

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「分子複合系の構築と機能」
研究課題「混合混成型巨大炭素パイ電子系の
創出」

研究終了報告書

研究期間 平成12年11月～平成18年3月

研究代表者：戸部義人
(大阪大学大学院基礎工学研究科、
教授)

1 研究実施の概要

近年、さまざまな共役パイ電子系が合成され、構造と物性の関係が明らかにされるとともに、それらを集積化することにより導電性、磁性、非線形光学特性などの機能をもった多くの有機物質が創出されてきた。一方では、フラーレンやナノチューブの予期せぬ発見により、 sp^2 混成炭素で構成されるパイ電子系に従来知られていなかった多様な構造が存在しうる可能性が明らかになった。これまであまり知られていなかった曲面構造とナノメートルサイズの大きさをもち、水素含量が少なくほぼ炭素だけで構成された共役パイ電子系の出現は、物質科学に大きなインパクトを与えた。さらに、 sp^2 混成系であるフラーレン・ナノチューブにとどまらず、軌道の混成が異なる炭素原子を自由に組み合わせることにより、様々の炭素同素体（オールカーボン系）や関連するカーボンリッチ系物質も存在することが明らかになってきた。 sp^2 混成系に sp 混成炭素を組み込んだ混合混成型炭素パイ電子系においては、アセチレン結合の構造的あるいは電子的特性をいかすことにより、 sp^2 混成共役系には見られない電気的、光学的物性の発現が期待できる。以上の観点から、本研究では、 sp^2 混成炭素と sp 混成炭素が混合した新奇な巨大炭素パイ電子系を創出し、新しい機能を開発することを目的として行った。図1には、1次元、2次元および3次元構造を有する代表的な sp^2 混成系とそれらに対応する $sp-sp^2$ 混合混成型のパイ共役系の例を示す。本研究では、これらの分子構造にヒントを得て、従来知られていない巨大かつ新奇なパイ共役系化合物をデザインし、それらを合成することを目的とした。

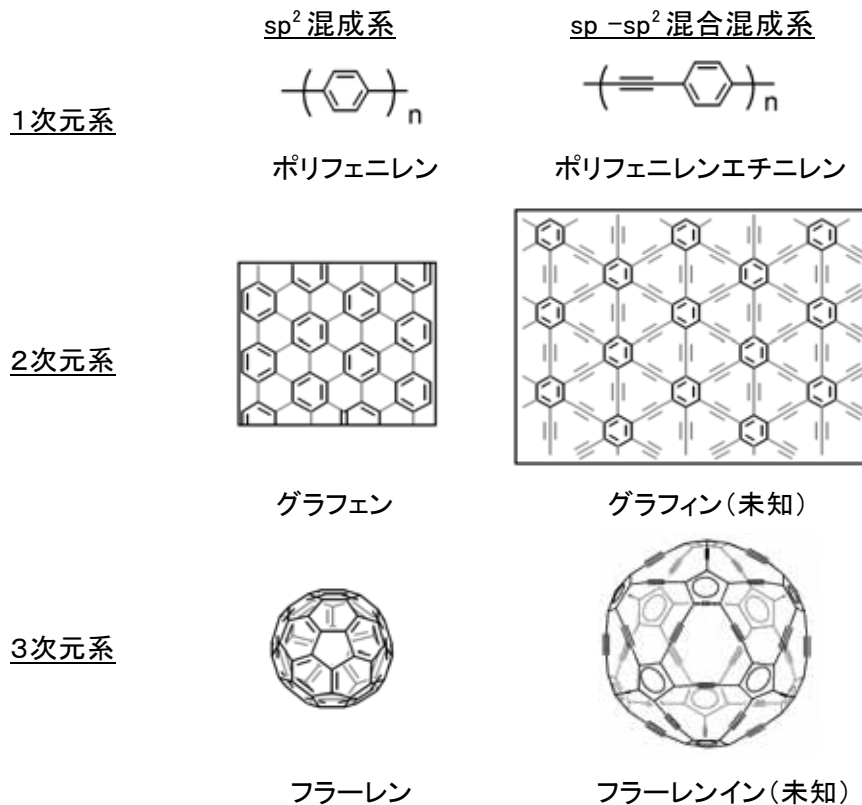


図1. 1次元、2次元、3次元構造を有する sp^2 混成および $sp-sp^2$ 混合混成パイ電子系

アセチレン誘導体に関連する近年の目覚ましい合成法の発達は、巨大かつ複雑な多環状構造をもつ共役系を構築するための推進力になると考えたが、独自に合成手法の開発・改良を行うとともに、新奇骨格合成のための戦略を構築することも研究を推進する上で非常に重要であるという認識のもとに研究を開始した。一方、アセチレン誘導体や sp 混成の小炭素クラスターの高反応性を利用して sp² 混成共役系への変換を制御することができれば、従来合成困難であった新しい sp² 混成共役系を創出できるものと考え、炭素クラスターや高反応性ポリインに関する研究も行った。具体的には、目的とする分子を構造の次元性に基づいて 1 次元、2 次元および 3 次元系に分類し、1 次元共役ポリフェニレンエチニレンを用いる高感度キラルセンサーの開発、2 次元混合混成型巨大炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成、3 次元高反応性ポリインの生成とフラレン構造への変換、3 次元非平面パイ共役系の合成に関する研究を行った。

1 次元共役系であるポリフェニレンエチニレン (PPE) は高いケイ光発光特性を有する共役ポリマーであり、被検体との錯形成に伴う消光現象を利用したセンサーにおいては錯形成の情報が共役鎖を通じて増幅されるため、低分子センサーに比べて高い感度で被検体を検出することができる。このシグナル増幅機構は「分子ワイヤー法」とよばれているが、戸部グループですでに開発していた光学活性アミンに対して高い不斉認識能を有するキラルクラウンエーテルを PPE と共役したかたちで結合させることにより、キラルアミンに対する感度だけでなく不斉選択性をも増幅できることを見出した。また、消光過程の詳細な解析に基づき、分子ワイヤーとしての機能が不斉選択性増幅の原因であることを証明した。

2 次元混合混成型巨大炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成に関しては、まず、複数のデヒドロベンゾ[12]アヌレン ([12]DBA) 骨格から構成される巨大パイ電子系化合物の合成と物性について研究した。伊与田グループでは、独自に開発した銅触媒を用いたカップリング反応に基づき、[12]DBA 誘導体を合成するための効率的な方法論を開発した。また、戸部グループ、伊与田グループおよび垣内グループでは[12]DBA の骨格が 2 個あるいは 3 個集積した拡張パイ電子系化合物を合成した。合成した拡張パイ電子系の反芳香族性、励起状態の性質、反応性に関する基礎的知見を得、環縮合の効果について検討した。さらに戸部グループでは、平面的構造を持つパイ共役系化合物によるグラファイト (HOPG) 表面のパターンニングや固体表面上でのホスト-ゲスト化学の可能性について調べる目的で、種々の置換基をもつ[12]DBA 誘導体および菱形の 2 縮環式[12]DBA 誘導体について、溶液/HOPG 界面における 2 次元自己集合体形成とその溶媒の効果を STM を用いて検討した。その結果、固/液界面に形成される二次元パターンは、基質のコア部分の形と大きさ、アルキル置換基の長さ、および溶解度に著しく依存し、カゴメ、ハニカム、ヘキサゴナル、リニアーといった多様なパターンを形成することを明らかにした。垣内グループでは、5 員環に[12]DBA 骨格が縮合した化合物の合成について検討し、シクロペンタジエノンの 3,4-位に 12 員環が縮環した化合

物と、2,3-、4,5-位の二箇所に 12 員環が縮環した化合物を初めて合成することに成功した。

次に、戸部グループでは、ベンゼン環とアセチレンユニットにより構成される大環状化合物の中でも、平面構造を持ちしかもナノメートルサイズの大きな空洞を有するメタシクロファン系に着目し、溶液中でのパイ-パイ相互作用やソルボフォービック相互作用に基づく会合体の形成について検討した。その結果、アセトンのような極性溶媒中では、主としてソルボフォービック相互作用によりナノチューブ状構造をもつ非常に大きな 1 次元会合体を形成することを見出した。また、グラファイト/溶液界面における 2 次元自己集合について STM 観測を行ったところ、溶液中の自己会合能が小さくしかも平面性の高いマクロサイクルの場合に、固/液界面において安定な 2 次元結晶が形成されることを明らかにした。

また、伊予田グループでは、銅アート型カルベノイド錯体の三量化を用いて合成した [3] デンドラレン誘導体のカップリング反応によって拡張ラジアレン類を合成し、中でも約 2.6 Å の内部空孔を持つ拡張 [9] ラジアレン誘導体が内部空孔に銀イオンを取り込むことを明らかにした。さらに、伊与田グループでは、チオフェン環の 2,5 位をアセチレンで結合した巨大な内部空孔をもつ大環状オリゴ(2,5-チエニレン・エチニレン)の合成に成功した。このマクロサイクルは直径 2.5 nm を超える円盤状の構造を持ち比較的強い蛍光を示すこと、可逆な酸化還元波を示し比較的酸化されやすい化合物であること、ある種の溶液中から直径数百 nm 程度のナノワイヤーを形成することなどを明らかにした。

3次元高反応性ポリインの生成とフラレン構造への変換に関しては、まず、極めて大きな歪みを有するオクタデヒドロジベンゾ [12] アヌレンの生成と分光学的同定について検討した。その結果、溶液中では目的分子を分光学的に検出することはできなかったが、アルゴンマトリックス中、20 K にて前駆体分子を光照射することにより、目的物を FT-IR にて同定することに成功した。また、高反応性ポリイン前駆体ユニットとしてメチレンビスシクロ [4.3.1] デカトリエン骨格を設計、合成し、その環状オリゴマーのレーザーデソ・プシオンマスペクトルにおいて、対応するシクロカーボン (C_{18} 、 C_{24} 、 C_{30} 、 C_{36}) のアニオンが生成することを確認した。3次元構造を有する安定な前駆体分子からレーザーデソ・プシオンマスペクトル条件下において、高反応性 3次元ポリインを経て C_{60} が生成することを見出し、その知見に基づき種々のフラレン前駆体を合成し、最小フラレン C_{36} から高級フラレン C_{78} にいたる種々の 3次元カーボンクラスターをサイズ選択的に生成する方法を開拓した。また、高反応性ポリインの研究に関連して、若林グループでは液相アブレーションにより合成した鎖状ポリイン分子 $C_{2n}H_2$ ($n=4-8$) の単離とスペクトル的同定を行った。さらに、どの長鎖ポリインに関してもラマンシフトが 2000 cm^{-1} 前後のストークス 1 次光のみならず 4 次光程度までのラマン信号が系統的に現れることを明らかにした。

高反応性ポリインの環化反応による炭素物質の生成に関連して、若林グループでは

極低温下のアルゴンマトリックス上に固定した炭素クラスターのスペクトルの同定を行うとともに、アルゴンマトリックスの昇華に伴う炭素クラスターの激しい発熱反応を観測した。すなわち、水素気流中で炭素棒を蒸発させ、生成物を真空中に断熱膨張させた後、真空紫外レーザーを用いて1光子イオン化して質量分析を行ったところ、ポリイン類とともに炭素クラスター C_{10} が特異的に生成する条件があることを見出した。また、鎖状炭素クラスターを低温マトリックス中で成長させ、それらをマトリックス表面で重合させることによってポリマーを形成し、そのラマン分光および電子顕微鏡観察を行った。

3次元非平面パイ共役系の合成に関しては、伊与田グループにおいて、ベルト状共役系のシクロフェナセンの合成を目的とし、その前駆体である *all-Z*-[*n*]ベンゾ[4*n*]アヌレンの合成を行った。さらに、フェナントレン骨格を持った類似の不飽和シクロファンを合成し、そのレーザーデソープション質量スペクトルにおいて親イオンからの脱水素によるシクロフェナセンイオンの生成を観測した。また、伊与田グループでは、筒状非平面パイ共役系として、ベンゼン環のみで囲まれた大きな空孔を有するノナフェニレン誘導体およびドデカフェニレン誘導体を合成し、X線構造解析や銀イオンと錯形成について研究した。

また、戸部グループでは、ジアリールヘキサトリイン誘導体の6-endo環化によるクリセン骨格構築法および5-exo環化による架橋ジアリールエテン合成法を開発した。最終的な合成目標は、これらの sp^2 パイ共役系の環状オリゴマーであるベルト状共役系であるが、反応系をチオフェン誘導体に拡張することにより、光機能材料や分子スイッチなどへの応用が期待されるジチエニルエテン誘導体を高効率で合成した。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

12年度の本事業開始時は、戸部、垣内、若林の3グループでスタートし、有機合成化学と炭素クラスター科学の融合により、新しい混合混成型巨大分子の創出とその物性、機能に関する研究に取り組んだ。13年度から伊与田グループが参画し、2次元パイ電子系と3次元非平面パイ共役系に関する研究体制を強化した。

1次元共役系としては、安定性、高い蛍光発光効率、合成の簡便さを考慮してポリフェニレンエチニレン(PPE)を主鎖とする共役系を用いることとした。共役ポリマーの蛍光消光の増幅現象は「分子ワイヤー効果」として様々なセンサーに用いられているが、これまでキラルセンシングに用いられた例はない。そこで、戸部グループで開発していた高い不斉認識能を有する光学活性クラウンエーテルをPPEと共役したかたちで結合させることにより、キラルセンサーの検出感度だけでなく不斉認識能も増幅することを目標として研究を行った。

2次元共役系に関して、研究開始当初は、複数のデヒドロベンゾ[12]アヌレン

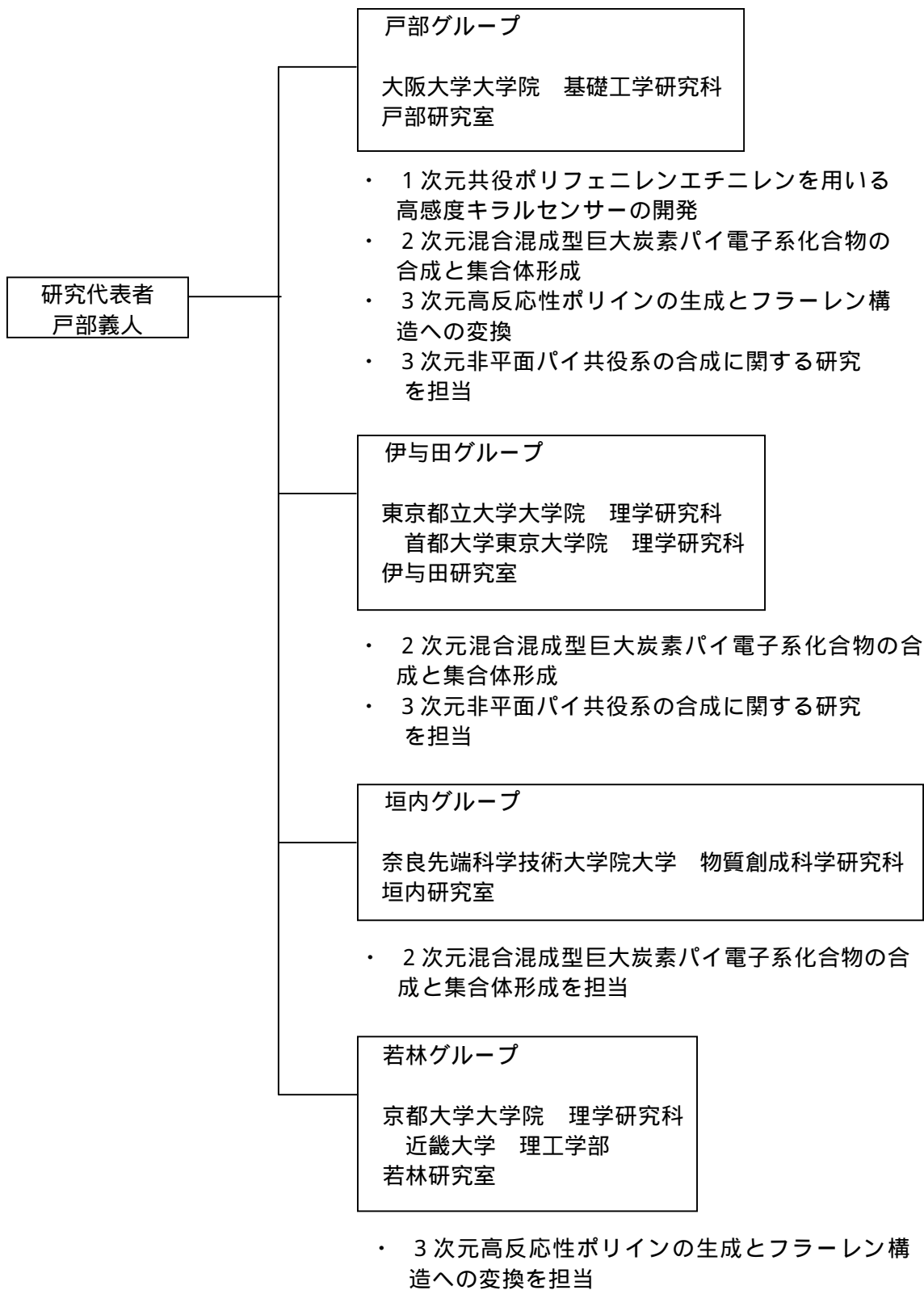
([12]DBA) およびデヒドロベンゾ[18]アヌレン ([18]DBA) 骨格から構成される巨大パイ電子系分子をターゲットとしたが、我々独自の研究結果および海外の同分野の研究成果に基づき、[18]DBA 骨格をもつ化合物が極めて低溶解性であることが判明したため、この系を対象からはずし、合成化学的にはより困難ではあるが物性面ではより興味を持たれる[12]DBA 骨格を有するパイ電子系に的を絞ることにした。垣内グループでは、5 員環であるシクロペンタジエノン骨格に[12]DBA 骨格が縮合した非常に合成困難と思われる化合物の合成に挑戦した。

大環状パイ電子系としては、戸部グループでは、ベンゼン環とアセチレンユニットにより構成されるメタシクロファン系を取り上げ、伊与田グループでは拡張ラジアレン類およびチオフェン環の 2,5 位をアセチレンで結合した非常に大きな内部空孔をもつ大環状オリゴ (2,5-チエニレン・エチニレン) をターゲットとし、その合成、錯形成、溶液中における集合体形成について研究した。さらに戸部グループでは、研究期間の後半から、2次元共役系の新奇物性開拓を目指し、グラファイト表面のナノパターンニングや固体表面上でのホスト-ゲスト化学への展開をはかる目的で、グラファイト/溶液界面における自己集合体形成へと研究を発展させた。このため、ベルギー、ルーバン大学の F. De Schryver 研に研究員、学生を派遣し、共同研究ならびに測定技術の習得を行った。

