイツ側研究代表者・Klaus Müllen 教授のグループに加わってチームリーダーとして活躍し、カーボンナノチューブの有機合成に関する研究を担当した。また、西内博士は、当該事業終了後は大阪大学理学研究科化学専攻の助教に採用され、新規有機パイ電子系の物性に関する研究を始めている。
- (3) 日本側研究者である高瀬雅祥博士が、ドイツ側研究代表者・Klaus Müllen 教授と協同研究を開始し、ヘテログラフェンの基本単位となる含窒素ディスク状縮合多環系の合成と物性に関する研究を独自の立場から始めた。
- (4) 日本側研究者である山川純博士が、日本側研究代表者 伊與田正彦教授と共に、ドイツ化学会が関係する国際雑誌 *Angewandte Chemie* に巨大環状共役 π 電子系に関する総説を執筆し、若手研究者の活性化に貢献した。

7. 主な論文発表・特許等（5件以内）

相手側との共著論文については、その旨を備考欄にご記載ください。

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	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, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010 , <i>132</i> , 1066-1074. [<i>Synfacts</i> 2010 , No. 4, 2094 で紹介される]	
論文	M. Hasegawa, M. Iyoda, Conducting supramolecular nanofibers and nanorods, <i>Chem. Soc. Rev.</i> 2010 , <i>39</i> , 2420-2427. [最も引用された論文の一つに選ばれる]	
論文	M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, Nano-Sized to Giant Conjugated Macrocycles: New Concepts and Versatile Applications, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2011 , <i>50</i> , 10522-10553. [frontispiece に採用される]	
論文	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, <i>Chem. Asian J.</i> 2011 , <i>6</i> , 2940-2945. [表紙 に採用される]	
論文	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, <i>Chem. Eur. J.</i> 2013 , <i>19</i> , 4110-4116. [frontispiece に採用される。米国化学会 "Noteworthy Chemistry" で紹介される]	