3次元高反応性ポリインの生成とフラレン構造への変換に関しては、戸部グループでさまざまな炭素クラスター前駆体分子を合成し、若林グループでそのマスペクトルやマトリックス分光を行うという共同研究体制で研究を行った。目標としたのは、シクロカーボンの生成や高反応性ポリインの環化による小さなカゴ型炭素クラスターならびにフラレン類のサイズおよび構造選択的生成である。一方、若林グループでは、上記の研究に関連して、極低温下のアルゴンマトリックス上に固定した炭素クラスターのスペクトル的同定を行うとともに、アルゴンマトリックスの昇華に伴う鎖状炭素クラスターの激しい発熱的重合反応によるアモルファスカーボンの生成を観測した。

3次元非平面パイ共役系の合成に関しては、伊与田グループにおいて、ベルト状共役系のシクロフェナセンやオリゴフェニレンの合成と物性研究を目的として研究を行い、戸部グループでは、上述のポリイン環化に関連する新しい連続環化反応の開発とそれに基づく新奇パイ電子系の合成について研究を行った。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 1次元共役ポリフェニレンエチニレンを用いる高感度キラルセンサーの開発

(大阪大学 戸部グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

3.1.1 キラルなポリフェニレンエチニレンの合成とキラルセンサー機能

ポリフェニレンエチニレン (PPE) は高いケイ光発光特性を有する共役ポリマーであり、これを利用したセンサーはレセプター部と被検体との錯形成が共役鎖を通じて増幅されるため、低分子センサーに比べて高い感度で被検体を検出することが可能である。このシグナル増幅機構は「分子ワイヤー法」とよばれている。一方、我々は光学活性アミンに対して高い不斉認識能を有するキラルクラウンエーテルの設計と合成を行っており、これらの錯形成に伴う電子状態の変化をポリマー主鎖と共役させれば、感度だけでなく不斉選択性をも増幅できるのではないかと考えた。以上の観点から、高い不斉識別能を有するレセプター部を PPE 主鎖と共役するように結合したポリマー1を合成し、その錯形成能と不斉識別能をモデルモノマー分子2と比較した。

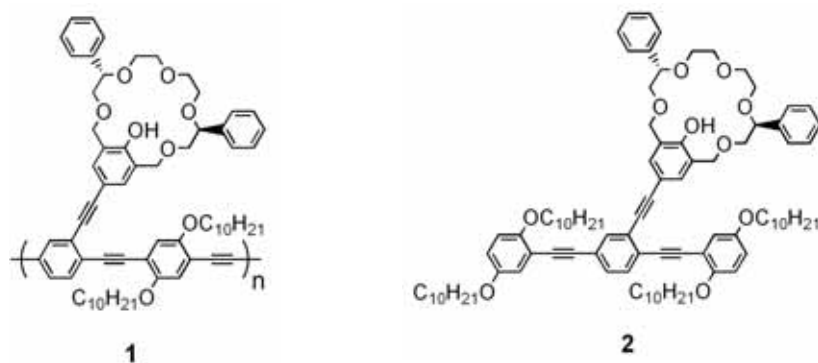


図 1-1 に、一例として 2-アミノ-1-プロパノールの両エナンチオマーをゲスト分子に用いた場合のホストの蛍光消光の Stern-Volmer プロットを示す。モデルモノマー2

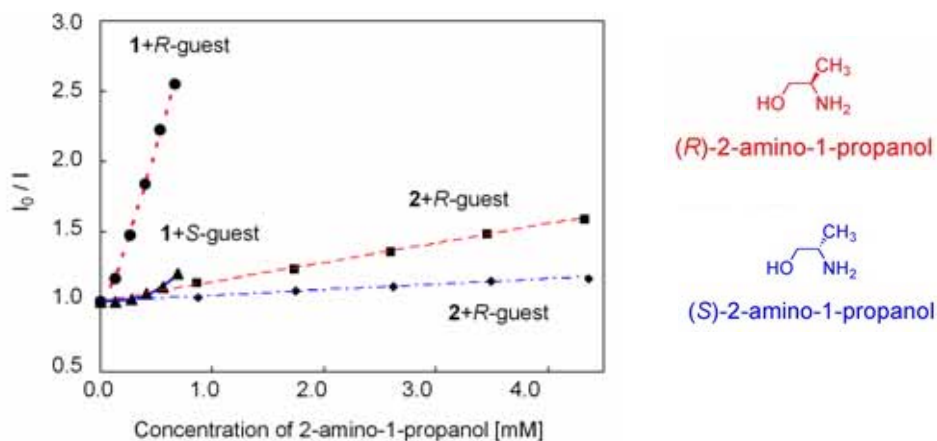


図 1-1 . PPE 1 とモデル分子 2 の蛍光消光の Stern-Volmer プロット

の場合は、ゲスト分子によるフェニルアセチレン部分の蛍光の消光は式(1)の Stern-Volmer プロットで近似できるため、単純なホスト-ゲスト錯形成により 2 の蛍光が消光されていることがわかった。この場合、Stern-Volmer 定数は *R*-アミンに対して 137 M^{-1} 、*S*-アミンに対して 39.2 M^{-1} となり、その比 $K_{\text{SV}(R)} / K_{\text{SV}(S)} = 3.5$ であった。これは、UV-vis スペクトルにより求めた会合定数 ($K_{(R)} = 120 \text{ M}^{-1}$ 、 $K_{(S)} = 28.7 \text{ M}^{-1}$ 、 $K_{(R)} / K_{(S)} = 4.1$) とほぼ一致することからも、上記の結論が支持される。

$$I_0 / I = [H]_0 / [H] = 1 + K[G]_t = 1 + K_{\text{SV}}[G]_t \quad (1)$$

$$I_0 / I = 1 + K_{\text{SV}}[G]_t + k_{\text{ET}} \tau [G]_t \quad (2)$$

一方、ポリマー1を用いた場合は、図 1-1 から明らかなように、蛍光の消光がゲスト濃度に対して非線形的に起こり、モノマー2 より消光効率が向上するとともに、一定のゲスト濃度範囲においては、消光の効率だけでなく不斉選択性も向上することがわかった。ポリマー1 のゲストによる消光は、分子内の励起子移動を考慮した式(2)の変形 Stern-Volmer プロットで近似することができた。さらに、励起子移動に関しては、励起子がポリマー主鎖を Förster 機構で移動する場合と Dexter 機構で移動する場合が考えられるが、この場合は後者のモデルを用いて近似できるため、ポリマー1 の有効共役鎖内で移動している励起子がゲストアミンにより消光されることが、感度と不斉選択性の両方を増幅したと結論できる。つまり、当初の目的どおり、PPE の分子ワイヤーとしての機能を利用して、ホスト-ゲスト錯形成の不斉選択性を増幅させることに初めて成功した。

ポリマー1 による不斉選択性の増幅は肉眼でも識別可能である。図 1-2 は、ポリマ

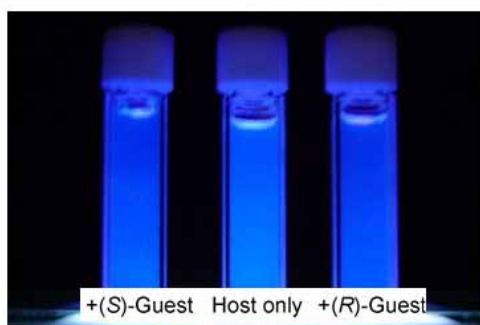
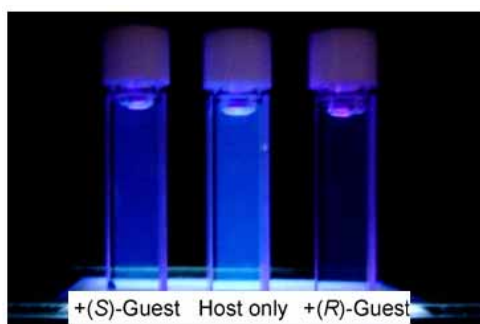


図 1-2 . PPE 1 とモデル分子 2 の 2-アミノ-1-プロパノールによる蛍光消光 . (上) PPE 1、(下) モデル分子 2 . それぞれ真ん中はホストのみの蛍光、左は *S*-アミンを加えた場合、右は *R*-アミンを加えた場合の蛍光 .

$$[H] = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M in } \text{CH}_2\text{Cl}_2$$

ー1(写真上)とモデルモノマー2(写真下)の同じ濃度のジクロロメタン溶液に、同じ濃度の2-アミノ-1-プロパノールを加えた場合の蛍光の様子を示している。モノマー2の場合には、*R/S*いずれのゲストによってもほとんど消光が起こっていないのに対し、ポリマー1では*R*-アミンを加えた場合にはほぼ完全に蛍光が消光されていることがわかる。

3.1.2 第二級キラルアミン用不斉認識ホストの開発

また、キラルアミンセンサーの開発に関連して、これまで研究例のなかった第二級アミンに対して不斉識別能を有する光学活性クラウンの設計と合成も行った。すなわち、18-クラウン-6型のポリマー1やモデル分子2と同じ不斉認識部位を持ち、かさ高い第二級アミンに対しても錯形成可能なポダンド型ホスト分子3および24-クラウン-8型ホスト分子4を合成した。これらの第二級アミノアルコールとの錯形成能と不斉識別能をクロロホルム中、NMR 滴定法により求めたところ、図1-3に示すように、18-クラウン-6型ホストの示す高い選択性には及ばないものの、これまで達成例の少ない第二級アミン類に対する不斉認識能を示すことを確認した。

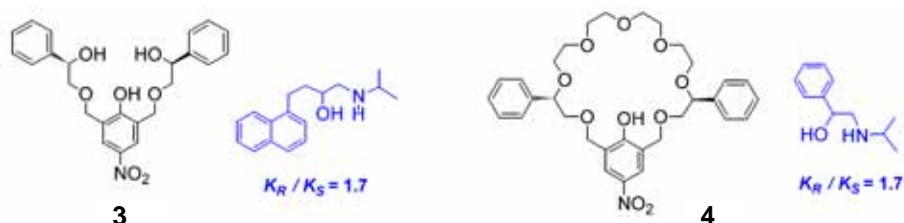


図1-3 .ポダンド型ホスト分子3および24-クラウン-8型ホスト分子4とそれぞれのキラル第二級アミンに対する不斉選択性の例

(2)研究成果の今後期待される効果

共役ポリマーにおける「分子ワイヤー効果」を利用して不斉認識能の増幅を実現した。ポリマー1では錯形成能が十分ではないため、このままでは実用レベルには達していないが、キラルホスト部分については錯形成能を向上させるためのさまざまなデザインと修飾が可能である。さらに、この原理を利用することにより、まったく異なるタイプのキラルホスト分子についても、その不斉認識能を原理的には増幅することが可能であり、実用的キラル蛍光センサーへの応用が期待される。

また、第二級アミンに対する不斉認識の研究は、多くの生理活性第二級キラルアミンが存在し、その活性が絶対配置に依存する系が多く知られているにもかかわらず、錯形成能と不斉認識能を備えたホスト分子に関する適切な分子設計指針がないため、研究がたち遅れている。本研究成果は、上記の点においてまだ満足のいくものではないが、新たな分子設計指針の基礎を与えるものである。

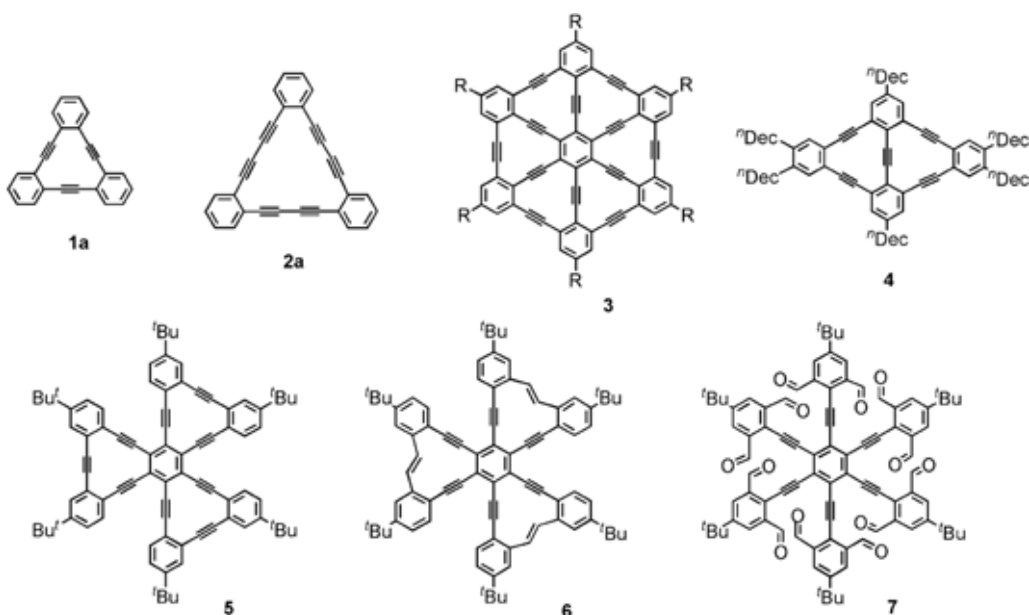
3.2 2次元混合混成型巨大炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成

(大阪大学 戸部グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

3.2.1 複数のデヒドロベンゾアヌレンから構成される巨大パイ電子系の合成

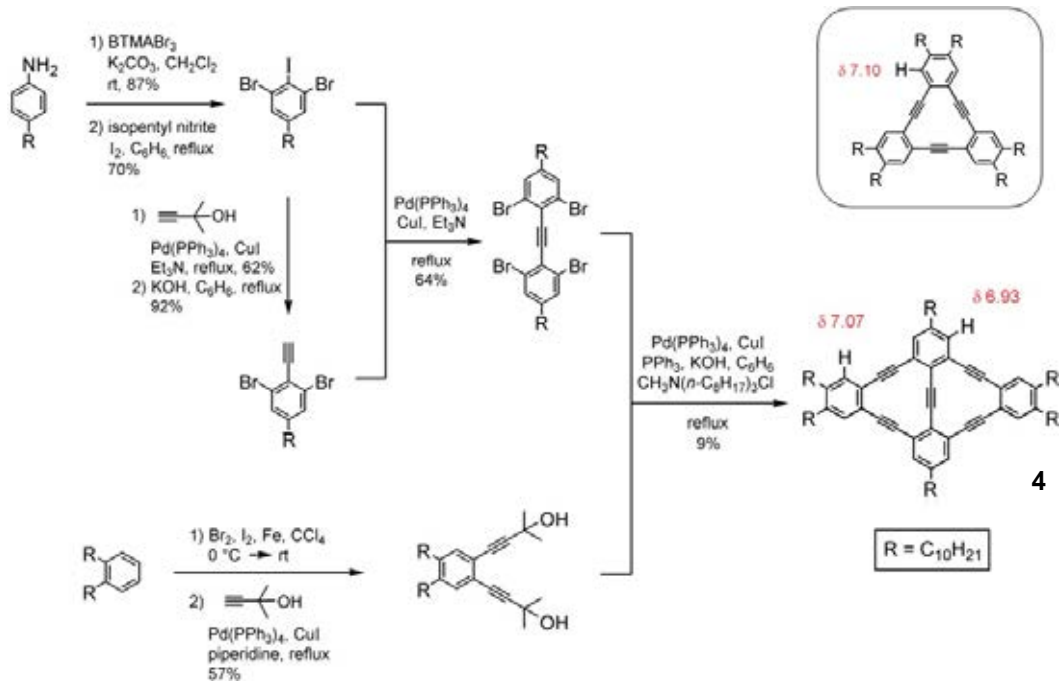
デヒドロベンゾ[12]アヌレン ([12]DBA) **1a** やデヒドロベンゾ[18]アヌレン **2a** は、芳香族性に関連して古くから知られている化合物であるが、近年、パイ電子系機能材料の構成ユニットとして注目を浴びるようになってきた。たとえば、[12]DBA を構成単位とする2次元構造の sp^2 - sp 混合混成型炭素同素体(グラフィン)や1次元構造の共役オリゴマーは、電気的・光学的特性の観点から興味ある物性を示すことが理論的に予測されている未知の新奇物質である。本課題では、熱力学的安定性や溶解度を考慮し、複数の[12]DBA から構成される巨大パイ電子系分子の合成と物性について研究した。具体的には、完全ホイール型化合物 **3** を最終的なターゲットと位置づけ、その部分構造を有する2縮環式化合物 **4** および放射状の3縮環式化合物 **5**、**6** を **3** に至るサブターゲットとした。



まず、菱形の2縮環式分子 **4** は、収束的な菌頭反応を用いることにより効率よく合成することに成功した(式2-1)。 **4** の ^1H NMR スペクトルから、二つの[12]DBA 骨格が縮合しているにもかかわらず、この分子が母体の[12]DBA **1a** と同程度の反芳香族性を維持していることが示唆された。また、UV-vis スペクトルならびに蛍光スペクトルにおいても吸収波長、波形ともに著しい変化は観測されなかったことから、この形の縮環では[12]DBA の特異な性質が維持されることが明らかとなった。1次元オリゴマーにおいて理論的に予想されている非線形光学特性について知見をうるため、 **4** の2次元超屈折率ならびに非線形吸収の測定を試みたが、実験誤差の範囲内の値しか得られな

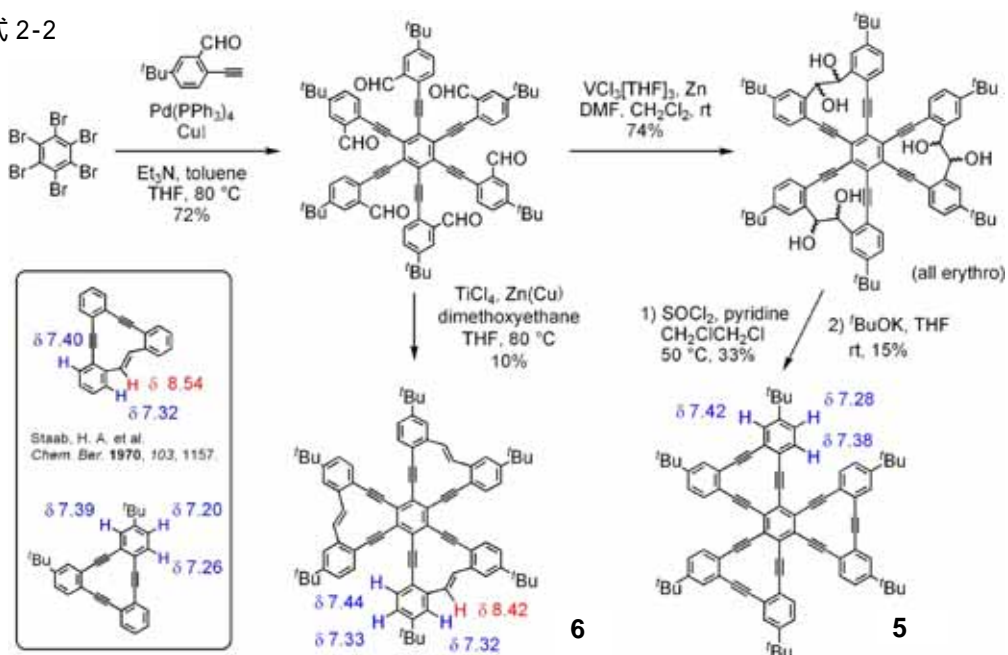
かった。これは、まだ共役鎖長が十分に長くないためであると思われる。

式 2-1



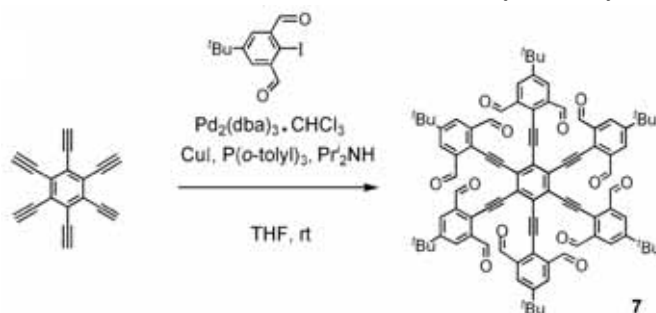
一方、放射状化合物 5、6 の合成においては、触媒的クロスカップリングではなく還元的カップリングと脱離反応を用いることにより、その合成が達成された (式 2-2)。すなわち、ホルミル基を持つフェニルアセチレン誘導体とヘキサブromoベンゼンとのクロスカップリングにより得られる 6 置換体のピナコールカップリングと脱離反応により 5 を、また McMurry カップリングにより 6 を合成した。¹H NMR スペクトルから、これらの化合物の 12 員環部分の反芳香族的性質は、それぞれ対応する単環状化合物

式 2-2



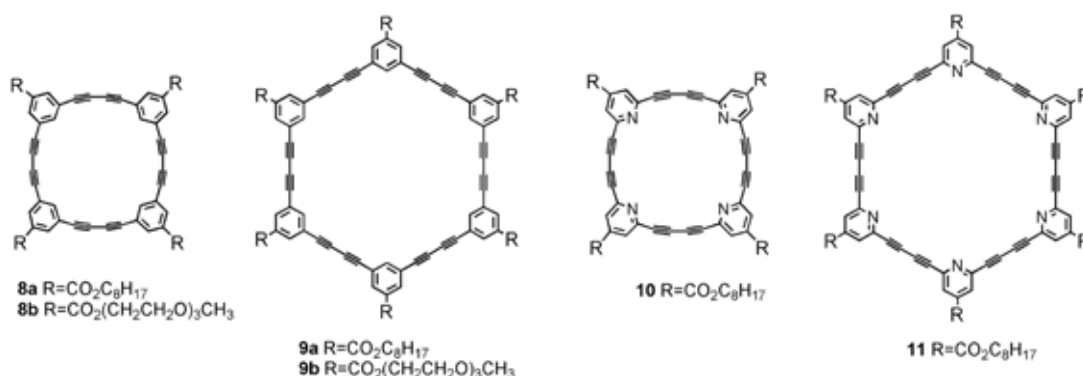
より減少しており、縮環モードの違いによる物性の相違が見られた。また、この研究の最終目標である完全ホイール型化合物 **3** を合成するため、その前駆体である 6 置換ベンゼン誘導体 **7** を効率よく合成する方法を見出した (式 2-3)。

式 2-3



3.2.2 平面型マクロサイクルの会合挙動の解明







我々は、ベンゼン環とアセチレンユニットにより構成される大環状化合物の中でも、平面構造を維持できる (shape-persistent な性質を有する) メタ架橋系に着目した。これらのマクロサイクルはナノメートルサイズの大きな空洞を形成し、その大きさに適合する分子の選択的な取り込み、溶液中でのパイ-パイ相互作用やソルボフォービック相互作用に基づく 1 次元会合体の形成、凝縮相でのディスコティック液晶相の発現、固体表面上への分子整列等の観点から興味をもたれている。これらの分子群のひとつとして、我々は大環状オリゴフェニレンブタジニレンを取り上げ、その合成と会合挙動に関する研究を行った。具体的には、メタシクロファン **8a**、**8b**、**9a**、**9b** とピリジン環を核とするピリジノファン **10**、**11** の溶液中における 1 次元自己集合、固体表面における凝集および固/液界面における 2 次元自己集合について調べた。



一般的に溶液中の自己会合の研究に用いられる NMR 法は、化学シフトという微視的情報しか与えないため、会合の全体像を把握するには必ずしも十分とはいえない。一方、蒸気圧浸透圧法 (VPO) を用いて束一的 (colligative) な濃度を測定すれば、多くの仮定を含んだモデルに依存はするものの、より巨視的な情報を得ることができる。そこで ^1H NMR 法と VPO 法を併用し、上記のマクロサイクルについてその濃度依存性を調べた。溶媒としては非極性溶媒 (クロロホルム)、芳香族溶媒 (トルエン)、極性溶媒 (アセト

ン、アセトニトリル、メタノール)を用いた。表 2-1 には、エステル側鎖がオクチル基のものトリエチレングリコールモノメチルエーテル基の化合物について、クロロホルム、トルエン、アセトン中において ^1H NMR 法と VPO 法を用いて測定した会合定数を、対応する鎖状化合物のデータとあわせて示している。 ^1H NMR 化学シフトの濃度依存性は、すべて二量化を仮定した非線形最小二乗カーブフィティングにより解析でき、非極性溶媒中では会合定数が二桁のオーダーであるのに対し、極性溶媒中では $K_{\text{dim}} = 10^5 \text{ M}^{-1}$ にも達するという結果になった。一方、VPO 法を用いた場合、クロロホルム中では ^1H NMR 測定の場合と同様に主に二量化が起こっていることが確かめられたが、トルエン中ではより大きな会合体(オリゴマー程度)が形成され、その会合定数は二量化の会合定数と同程度 ($K = 10^2 \sim 10^3 \text{ M}^{-1}$) であることがわかった。さらに、極性溶媒(アセトン)中では、図 2-1 のようなナノチューブ状構造をもつと予想される非常に大きな 1 次元会合体が形成され、多量体形成の会合定数 ($K \sim 10^3 \text{ M}^{-1}$) は二量化の会合定数 ($K_2 \sim 10^2 \text{ M}^{-1}$) より一桁大きいことが明らかとなった。この結果は、極性溶媒中では一旦二量体が生成されるとソルボフォービック相互作用によりさらに会合が促進され、多量体が形成されやすくなるという会合機構(nucleation mechanism)が働いていることを示している。

表 2-1 .NMR 法および VPO 法により求めたマクロサイクルならびに対応する鎖状化合物の溶液中における自己会合定数

	chloroform		toluene		acetone	
	NMR (30 °C)	VPO (40 °C)	NMR (30 °C)	VPO (60 °C)	NMR (30 °C)	VPO (40 °C)
 C₈H₁₇	$K_{\text{dim}} = 25.7$	$K_2 = 146$	$K_{\text{dim}} = 99^{\text{a}}$	— ^b	— ^b	— ^b
 TEG	$K_{\text{dim}} = 16.8$	$K_2 = 45$	$K_{\text{E}} = 119$	$K_2 = 111$ $K = 104$ ($K_{\infty} = 139$)	$K_{\text{E}} = 14400$	$K_2 = 552$ $K = 3370$
 C₈H₁₇	$K_{\text{E}} = 348$	$K_2 = 566$ $K = 342$ ($K_8 = 593$)	$K_{\text{E}} = 180000^{\text{c}}$	$K_2 = 1790$ $K = 1540$	— ^b	— ^b
 TEG	$K_{\text{dim}} = 44.0$	$K_2 = 118$	$K_{\text{E}} = 28000^{\text{c}}$	$K_2 = 350$ $K = 2580$	— ^d	$K_2 = 428$ $K = 2290$
 TEG	No association		No association		$K_{\text{dim}} = 9.1$	$K_2 = 39$
 TEG	No association		No association		$K_{\text{E}} = 84$	$K_2 = 76$ $K = 105$ ($K_{\infty} = 105$)

^a Extrapolated from toluene- d_8 / CDCl_3 mixtures. ^b Not determined due to poor solubility.

^c Extrapolated from higher temperatures. ^d Not determined because of extensive peak broadening.

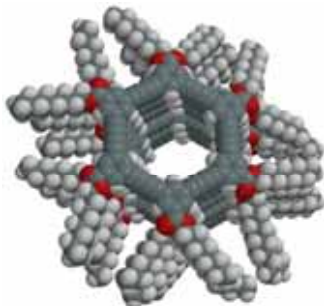


図 2-1 . ナノチューブ状構造を持つマクロサイクルの 1 次元会合体

溶液中とは異なり、固体表面上では平面的なマクロサイクルが2次元あるいは3次元的に整列した高次構造を形成する可能性があり、特に3次元構造の制御は分子エレクトロニクス観点から重要な課題となっている。そこで、キラルな側鎖を有するメタシクロファン(*R*)-8c、(*S*)-8cを合成し、会合によって誘起されるCDスペクトルをプローブとして、ガラス基板表面に凝集したマクロサイクル薄膜の会合状態について調べた。まず、溶液中の誘起CDスペクトルについて調べたところ、極性の高いCH₃OH/CHCl₃ = 8/2溶液中において弱いながらも誘起CDが観測された(図2-2)。このことは溶液中で形成される1次元会合体においてもキラル側鎖の立体効果により、ねじれのある方向がある程度制御されることを示している。次に、石英基板上に(*S*)-8cの溶液をスピコートして得られた固体薄膜のCDスペクトルについて調べたところ、比較的強い誘起CDが観測されたが、薄膜作製のために用いる溶媒によってCDスペクトルの形は著しく変化し、極性の反転も観測された(図2-3)。

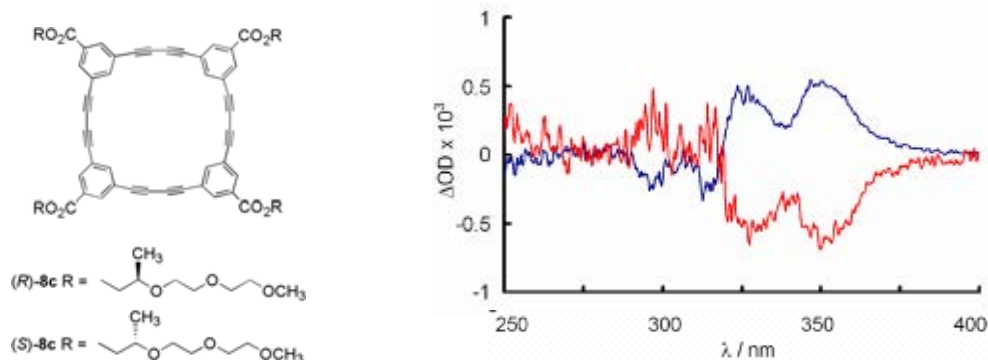


図2-3.マクロサイクル(*R*)-8c(赤) (*S*)-8c(青)の溶液中の誘起CDスペクトル(CH₃OH/CHCl₃ = 8/2, 2.5 × 10⁻⁴ M)

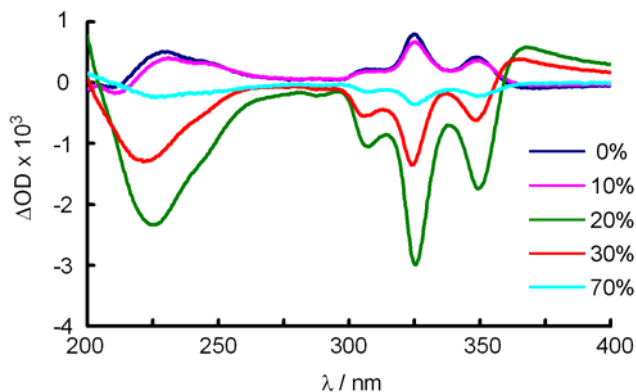


図2-2.マクロサイクル(*S*)-8cの固体薄膜の誘起CDスペクトル(CH₃OH in CHCl₃ = 0-70%, 3.8 × 10⁻³ M)

溶媒の違いによるCDスペクトルの反転現象についてさらに知見を得る目的で、固体薄膜のAFM観測を行った。その結果、図2-4に示すように、CHCl₃溶液から作成した薄膜では比較的小さな細長い凝集体が形成されているのに対し、CH₃OH/CHCl₃ = 2/8混合溶媒から作った薄膜では小さな凝集体が攪り合わさって大きな凝集体を形成していることがわかった。詳細な理由はまだ理解できないが、これがCDスペクトルが反転する

原因であると考えられる。

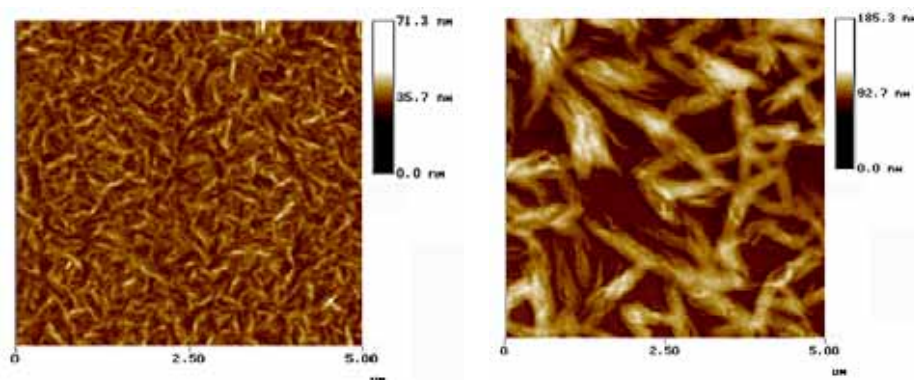


図 2-4 .マクロサイクル(*S*)-8c を石英基板上にスピコートして得られた薄膜の AFM 像 .(左) CHCl_3 (右) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3 = 2/8$

平面的なマクロサイクルの固体/溶液界面における 2 次元結晶は、固体表面のパターニングや分子レベルダイオードへの応用が期待されるため、多くの関心もたれている。そこで、マクロサイクル 8a、9a、10、11 の HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) /溶液界面における 2 次元自己集合について STM を用いて調べた。例えば、ピリジノファン 10 は図 2-5 に示すように、HOPG/1,2,4-trichlorobenzene (TCB) 界面において安定な 2 次元結晶を形成した。ピリジノファン 11 も HOPG 上で自己集合することがわかったが、10 に比べると鮮明な STM 像はえられていない。一方、シクロファン 8a も 10 と同様の格子定数をもつ 2 次元結晶を与えたが、これはやや不安定で STM 測定中に分解した。おそらく、自己会合が HOPG 上への吸着を妨げているものと思われる。さらに、溶液中での自己会合能の大きな 9a の場合は、まったく 2 次元結晶を観測することはできなかった。以上のように、HOPG 上における自己集合能は、溶液中での会合挙動を大きく反映することが明らかとなった。

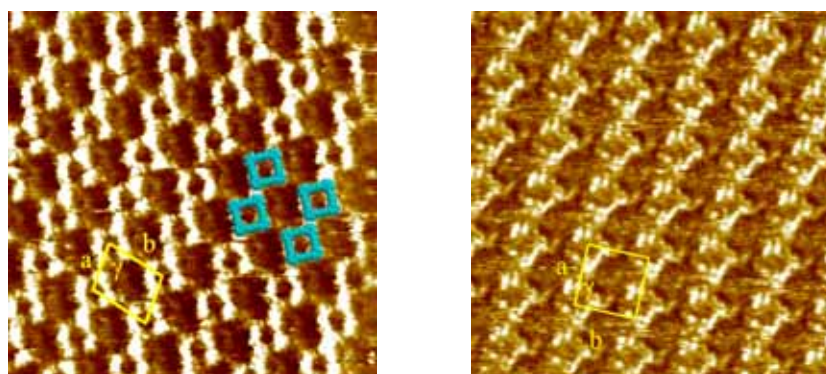


図 2-5 . マクロサイクルの HOPG/TCB 界面における 2 次元結晶の STM 像 .(左) ピリジノファン 10 (青色は 10 の分子模型)(右) シクロファン 8a

3.2.3 デヒドロベンゾアヌレンを用いる固/界面におけるパターン形成

さらに、三角形の構造を有する **1a** や **2a** のようなデヒドロベンゾアヌレン類が固体表面のナノパターンニングに最適の構造単位になりうると考え、それらのアルキル誘導体 **1b-g**、**2b-e** および菱形構造のビス[12]DBA **4** を用いて固体(HOPG)/溶液界面における自己集合体のSTM観測を行い、基質の形やパイ電子系の大きさ、側鎖の長さおよび溶媒の効果について系統的な研究を行った。その結果、これらの化合物が固/液界面において、カゴメ、ハニカム、ヘキサゴナル、リニアールといった多様なパターンの2次元ネットワークを形成し、それらは基質のコア部分の形と大きさ、アルキル置換基の長さ、および溶解度に著しく依存することが明らかとなった。一例として、HOPG/TCB界面における化合物**4**のカゴメ構造と**2a**のハニカム構造のSTM像を図2-6に示す。また、それらの模式図を図2-7に示す。パイ電子系のコアサイズと形、適切な長さをもったアルキル側鎖の噛み合い(interdigitation)が

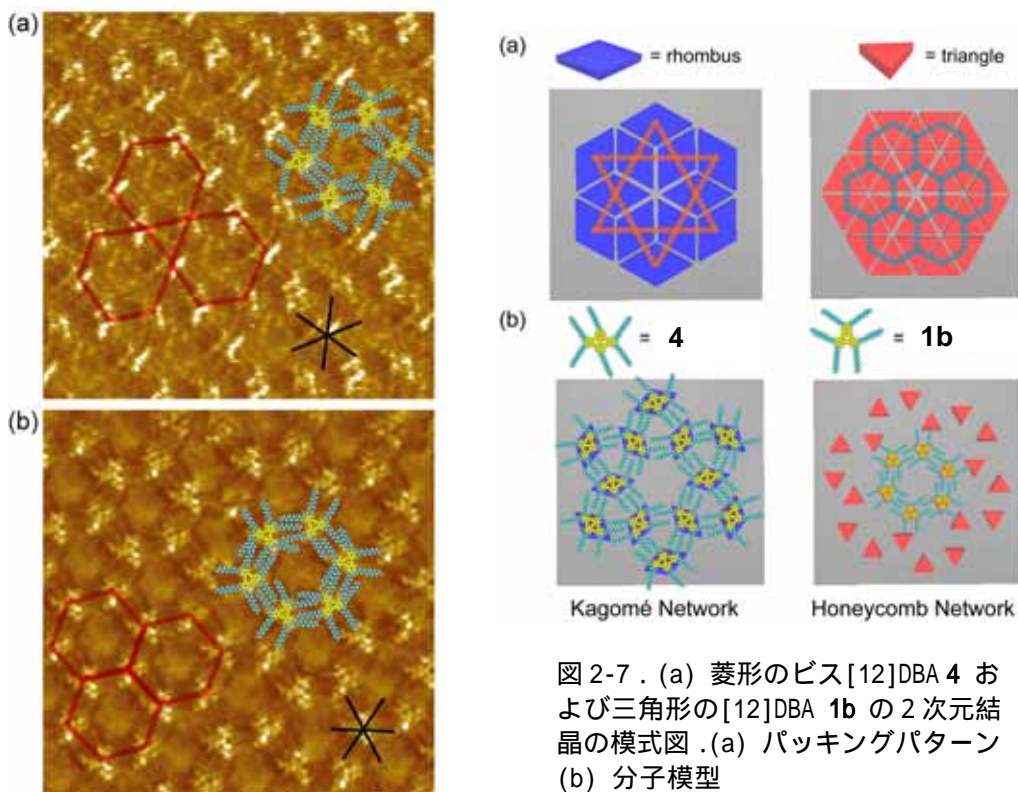
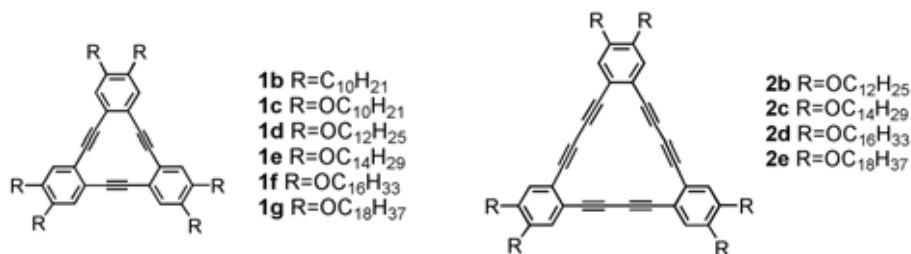


図 2-7 . (a) 菱形のビス[12]DBA **4** および三角形の[12]DBA **1b** の2次元結晶の模式図 .(a) パッキングパターン (b) 分子模型

図 2-6 . デヒドロベンゾアヌレン類の固(HOPG)/液(TCB)界面における2次元結晶のSTM像 . (a) 菱形のビス[12]DBA **4** (b) 三角形の[12]DBA **1b**

絶妙に組み合わせあって特異な結晶構造を形成している。実際、[12]DBA の系において **1e-g** のようにアルキル側鎖が長すぎるとハニカム構造はできない。また、**1b-d** と同じ長さの側鎖をもっている、[18]DBA **2b-c** のようにパイ系のコア部分が大きすぎるとリニア型の 2 次元結晶しかできない。特に、カゴメ構造は 3 次元結晶においてスピンプラストレーションの観点から興味のもたれている結晶構造であり、4 のカゴメ構造は 2 次元結晶において初めて観測されたカゴメネットワークの例であることは注目に値する。

(2) 研究成果の今後期待される効果

デヒドロベンゾ[12]アヌレン ([12]DBA) を構造モチーフとする巨大共役パイ電子系の合成に関する試行錯誤を通じて、漸く大きなパイ電子系構築の方法論が固まったといえる。現段階では、まだ理論的に予測されている非線形光学特性などの物性が観測できるほど大きなパイ電子系の構築には至っていないが、ドナー・アクセプター型置換基の導入により、これらの物性研究に適した化合物の合成が可能である。特に三角形の DBA の形と三つの頂点の間の電子的相互作用を利用して、まだまだ新奇物性を引き出せるものと期待される。

平面マクロサイクルの溶液中における 1 次元会合体形成に関する系統的研究により、測定法をはじめとし、分子の構造、側鎖の性質、溶媒の効果など、会合体形成に及ぼす様々な要因をほぼ明らかにすることができた。今後は、ナノチューブ状の 1 次元会合体の内部空間を利用した超分子化学への展開が期待される。そのためには、空孔内部にドナー性原子をもったマクロサイクルの会合体を形成する必要があるが、たとえばピリジノファン類 **10**、**11** は電氣的に陰性な窒素原子間の反発のため、溶液中では自己会合しない。以上の観点から、現在、このようなドナー性原子を有するマクロサイクルの会合体形成について研究を進めている。

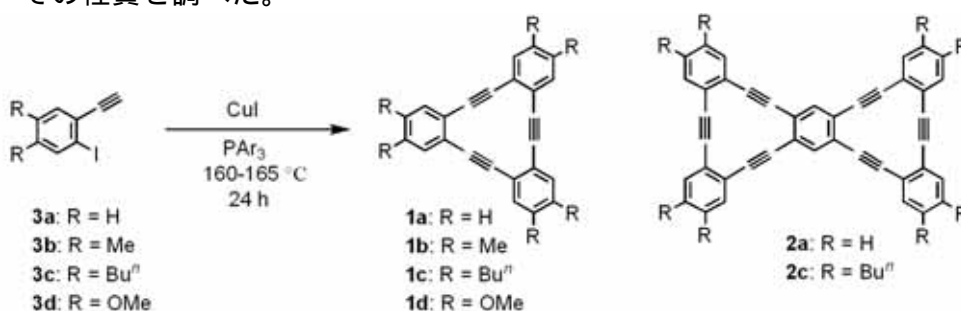
平面マクロサイクルやデヒドロベンゾアヌレン (DBA) 類の固体/溶液界面における 2 次元結晶の形成は、表面のナノパターンニングや表面上におけるホスト/ゲスト化学、さらには分子レベルダイオードへの応用など、学際的色合いが強く未開拓の界面におけるナノサイエンスの分野に大きく貢献すると期待される楽しい研究課題である。今後、大きな発展が期待される。

(首都大学東京 伊与田グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

3.2.4 デヒドロベンゾアヌレン類の合成と物性

グラファイトの平面共役系を形成するグラフェンシートを sp 炭素で拡張したグラフィン共役系は、伝導性や光学的性質の観点から興味もたれている。そこで、このような混合混成パイ電子系の部分構造を有するグラフィンモチーフ分子の合成を目的とし、その構成ユニットであるデヒドロベンゾ[12]アヌレン **1a** およびその誘導体 **1b-d** の合成法を新規に開発した(3-1)。本合成法は簡便であり、操作も簡単であるため、1の一般的な合成法として広く利用可能である。また、この反応を利用してデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格が2個集積した拡張パイ電子系化合物 **2a**、**2c** を合成して、その性質を調べた。



2a は非常に難溶性の化合物であり、溶液中の物性検討はまったくできなかったが、**2c** は有機溶媒に可溶であるので、その蛍光スペクトルと銀錯体の形成について調べた。図 2-8 に示すように、**2c** の蛍光スペクトルは大きなストークスシフト (190 nm) を示し、またこの発光が S_0 、 S_2 、 S_2 、 S_1 および S_1 、 S_0 という過程を経ているにもかかわらず比較的大きな量子収率 ($\phi_f = 0.21$) を示すことがわかった。**2c** の溶液に $AgBF_4$ を加えると、2対1錯体を形成することも見いだした。

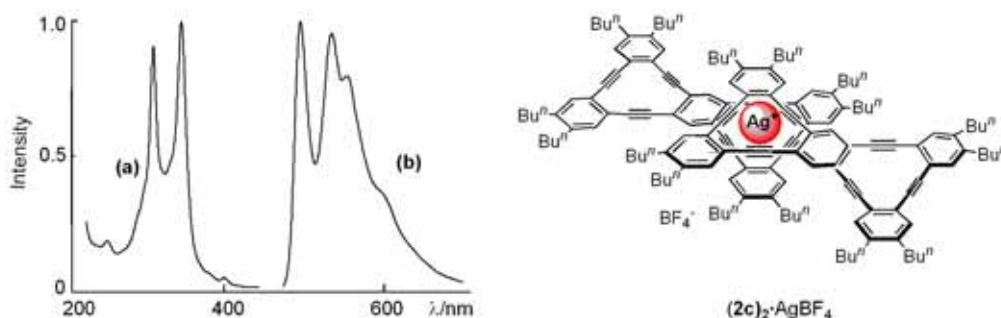
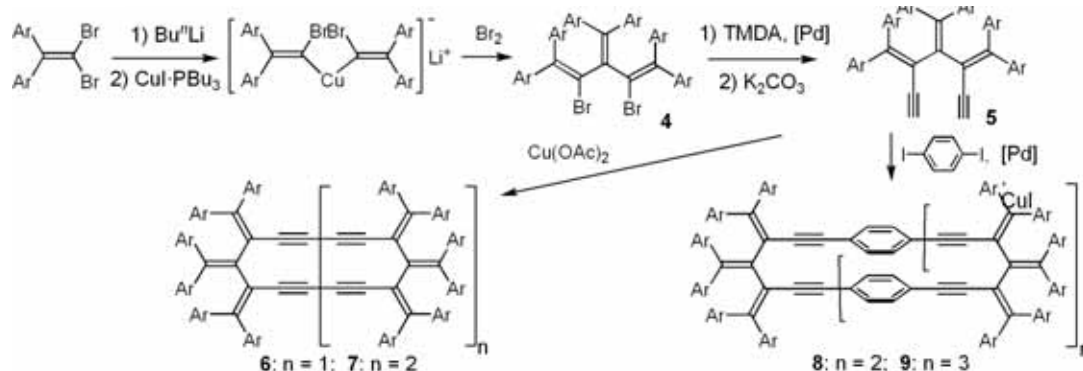


図 2-8 . (a)化合物 **2** の電子スペクトルと (b) 蛍光スペクトル

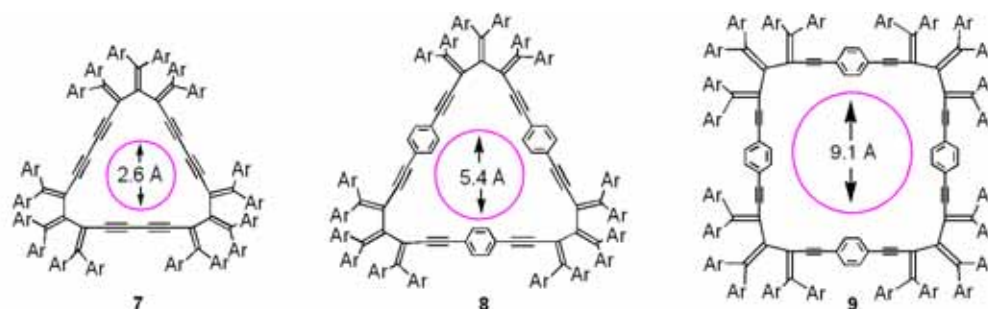
3.2.5 拡張ラジアレンの合成と構造および錯形成

2次元パイ電子系に関する研究の一環として、かさ高い置換基を有する交差共役系の研究を行い、アセチレンで拡張されたラジアレン型パイ共役系 6-9 の合成と構造および内部空孔の機能について研究した。拡張ラジアレン 6-9 は、銅アート型カルベノイド錯体の三量化を用いて[3]デンドラレン 4 を合成し、次いでジエチニル誘導体 5 とした後、5 のカップリング反応によって合成した (式 2-4)。

式 2-4

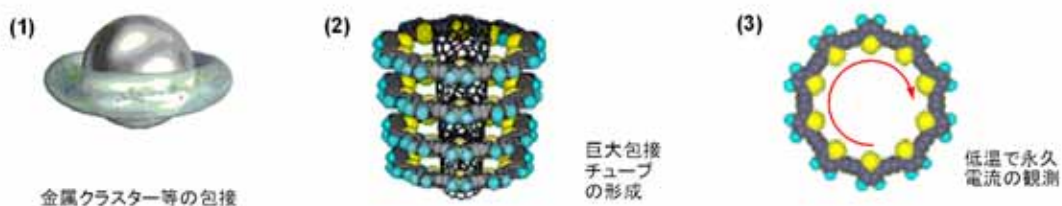


三量化生成物である拡張[9]ラジアレン誘導体 7 は D_3 対称性を有し、約 2.6 Å の内部空孔をもつと考えられ、内部空孔に銀イオンを取り込むことを明らかにした。さらにフェニレンユニットで拡張した 拡張ラジアレン類 8、9 はそれぞれ D_3 および D_4 対称性を有する大環状化合物であり、環反転を起こす動的な系であることがわかった。8、9 は大環状骨格の内部にそれぞれ 5.4 Å および 9.1 Å の空孔をもつ系であり、これを利用した超分子化学についても検討した。



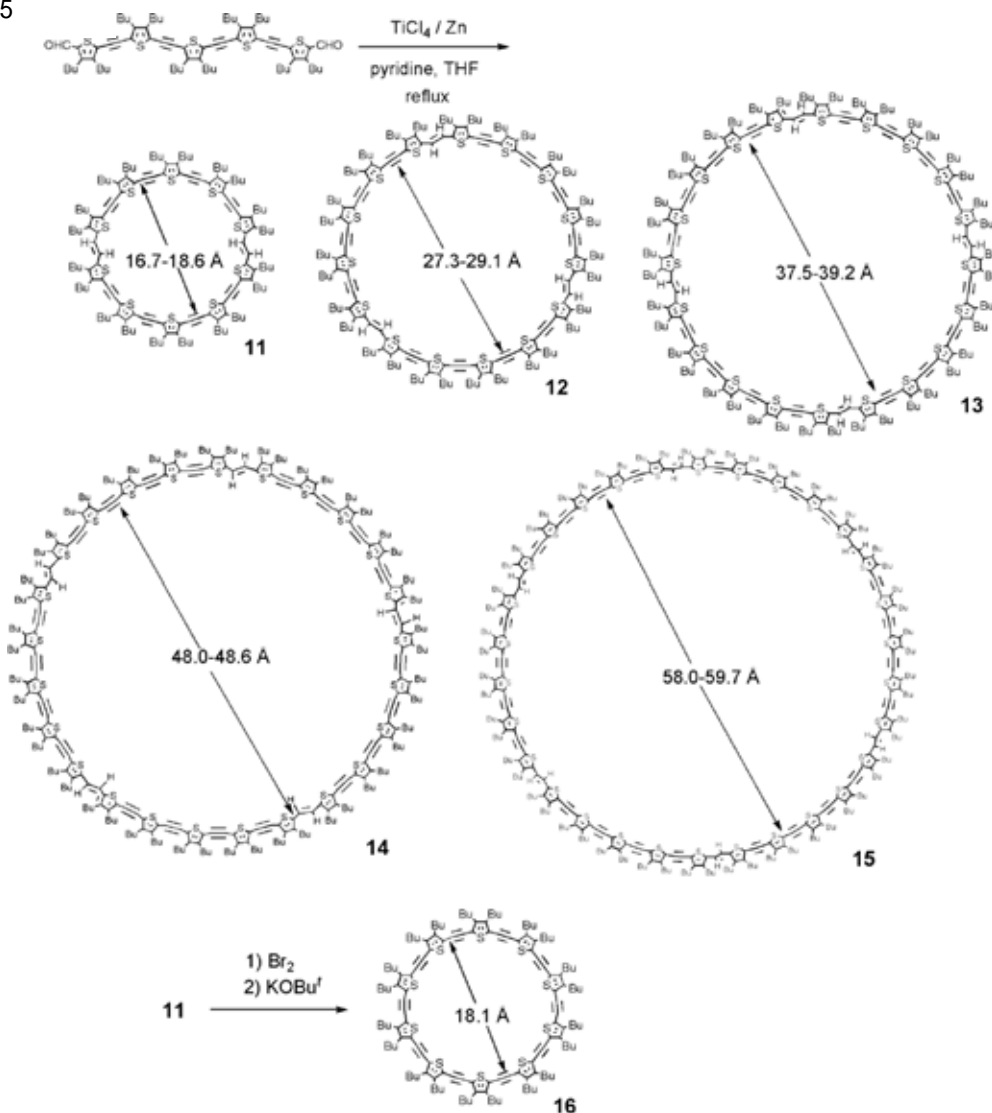
3.2.6 巨大環状オリゴ(チエニレン・エチニレン)の合成と物性

2次元 sp-sp² 混合混成型大環状化合物を用いると、非常に大きな環サイズを有する分子の設計が可能であり、ナノサイズからサブミクロンサイズの巨大環状共役分子が構築できる。このような大きな分子は、(a) 大きな分子とか金属クラスターの包接ができる、(b) 大きなチューブ型分子を包接して巨大チューブ構造を作る、(c) 低温で永久電流が誘起される、などの性質などが期待できる。



(a)-(c)の性質の発現が期待できる系として、チオフェン環の2,5位をアセチレンで結合した大環状オリゴ(2,5-チエニレン・エチニレン)を分子設計した。このような分子は平面構造をもつ大環状共役系化合物であり、分子軌道計算によると、10量体以上の高次オリゴマーではほとんど歪みのない骨格となり、分子は直径2.5 nmを超える円盤状になると予想される。また、オリゴチオフェンは高いドナー性を持ち容易に酸化できるので、そのカチオンラジカル塩には伝導性や磁性といった物性も期待できる。このような観点から、パイ拡張大環状オリゴ(2,5-チオフェン)類 11-16 を合成

式 2-5



し、その光学的性質や酸化還元挙動について調べた。11-15 の合成は、前駆体ジアルデヒド 10 の McMurry カップリングによって行い、二量体 11 (39%)、三量体 12 (9%)、四量体 13 (6%)、および五・六量体 14、15 (数%) を得た (式 2-5)。11、12、13、14 および 15 はそれぞれ環状 60、90、120、150 および 180 電子系であるが、中性状態では完全環状共役は起こさず、電子スペクトルにおける長波長部の吸収極大はよく似ている。しかし、11 の酸化還元電位の測定、およびカチオンラジカルの電子スペクトルは、60 電子系における環状共役を示し、大環状共役分子として使用可能であり、さらに、12-15 の種々のカチオンラジカル状態も作り分けることが可能であることがわかった。さらに、11 を臭素化、脱臭素化によってオリゴ (2,5-チエニレン・エチニレン) 16 に変換することにも成功した。

パイ拡張大環状オリゴ (2,5-チオフェン) 類のうち、環状 10 量体 11 については X 線構造解析によりその構造を調べた。図 2-9 に示したように、11 は 2 nm 程度の内部空孔を持つ巨大な円盤状の構造をしており、ほぼ平面の環状共役分子である。また、構造解析に成功した結晶では、結晶中に 1.5 分子のヘプタンを取り込んでいた。コラム構造を横から見た図よりわかるように、大環状リングは積層しており、巨大なコラム構造を作っていた。この系では、リングの内部に大きな空孔ができるが、結晶溶媒として取り込んだヘプタンとチオフェンに置換したブチル基がその空孔の内部を埋めるように配列している。11 はシクロヘキサン、オクタンなどを取り込んで結晶化するので、ホスト分子としての機能をもつ。

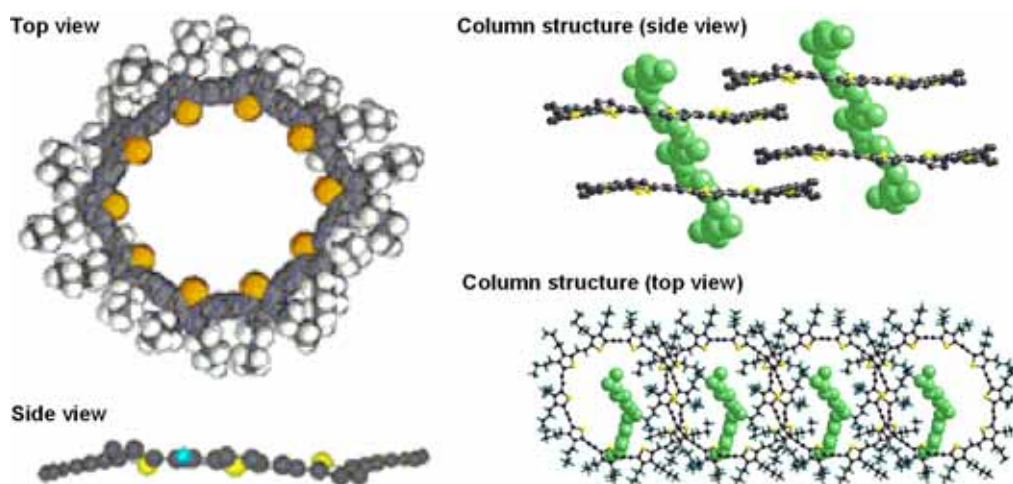


図 2-9 . 巨大環状分子 11 の X 線結晶構造解析

巨大環状分子 12-15 は特徴的な蛍光を示す酸化還元系であり、ヨウ素をドーブすると半導体程度の電気伝導性を示す。また、興味深いことに 13 はナノスケールの分子ワイヤーを形成することがわかった。図 2-10 に示すように、13 はクロロホルム・酢酸エチ

ル溶液から分子ワイヤーを生成し、その光学顕微鏡写真から直径数百 nm 程度のワイヤーが出来ていることが観測された。このワイヤーの構造に関しては、不明の点も多いが、13 が積層してカラム構造を作り、さらに束になったものと考えている。

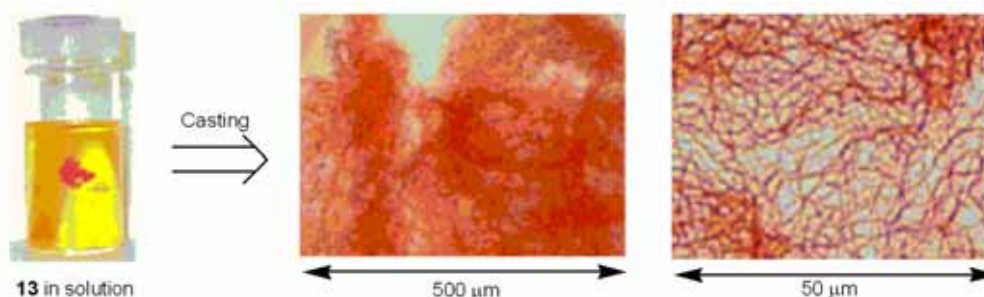


図 2-10 . 巨大環状分子 13 から得られた分子ワイヤー

本研究で合成した巨大環状分子 11-15 は、共役酸化還元系であるというこれまでの巨大分子に無い特徴を有している。また、11 から単結晶が得られ 13 から分子ワイヤーが得られたことからわかるように、11-15 は自己組織化する系であり、さらにカチオンラジカルも容易に生成するので、種々のカラム構造の構築が可能である。このような特徴のほかに、最初に記したオリゴ(2,5-チエニレン・エチニレン) 16 のような分子は非常に高い対称性をもつので、巨大分子としては非常に単純なスペクトルを示し、超分子の形成やホスト ゲスト相互作用の解析が容易となっている。

(2) 研究成果の今後期待される効果

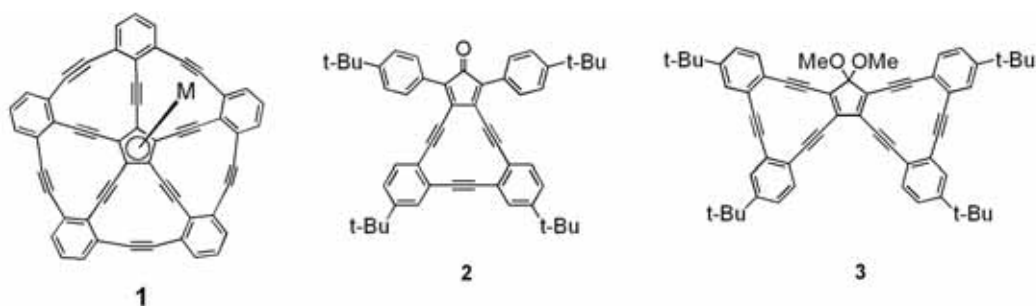
本研究の結果、ヘキサデヒドロ[12]アヌレン 1 が効率的に合成できるようになった。そこで、これまで十分な展開ができなかったヘキサデヒドロ[12]アヌレン 1 を用いる化学が加速度的に進展するものと期待している。また、拡張ラジアレン系 7-9 に関しては、その特異な構造と物性がホスト ゲスト化学を通して明らかになるものと予想している。さらに、拡張オリゴチオフェン系 11-16 については、これまでに例のない巨大共役系であることから、その単分子スペクトロスコピーや低温での永久電流の誘起に興味を持たれる。11-16 は比較的強い蛍光を示すドナー分子であるため、その単分子スペクトルの測定は容易であると期待している。また、11-16 の分子集合体の性質としては、そのラジカル塩の電気伝導性と磁性であり、11-16 が内部に大きな空孔を持つことを利用した「電導性または磁性クラスターを内包したラジカル塩の調製」や「カラム構造をナノチューブで覆う試み」など、これからの課題である。さらに、11-16 には「結晶構造」と「分子ワイヤー」という二つのモルフォロジーが可能であることから、これらの特性を使い分けるとナノサイエンスにおいて幅広く利用可能な共役パイ電子系となる可能性を持っている。

(奈良先端大学院大学 垣内グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

3.2.7 5員環とデヒドロベンゾアヌレンの縮環系の合成

フラレンやカーボンナノチューブのような曲面型共役パイ電子系化合物は、その構造に由来する特異な物性を示すことが明らかとなっている。本研究課題では、このような曲面型共役パイ電子系に新たに三重結合性の sp 混成炭素原子を組み込んだ混合混成型共役パイ電子系化合物の合成およびその物性研究を目的とした。具体的には、研究ターゲットとして、曲面構造をもつコラヌレンに三重結合を挿入した構造をもつ sp - sp^2 混合混成型共役パイ電子系のコラヌレンイン金属錯体 **1** を取り上げた。化合物 **1** は、5員環の周辺にデヒドロベンゾ[12]アヌレン ([12]DBA) が完全に縮合したホイール形構造を持っているが、5員環と[12]DBAの縮環系はこれまでまったく知られていないため、まずそのような骨格合成法の開拓が重要な課題であると考えた。このため、より単純な合成ブロックである1縮環式化合物 **2** およびバタフライ型の2縮環式化合物 **3** を **1** にいたる前駆体と位置づけ、その合成について検討した。



我々は、テトラハロシクロペンタジエノンアセタール **4** の 3、4-位と 2、5-位ではカップリング反応に対する反応性が異なることを見出しているの、それを利用することにより 3、4-位、2、5-位へ逐次的に異なるエチニル基を導入し、上記の化合物の合成を行った。

[15]アヌレノン誘導体 **2** を合成するため、まずテトラクロロ体 **4a** の 3、4-位のみエチニル基を導入したジエチニル置換体 **5** に導いた。次に、**5** のエチニル末端保護基を反応系中で脱保護しながらジヨードトラン **6** と菌頭カップリングさせた。続いて、鈴木-宮浦反応を用いて 2、5-位に 4-*t*-BuC₆H₄ 基を導入し、**7** を得た。最後に、50%トリフルオロ酢酸水溶液で処理することにより、目的とする **2** を合成した(式 2-6)。

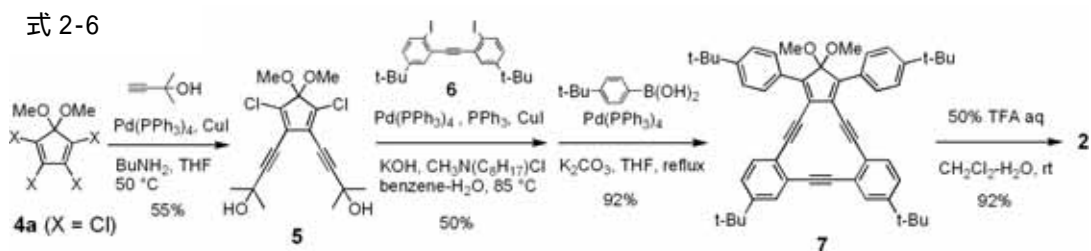


表 2-2 に、2 および参照化合物 7、8 の ^1H NMR 化学シフトの実測値を DFT 計算 (B3LYP/6-31G *) による理論値とあせて示す。2 の芳香環のプロトン (H_a 、 H_b 、 H_c) のシグナルは、参照化合物 7、8 の対応するプロトンに比べて低磁場に現れている。このことは、2 の [15]アヌレノン部に反磁性環電流による非しゃへい効果が働いていることを示している。また、2 および 8 の IR スペクトルにおけるカルボニル基の伸縮振動はそれぞれ 1696 cm^{-1} 、1703 cm^{-1} に観測されることから、2 のカルボニル基がより分極していることがわかる。以上の結果は、14 パイ電子系芳香族である分極した [15]アヌレニウムイオン 2 の極限構造を反映している。実際、芳香族性の指標となる Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS) 値は、12 員環の中央において -1.4 となり、わずかながらも芳香属性を示すことが理論的にも証明された。

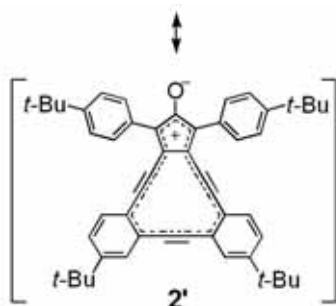
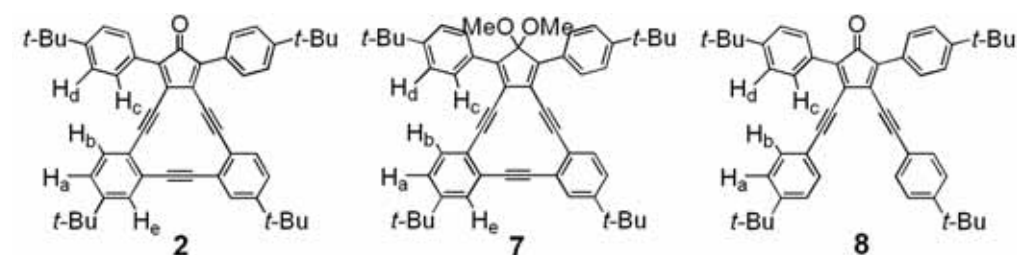


表 2-2 . 化合物 2、7 および 8 の実測 (CDCl_3) ならびに理論的 ^1H NMR 化学シフト

	H_a	H_b	H_c	H_d	H_e
2	7.53 (7.35)	7.71 (7.73)	8.17 (8.38)	7.54 (7.34)	7.86 (7.66)
7	7.48 (7.08)	7.67 (7.08)	8.48 (7.85)	7.51 (7.32)	7.75 (7.37)
8	7.44 (7.28)	7.54 (7.40)	8.06 (8.16)	7.48 (7.24)	

カッコ内は DFT 計算による理論値

また、2 の UV-vis スペクトル (図 2-11) の末端吸収は 550 nm 付近まで延びており、8 のベンゼン環間を三重結合でリンクすることによって共役系が大きく拡張されていることを示している。

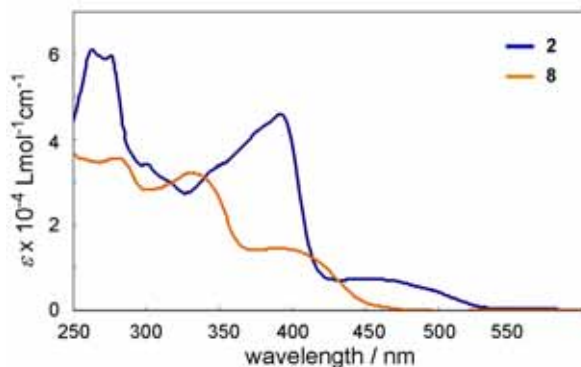
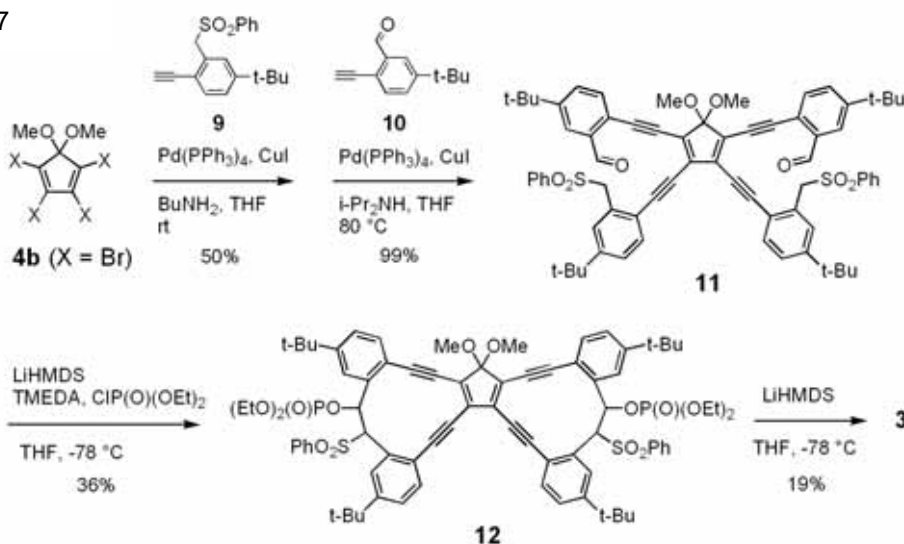


図 2-11 . 化合物 2 (青) と 8 (赤) の THF 中における UV-vis スペクトル

次に、これまでの合成戦略を踏襲し、種々のテトラエチニル化されたシクロペンタジエノン誘導体とジヨードトラン 6 とのカップリングによりバタフライ型 2 縮環式化合物 3 の合成を検討したが、この方法では目的を達することはなかった。シクロペンタジエノン環の 2-位と 3-位の結合角が広がっているため、環化カップリングが生じなかったと考えられる。そこで方針転換し、まず官能基を有するフェニルエチニル基を位置選択的に導入し、その官能基を利用して単結合でベンゼン環を連結した後、2 回の脱離反応により三重結合へと変換する方法について検討した。このため、テトラプロモ体 4b の 3、4-位および 2、5-位の反応性の差を利用して、オルト位にスルホニルメチル基あるいはホルミル基を有するフェニルアセチレン誘導体 (9 および 10) を、菌頭反応を用いて順次導入した。こうして得た 11 の強塩基を用いた炭素 - 炭素結合形成反応により、ベンゼン環を単結合で連結した 12 を合成し、さらに強塩基を用いて 12 からスルフィン酸とリン酸を連続的に脱離させることにより目的とする 3 の合成を達成した (式 2-7)。

式 2-7



合成した 3 の X 線結晶構造解析より、分子中の左右の [12]DBA ユニットは共平面上にあり、分子全体ではほぼ完全に平面構造をとることが確かめられた (図 2-12)。また、化合物 3 は、4n パイ電子系が連結した構造を有しているため反芳香族性を示すことが予想されるが、実際、図 2-13 に示すように、3 の芳香環のプロトンは参照化合物 13 に比べて著しく高磁場側に観測された。

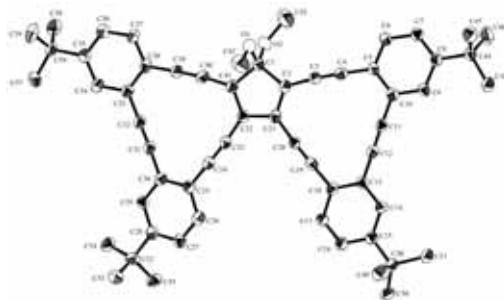


図 2-12 . バタフライ型 2 縮環式化合物 3 の X 線分子構造

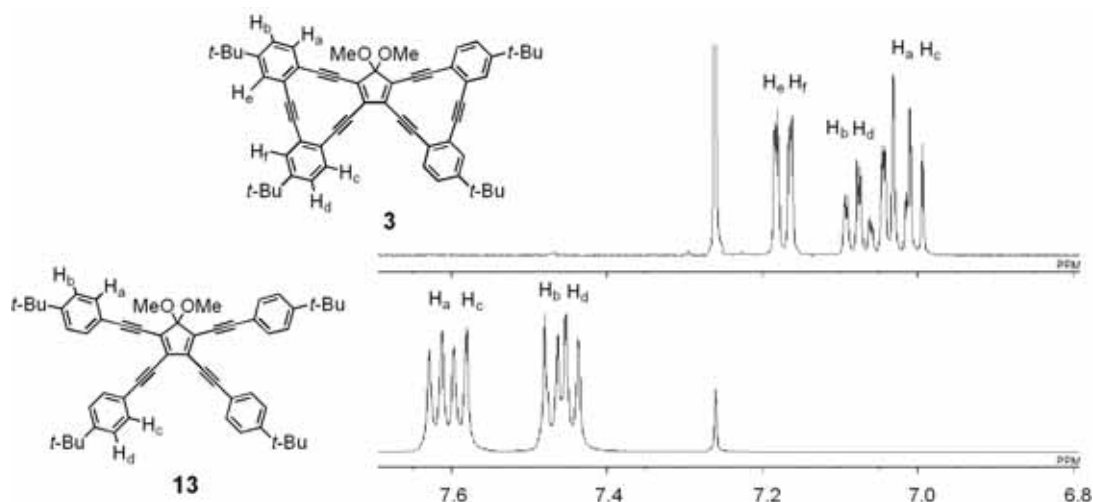


図 2-13 . 化合物 3 と 13 の ^1H NMR スペクトル (CDCl_3)

一方、紫外可視吸収スペクトルでは、3 の末端吸収は 600 nm 付近まで延びている (図 2-14)。関連するトリスベンゾヘキサデヒドロ[12]アヌレンおよびその類縁体が 400-450 nm までしか吸収を示さないことを考えると、二つの反芳香族ユニットが連結された 3 の電子状態は非常に興味深い。

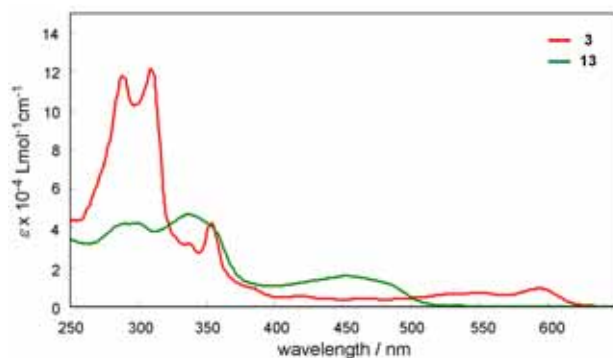


図 2-14 . 化合物 3 (赤) と 13 (緑) の THF 中における UV-vis スペクトル

(2) 研究成果の今後期待される効果

本研究では、5 員環を含む sp-sp^2 混合混成型共役パイ電子系の構築に関して、さまざまな合成法の試行錯誤を繰り返し、5 員環核から sp 混成をもつアセチレン部の連結・拡張のための有効な手法を絞り込むことができた。その中で、たとえばバタフライ型分子 3 のように従来知られていない特異なパイ電子系を合成することに成功した。今後、これらの物性研究により光学材料への応用が期待される。さらに、合成法に関する知見をもとに、これまで報告されていない完全ホイール型シクロペンタジエニリド化合物 1 の合成への足がかりができたものと考えている。

3.3 3次元高反応性ポリインの生成とフラレン構造への変換成

(大阪大学 戸部グループおよび近畿大学 若林グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

フラレンの有機化学的合成は、フラレン生成機構の解明やグラファイトの蒸発では得ることができないフラレン類を選択的に合成しうる方法として大きな可能性を有している。最近、ボストン大学のグループにより、塩素化された芳香族炭化水素からの C_{60} フラレンの合成が報告されたが、戸部グループでは、環状ポリインがフラレンの生成機構に関与しているという知見に基づき、若林グループとの連携のもと、高反応性ポリインからのフラレン類の合成について検討した。高反応性ポリインを発生させるための前駆体ユニットとしては、すでに戸部グループで開発し単環状ポリイン(シクロカーボン)などの高反応性ポリインの生成に有効であったジエチニルプロペランユニットを用いた。また、ジエチニルプロペラン以外の高反応性ポリイン前駆体ユニットの開発についても検討した。

3.3.1 高反応性環状ポリインの生成と同定

まず、この手法を用いた高反応性分子の生成に関する研究の一環として、極めて大きな歪みを有するオクタデヒドロジベンゾ[12]アヌレン 1 の生成と分光学的同定について検討した。この分子は、DFT 計算 (B3LYP/6-31G^{*}) による理論的予測に基づけば、図 3-1 に示すように中央の三重結合がおよそ 30° も直線構造から折れ曲がった構造を持つと考えられ、構造が同定されれば最も大きなひずみを有する sp 共役系となる。

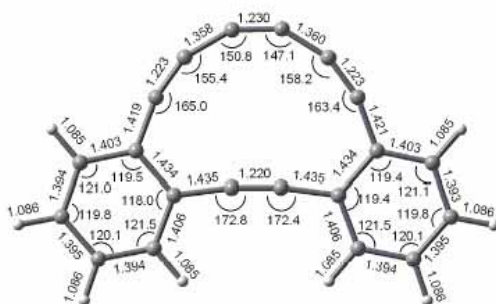


図 3-1 . 高ひずみ[12]DBA 1 の DFT 計算 (B3LYP/6-31G^{*}) による理論的構造

化合物 1 の前駆体としてプロペランユニットを有する [12]DBA 2 を合成し、溶液中で光照射したところ、1 と 2 の [4+2] 付加体 3 が生成し、フラン存在下の光照射ではフラン付加体 4 が得られた (式 3-1)。これは明らかに 1 の生成を示唆するものであるが、溶液中では 1 を分光学的に検出することはできなかった。

そこで 2 をアルゴンマトリックス中、20 K にて光照射し、生成した 1 を FT-IR にて同定した。図 3-2 には光照射により得られた差スペクトルと DFT (B3LYP/6-31G^{*}) 計算により求めた理論スペクトルを示す。両者が一致することから、高度に歪んだ環状ポリイ

ン 1 の存在が証明された。

式 3-1

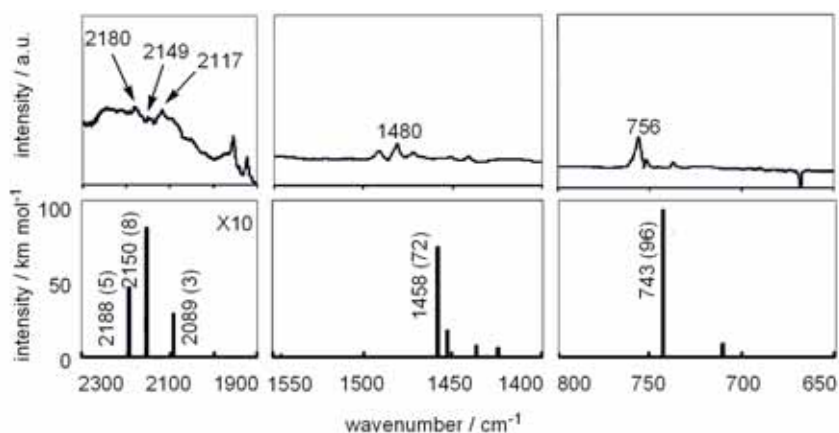
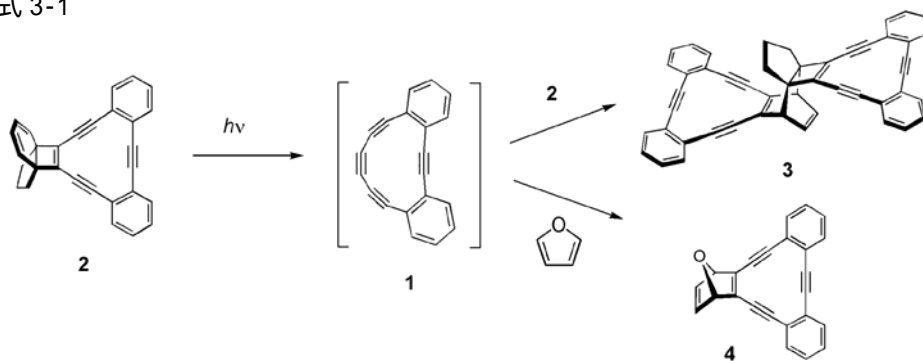
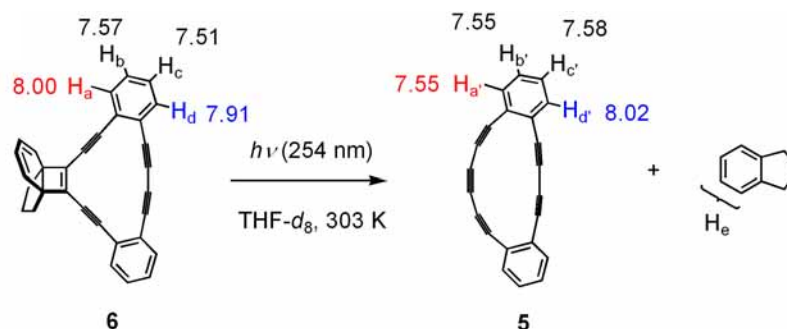


図 3-2 . (上段) アルゴン中 20 K 下で前駆体 2 を照射して得られた FT-IR 差スペクトル (下段) DFT 計算(B3LYP/6-31G*)に基づく 1 の理論 IR スペクトル

一方、1 の高次同族体である [14]DBA 5 は、1 よりもひずみが少ないため、室温下で検出できる可能性がある。そこで、5 の前駆体として 2 に対応するプロペラン誘導体 6 を合成し、THF- d_8 溶液中で照射を行ったところ、5 に帰属可能なシグナルが観測された (式 3-2、図 3-3)。シグナルの帰属は DFT 計算 (B3LYP/6-31G*) に基づいて行った。このように、[14]DBA 5 は溶液中、室温下である程度の寿命をもつ化合物であることがわかったが、単離できるほどの安定性はなかった。また、種々のモデル化合物についても理論的シフトの計算を行った結果、5 は前駆体 6 よりもわずかながら芳香族性が小さいという結論に至った。

式 3-2



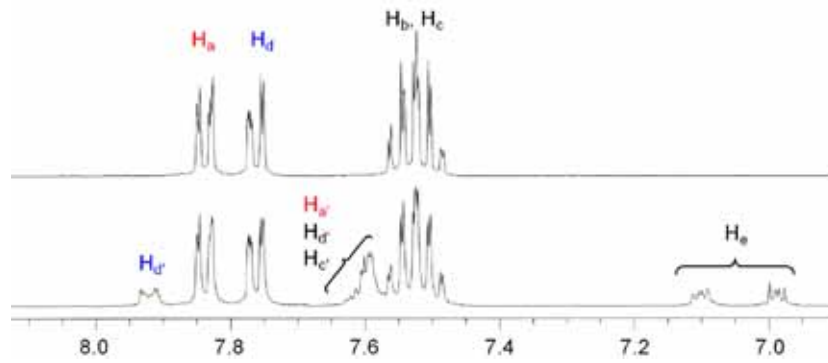


図 3-3 .(上段) 前駆体 **6** の ^1H NMR スペクトル (THF- d_6) (下段) 光照射後の ^1H NMR スペクトル . **5** とインダンのシグナルが観測される .

ジエチニルプロペランユニットは高反応性ポリインの前駆体ユニットとして非常に優れた骨格であるが、さらに合成が容易で安定な高反応性ポリイン前駆体ユニットを開発する目的で、メチレンビスクロ[4.3.1]デカトリエン骨格を設計した。この設計は、この骨格からインダンが脱離して生じたビニリデン中間体からアセチレンへの転位反応が起こるとする仮定に基づいている。実際、拡張ラジアレン構造を有する環状オリゴマー**7a-d** を合成し、それらのレーザーデソ・ブションマスペクトル (LDMS) を測定したところ、対応するシクロカーボン (C_{18} 、 C_{24} 、 C_{30} 、 C_{36}) のアニオンが生成することを確認した (式 3-3)。一例として環状 6 量体 **7d** の LDMS を図 3-4 に示す。

式 3-3

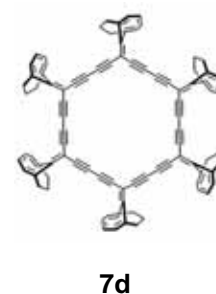
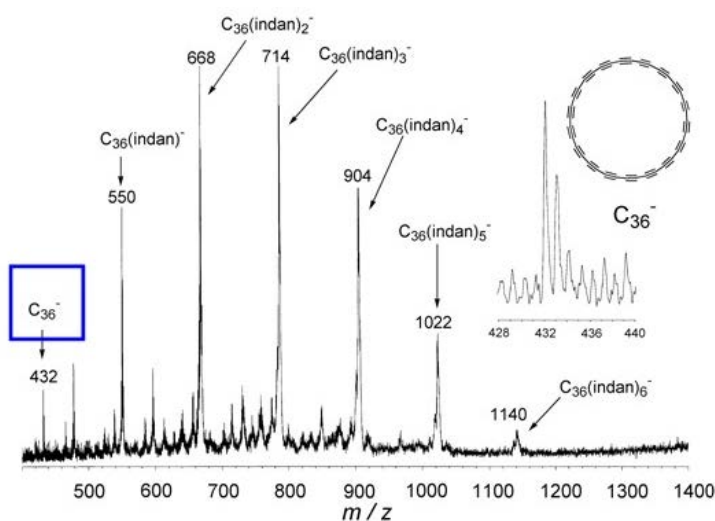
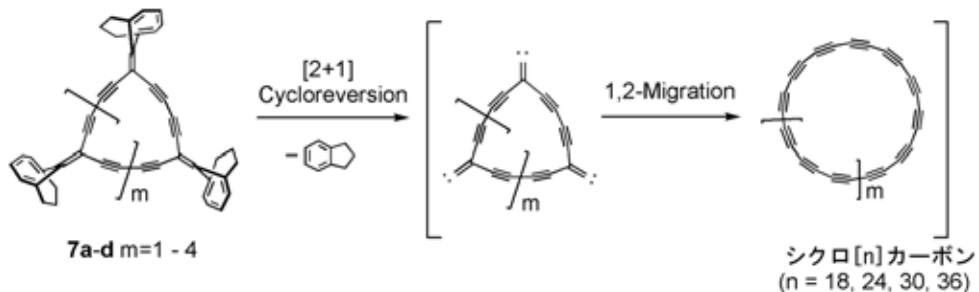


図 3-4 .ラジアレン型シクロカーボン前駆体 **7d** の LDMS マスペクトル

3.3.2 高反応性3次元ポリインの生成とフラレン骨格への変換

我々は、先に炭素数 60 個のシクロファン型前駆体 **8a** の LDMS において、3次元ポリイン $C_{60}H_6$ **9a** を経て C_{60} フラレンが生成することを見いだしている。 C_{60} をより効率よく生成させることを目的として、C-H 結合よりも結合解離エネルギーが小さな C-Cl 結合を持ち、脱離が起こりやすいと期待される塩素誘導体 **8b** を合成した。**8b** の LDMS を測定したところ、図 3-5 に示すように、陽イオンモードにおいても極めて顕著な C_{60}^+ イオンを検出することに成功した(式 3-4)。しかし、前駆体 **8a**、**8b** を用いて真空熱分解反応やレーザー照射等による C_{60} 分子の大量合成を試みたが、微量の C_{60} の生成を確認できたものの、それらが前駆体分子の分解物由来ではなく前駆体から直接生成したという証拠を得るには至らなかった。

式 3-4

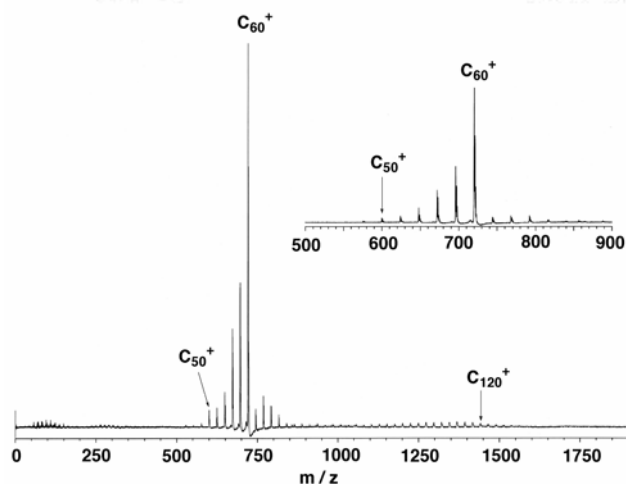
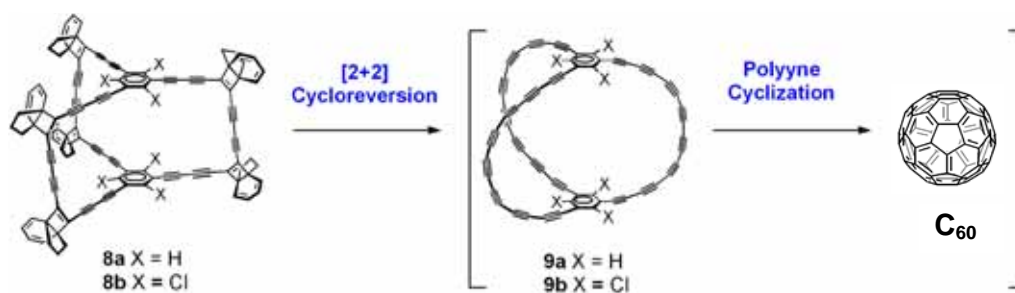


図 3-5 C_{60} 前駆体 **8b** の陽イオンモード LD TOF マスペクトル。(挿入) C_{60} 付近の拡大

次に、同様の手法を用いて、通常の方法では得にくい炭素クラスターのサイズ選択的生成について検討した。まず、 C_{60} よりも小さなカゴ型炭素クラスターでその存在が議論的になっている C_{36} を取り上げた。 C_{36} は高反応性ポリイン $C_{36}H_8$ **11a** あるいはその塩素誘導体 $C_{36}Cl_8$ **11b** のポリイン環化により生成するものと仮定し、それらの前駆体シクロファン型化合物 **10a**、**10b** を合成した。**10a** の LDMS を測定したところ、対応するポリインアニオン $C_{36}H_8^-$ **11a** が観測されたが、そこからの脱水素はまったく観測されなかった。一方、**10b** の LDMS においては、 $C_{36}Cl_8$ **11b** から段階的に脱塩素化が起こり、 C_{36} アニオンが生成することを見いだした(式 3-5、図 3-6)。

式 3-5

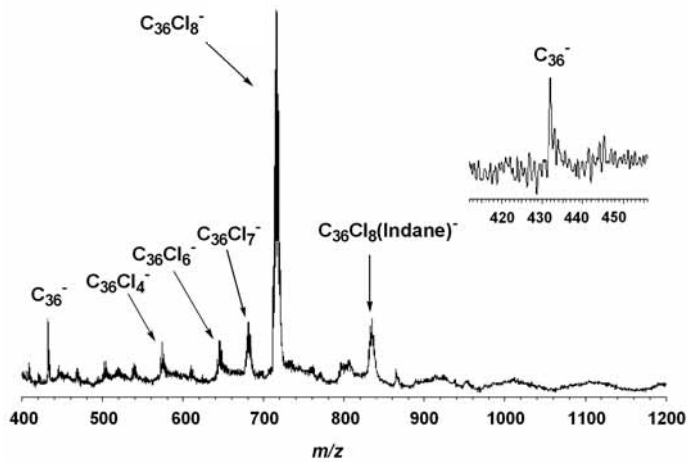
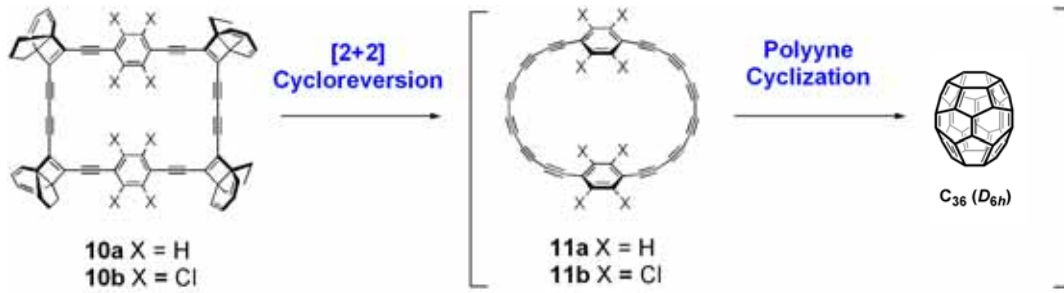
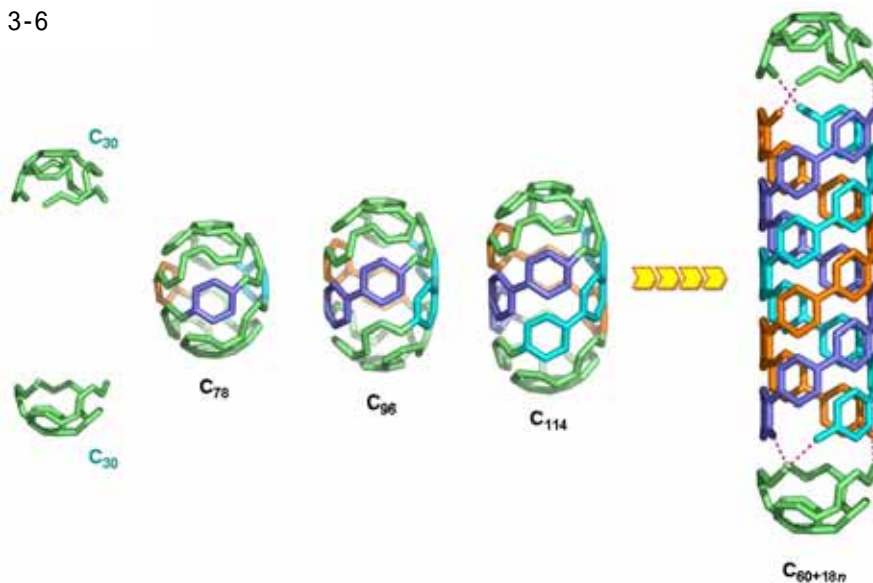


図 3-6 . C_{36} 前駆体 10b の陰イオンモード LD TOF マスペクトル .(挿入) C_{36} 付近の拡大

さらに、本手法を従来のフラーレン合成法では得にくい高級フラーレンの選択的生成に応用する計画を立てた。すなわち、ポリイン環化により C_{60} を生成する前駆体 9a、9b を上下二つの C_{30} ユニットに切断し、その間に 3 個のパラフェニレン、パラピフェニレン、パラターフェニレンユニットを挿入すると、それらはそれぞれ C_{78} 、 C_{96} 、 C_{114} に環化異性化する可能性があると考えた(式 3-6)。この仮定を一般化すれば、 C_{60+18n} の一般的合成法を導くことができる。

式 3-6



この仮説を実証するため、手始めに C_{78} 前駆体 **12a**、**12b** を合成し、その LDMS を測定した。その結果、対応するポリインアニオン **13a**、**13b** の生成とともに、**13b** の場合はさらに脱水素と脱塩素化が起こることにより C_{78} アニオンが生成することを見いだした（式 3-7、図 3-7）。水素が完全に脱離していない水素化体のイオンも観測されたが、こうして生成した C_{78} アニオンがフラレーン構造を有していることは、その特徴的なフラグメンテーションパターンから推測される。以上のように、巧妙に設計された有機化合物前駆体から発生させたポリインの分子内反応により、高級フラレーンを選択的に生成することに初めて成功した。

式 3-7

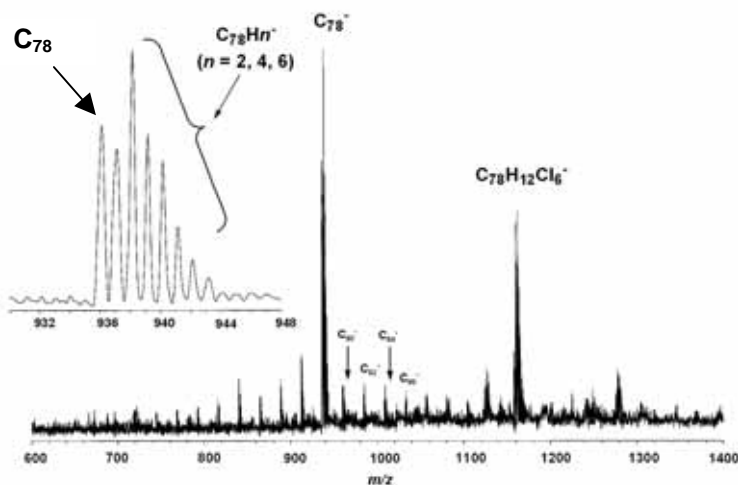
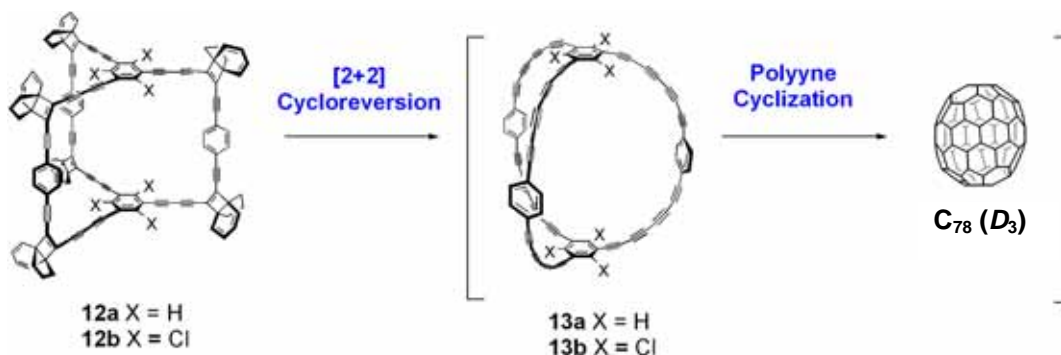


図 3-7. C_{78} 前駆体 **12b** の陰イオンモード LD TOF マススペクトル。(挿入) C_{78} 付近の拡大

(2)研究成果の今後期待される効果

フラーレンの有機化学的合成は、フラーレン生成機構の解明やグラファイトの蒸発では得ることができないフラーレン類を選択的に合成し得る方法としての可能性を有している。我々は、ポリイン類がフラーレン生成の鍵を握っているという仮説に基づき、まず高反応性ポリインの生成法を開拓し、大きなひずみを有するポリインの同定に成功した。これらの成果は高ひずみ化合物の化学に関連して、学術的には大きな意味をもつと考えている。また、安定な前駆体分子からポリインを経て C_{60} が生成することを見出し、さらにその知見に基づいて種々のフラーレン前駆体を合成することにより、最小フラーレン C_{36} から高級フラーレン C_{78} まで、通常では収率の低い物質群の選択的生成に通じる途を開拓した。 C_{60} が炭化水素の燃焼法によって大量に製造されるようになった今日では、 C_{60} の有機化学的合成に実用的意義はないが、フラーレンの生成機構解明と稀少フラーレンの合成の観点からは、現在でも重要な研究であることに変わりない。今後はフラーレン分子への効率的な変換手法の開発にともなって、稀少フラーレン類が研究者に身近な物質として供給されるようになるものと期待される。

(近畿大学 若林グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

3次元ポリインの研究に関連して、若林グループでは鎖状ポリインの大量合成法の開発、小炭素クラスターのマトリックス分光、アルゴンマトリックス中における激しい発熱反応とそれに伴うアモルファスカーボンの生成に関する研究を行った。

3.3.3 鎖状ポリインの大量合成法の開発

ポリイン研究では基幹物質の大量合成法の開発がその推進に寄与すると考えられる。若林グループは、最近開発された液相アブレーションによるポリイン生成法を大量合成法へと発展させる研究に着手した。現時点でポリイン分子 $C_{2n}H_2$ ($n=4-8$) を含む類縁体 10 種程度の生成を各分子に特徴的な電子吸収帯によって確認し、その幾つかについては HPLC を用いて分取した後、 1H -NMR および ^{13}C -NMR により $C_{10}H_2$ であることを確認した。図 3-8 にこの方法により合成した $C_{10}H_2$ および $C_{12}H_2$ の UV 吸収スペクトルと 1H -NMR スペクトルを示す。

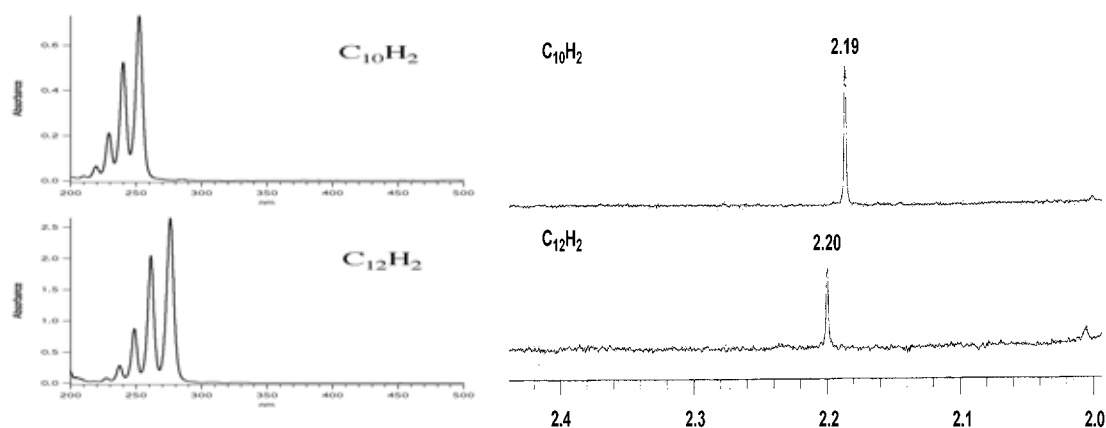


図 3-8 . (左) 直鎖ポリイン分子の UV 吸収スペクトル . (右) 1H -NMR スペクトル .

紫外領域に現れるポリイン分子の許容電子遷移は一般に吸収強度が大きく (炭素数 10 のポリイン分子で $\sim 300,000$)、共鳴効果等を利用することによって種々の波長変換デバイスの構築を実現できる可能性がある。若林グループでは、溶液中に単離したポリイン分子の共鳴ラマンスペクトルを測定し、波長変換に関する良好な結果を得た。対称性の良いポリイン分子が許容遷移より長波長側に目立った吸収帯をもたないことを背景に、どの長鎖ポリインに関してもラマンシフトが 2000 cm^{-1} 前後のストークス 1 次光のみならず 4 次光程度までのラマン信号が系統的に現れることを明らかにした (図 3-9)。

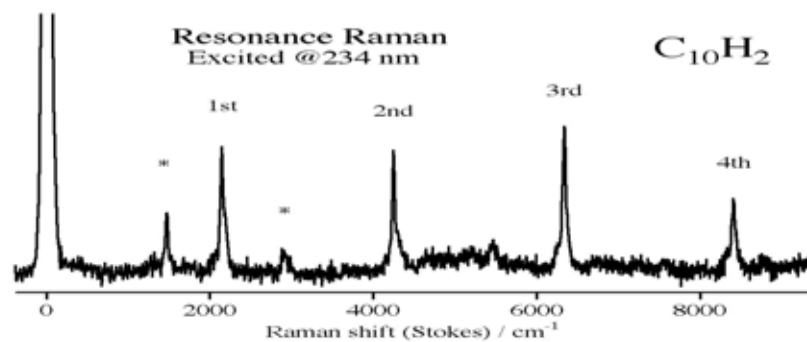


図 3-9 . ポリイン分子 $C_{10}H_2$ の共鳴ラマンスペクトル (ヘキサン溶液)

3.3.4 小炭素クラスターのマトリックス分光

ポリインの化学は過去 10 年余りの間に新しい展開を見せてきた。若林グループでは、高歪み環状ポリイン化合物の合成研究に関連する環状炭素クラスターの生成について、炭素棒のレーザーアブレーションと質量分析法を組み合わせた手法により、その生成過程や安定性に関する実験を行った。水素気流中で炭素棒を蒸発させ、生成物を真空中に断熱膨張させた後、真空紫外レーザーを用いて 1 光子イオン化して質量分析を行った。種々の実験パラメーターを精査した結果、炭素蒸気の発生から一定時間経過したある時間帯においてポリイン類とともに炭素クラスター C_{10} が特異的に生成する条件を見いだした (図 3-10)。反応管内で起こるガスダイナミクスの考察から、環状構造の C_{10} が水素ガス中における分子同士の衝突に対してポリイン類と同程度の安定性をもつことが示唆された。

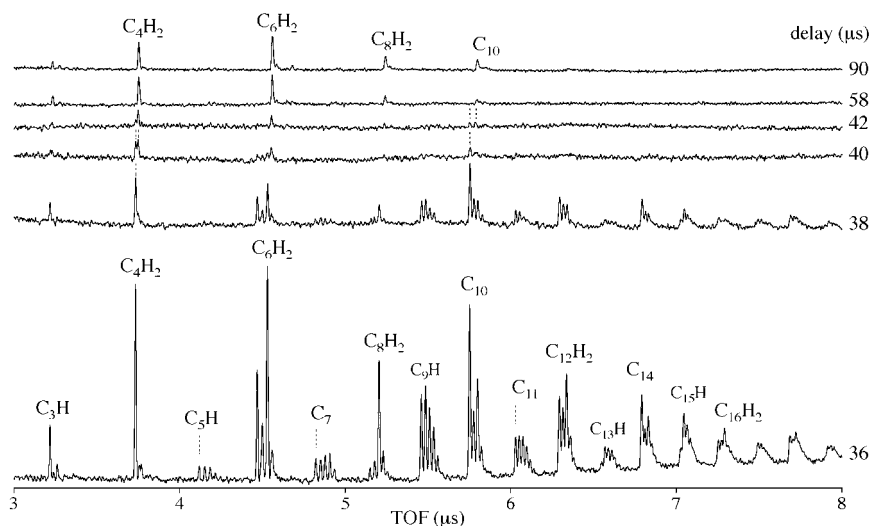


図 3-10 . 炭素棒のレーザー蒸発により H_2 中で生成する分子の 1 光子イオン化質量スペクトル

3.3.5 鎖状炭素クラスターの発熱的重合によるアモルファスカーボンの生成

炭素クラスターの科学では、炭素鎖分子の化学的活性を制御する目的でマトリックス分離分光法が用いられてきた。炭素クラスターの多くがこの方法で同定され、直鎖構造の異性体の安定性が示唆されてきた。炭素鎖分子を重合させたポリマーについてはほとんど研究されていないが、その拡張π電子系に起因する非線形光学効果や特性振動数を利用したラマン分光イメージング等の応用が期待される新しい炭素同素体と位置づけられ、いくつかのグループで研究が開始されている。高反応性ポリインの環化反応による炭素物質の生成に関連して、若林グループでは、鎖状炭素クラスターを低温マトリックス中で成長させ、それらをマトリックス表面で重合させることによってポリマーを形成してその安定性を検証した。重合反応は時間的間隔をおいて閃光を放ちながら起こる激しい発熱反応であり、その様子を図 3-11 に示す。さらに、生成したポリマーのラマン分光および電子顕微鏡観察を行った。その結果、ポリマーはアモルファスカーボンに由来する D+G バンドのほかに、C-C 三重結合の伸縮振動に由来するラマン信号 (C バンド, 1850-2200 cm^{-1}) を示し、ナノメートルサイズの超微粒子がアレイ状に連なった空間構造をもつことが明らかになった (図 3-11)。

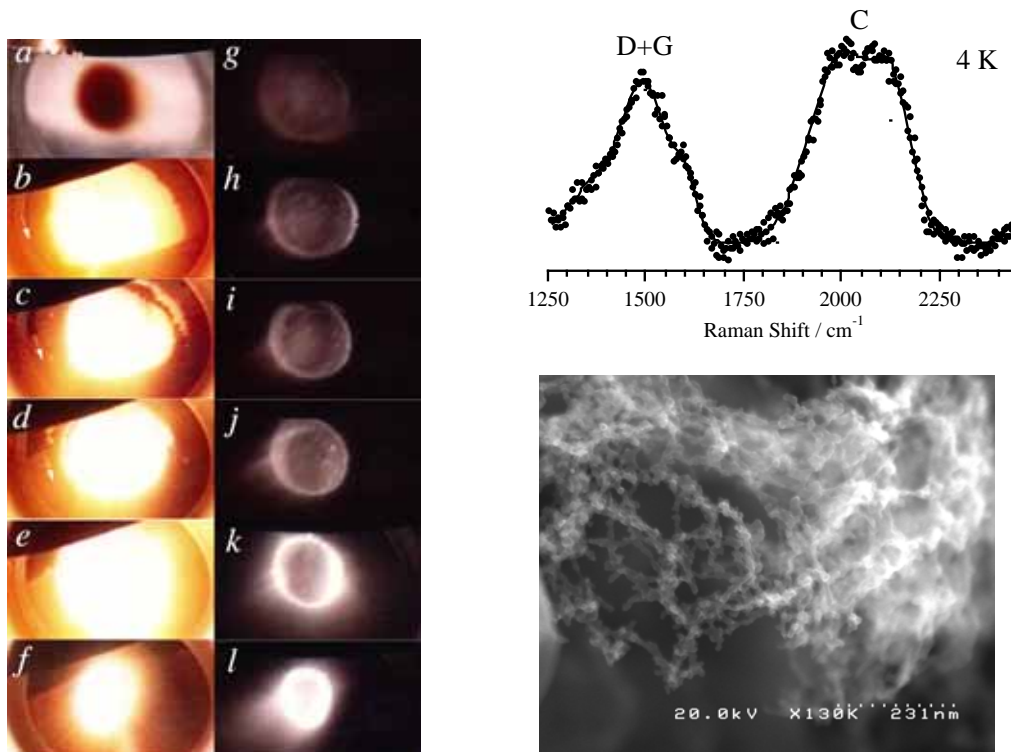


図 3-11 .(左) アルゴンマトリックス中での鎖状炭素クラスターの発熱的重合反応 . a. アニール前 b-f. アニール後、閃光を放ちながら重合が起こる様子 . g-l. 数回の反応の後、反応が終息していく様子 .(右 上)凝集体のラマンスペクトル .(右下)凝集体の電子顕微鏡像 (FE-SEM) .

(2) 研究成果の今後期待される効果

ポリイン研究では基幹物質群の合成法の開発が重要である。液相アブレーションと HPLC 分離を組み合わせた我々の研究は、ポリイン分子の研究材料としての供給を可能にする第一歩と位置付けられる。これらの物質を種々の置換基によって安定化させた誘導体や凝集体としてのポリマーは、類似の拡張電子系をもつことから波長変換素子や電子伝導性分子デバイスへの応用の途を拓く材料になると期待される。我々の行ったポリイン分子の共鳴ラマン分光の結果は、ポリイン分子の光学的利用法の一端を示すものである。今後は基幹物質としてのポリイン分子の供給効率を高めるとともに、有機化学的合成法を駆使してさらに分子の安定性を高めたり光学的性質をモディファイしたりして、一般に利用可能な機能性物質に発展すると期待される。

炭素鎖分子を重合させたポリマーについてはほとんど研究されておらず、我々のラマン分光の結果は、sp 骨格を有するポリマーが炭素クラスターの凝集によって生成することを初めて示すものである。この結果は、ポリイン分子等の鎖状炭素骨格をもつ他の炭素リッチな分子の凝集によっても、同様のポリマーが生成されることを示唆する。このような一般性をもつ新しい固相炭素および薄膜については、その構造的特徴を明らかにする研究が海外のいくつかのグループですでに始まっている。今後は、固相や微結晶中の sp 炭素の長さや存在形態および分布量などをナノメートルスケールで明らかにする実験手法の開発や、新規ナノ構造の探索研究に発展することが期待される。

3.4 3次元非平面パイ共役系の合成に関する研究

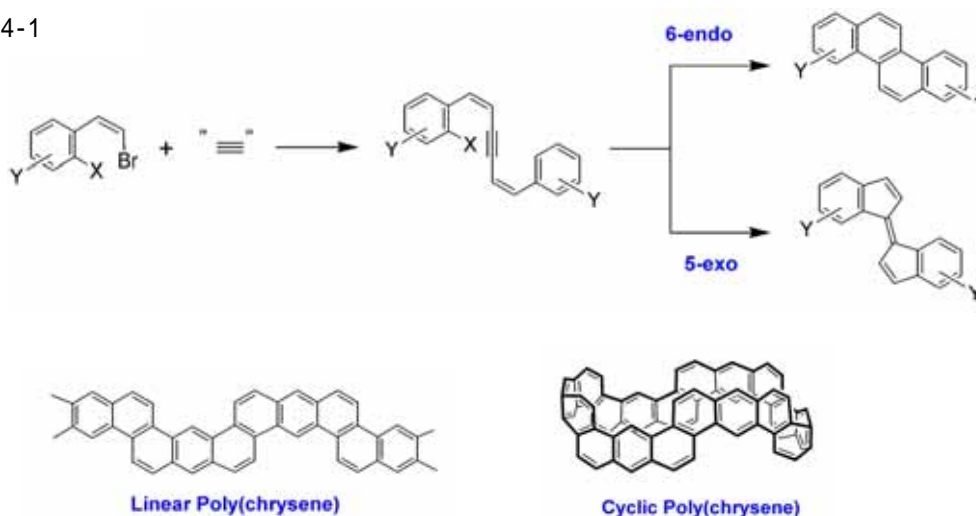
(大阪大学 戸部グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

3.4.1 ジアリアルヘキサジエンの連続環化反応の開発

ポリイン環化によるフラレン骨格の構築に関連して、より不飽和度の低い前駆体から穏和な条件下で芳香環を構築する可能性について検討することにした。具体的には、二つの(*Z*)-ハロスチレンユニットとアセチレンユニットのカップリングによりさまざまな置換体を簡便に組み立てることのできるジアリアルヘキサジエンを出発物質とし、その6-エンド環化によるクリセン骨格への変換反応について検討した。この型の素反応が確立されれば、より大きなパイ系に応用し、テープ状のリニアポリクリセンや筒状構造をもつ環状ポリクリセンの合成に応用する計画である。前者のパイ共役系は導電性や蛍光発光特性の観点から興味ある未知の構造であり、後者は数少ないベルト状パイ電子系のひとつになる可能性がある。また、ジアリアルヘキサジエンから5-エキソ環化が起これば、非線形光学材料やフォトクロミック材料への応用が期待される架橋ジアリアルエテン誘導体が生成するので、この観点からもこの環化反応に興味をもたれた(式4-1)。

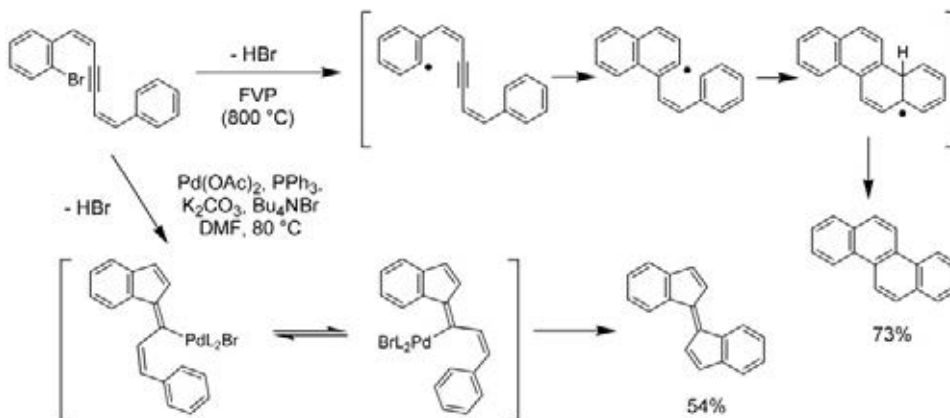
式4-1



6-エンド環化については、プロモジフェニルヘキサジエン 1 を 800 の真空熱分解条件下で熱分解することにより、選択的にクリセン 2 に変換できることがわかった(式4-2)。この二つの環形成を伴う変換反応は塩化白金触媒を用いても進行するが、現時点では選択性が低くさらに改善を要する。一方、パラジウム触媒を用いた Heck 反応条件下では、5-エキソ環化が選択的に進行し、(*E*)-ビインデニリデン 3 が比較的良好な収率で得られた。そこで、この反応をチオフェン環を含む基質に適用し、非線形光学材料やフォトクロミック材料としての展開が期待される架橋ジチエニルエテンの合成に応用した。たとえば、β,β'-ジチエニル置換体 4 の環化反応はほぼ定量的に進行

し、この場合はZ体の架橋ジチエニルエテン **5a** を与えた (式 4-3)。この化合物のX線構造解析から、分子内だけでなく分子間にも顕著な S - S 相互作用が観測された (図 4-1)。

式 4-2



さらにZ体の **5a** は光照射によりE体 **5b** に異性化し、両者のほぼ1 : 1の光定常状態混合物を与えることもわかった。チオフェン環の 位に置換基を導入することにより、この骨格にさまざまな機能を付与することができるものと期待される。

式 4-3

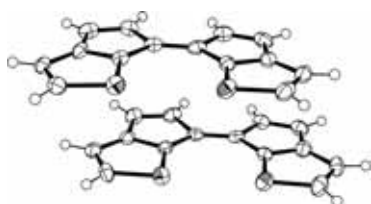


図 4-1 . (Z)-ジチエニルエテン **5a** のX線結晶構造 . 分子内 S-S = 3.22 Å、分子間 S-S = 3.80 Å

(2)研究成果の今後期待される効果

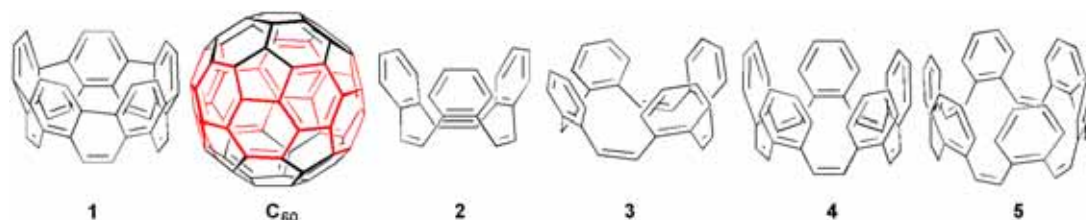
6 - エンド環化によるクリセン骨格構築はまだ最適化の余地が多いが、5 - エキソ環化により得られる架橋ジチエニルエテン誘導体は、 位に置換基を導入することにより、非線形光学特性やフォトクロミック機能などのさまざまな機能を付与することができるものと期待される。

(首都大学東京 伊与田グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

3.4.2 シクロフェナセンの合成

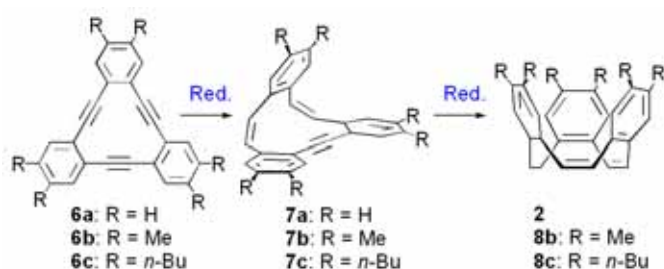
シクロ[10]フェナセン **1** はフラレン C_{60} の中央のベルト部分に相当する円筒状の共役系化合物であり、 C_{70} やアームチェア型カーボンナノチューブにも同様の共役系が存在する。従ってシクロフェナセン類は、曲面状の共役系に由来する酸化還元系としての性質や、特異な分子構造に基づくホスト-ゲスト化学・分子間相互作用など非常に興味もたれる化合物である。またシクロフェナセン類は、その空孔内に金属イオンを可逆的に取り込む可能性があり、金属内包フラレンのオープンケージとして興味深い。そこで、本研究ではシクロフェナセンの合成前駆体として *all-Z*-[*n*]ベンゾ[4*n*]アヌレン **2-5** を設計、合成してその性質を調べるとともに、シクロフェナセンの合成を検討した。また、この化合物は 電子に囲まれた空孔を持つので、その分子構造を調べるとともにソフトな重金属イオンの包接などの相互作用についても検討した。



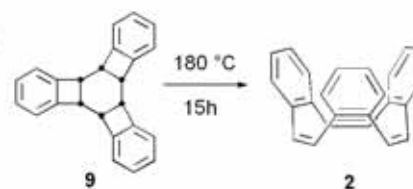
all-Z-[*n*]ベンゾ[4*n*]アヌレン **2-5** の合成に関しては、種々の可能な方法を検討した (式 4-4)。まず、対応する[12]アヌレン **2** とその置換体 **8b**、**8c** の合成法を検討し、**6a-c**

7a-c **2** または **8b**、**8c** という経路によって、低原子価チタンを用いる還元反応を繰り返すことにより[12]アヌレン **2**、**8b**、**8c** を合成した。また、**9** の熱的開環反応によっても定量的収率で **2** の合成を行うことができた (式 4-5)。

式 4-4



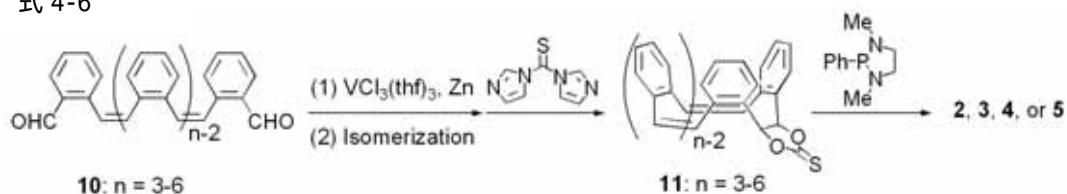
式 4-5



式 4-4 の方法を用いて *all-Z*-[3]ベンゾ[12]アヌレン **2** およびその置換体 **8b**、**8c** の合成が達成できたが、この方法はより高次のアヌレン類の合成には適用できない。そこで、より一般的に用いることのできる合成ルートを次に開発した (式 4-6)。合成の出発物質はポリスチルベンジアルデヒド **10** であり、この化合物の低原子価バナジウムを

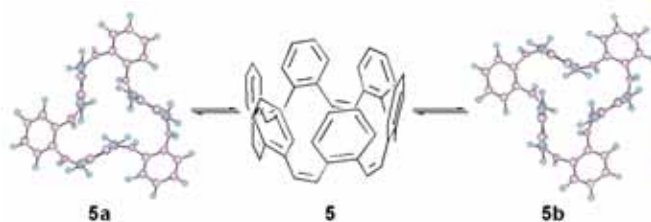
用いる分子内ピナコールカップリングとそれに続く Corey-Winter 反応によって目的とする *a,l*-Z-[*n*]ベンゾ[4*n*]アヌレン 2-5 を高収率で合成することができた。

式 4-6

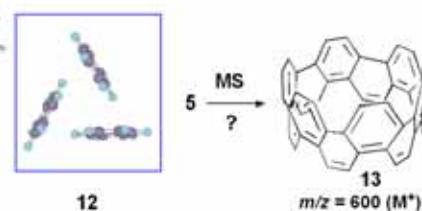


[*n*]ベンゾ[4*n*]アヌレン 2-4 は、その内部に空孔を持つことから、種々の銀(I)および銅(I)イオンと錯体を形成し、さらに分子の柔軟さを反映して金属を取り囲むような配位を示した。しかし、[6]ベンゾ[24]アヌレン 5 では、分子が折れ曲がることによってその内部空孔を無くすようなコンフォメーションをとっており、内部に位置する3個のベンゼン環はベンゼンの三量体の気体状態での最安定構造 12 に非常に近いものであった(式 4-7)。5 の TOF-MS スペクトルは $m/z=600$ にフラグメントイオンピークを示し、シクロ[12]フェナセン 13 の生成を予想させたが、その強度は非常に弱いものであった(式 4-8)。

式 4-7

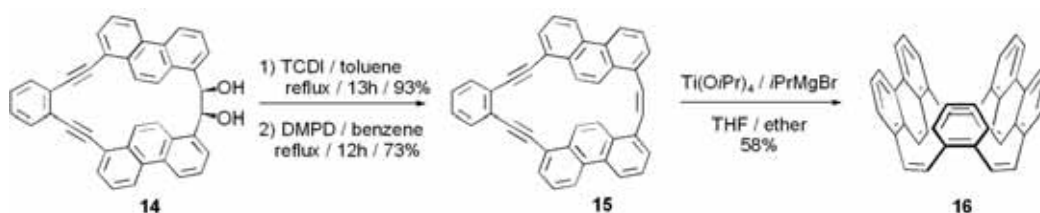


式 4-8



5 から微量のシクロ[12]フェナセン 13 が生成していることが TOF-MS より示唆されたが、その生成をさらに容易にするためにシクロフェナセン 13 の前駆体として、あらかじめベンゾアヌレン類のベンゼン環部分に炭素-炭素結合を導入した、フェナントレン骨格を持った不飽和シクロファン 16 の合成を行ってその性質を調べた(式 4-9)。合成は式 3-9 の方法を応用して行い、*cis*-ジオール 14 から出発してその Corey-Winter 脱離により 15 とし、さらに低原子価チタン錯体を用いるアセチレンの *cis*-オレフィンへの選択的還元を使って好収率で 16 を得た。

式 4-9



ここで得られた不飽和シクロファン **16** は、剛直な骨格を持ち、かなり大きな空孔を有する化合物であった。結晶状態ではその空孔をうめるために、互いの分子が積み重なったような特異なパッキング構造が見られ、ヘリカルなカラムを形成していた(図 4-2)。また、この化合物の LD TOF-MS スペクトルにおいて、**16** ($m/z = 506$) が脱水素してシクロフェナセン **1** を生成したと考えられるフラグメント($m/z = 500$)が観測され、**1** が合成できたものと考えている(図 4-3)。

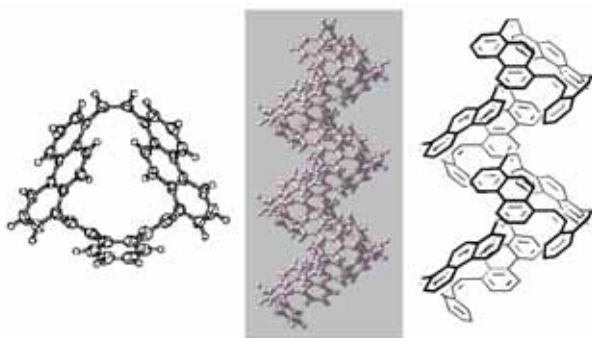


図 4-2 .不飽和シクロファン **16** のX線結晶構造とそのパッキング

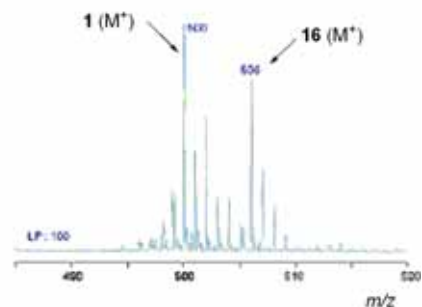


図 4-3 . 不飽和シクロファン **16** の LD TOF マススペクトル . シクロフェナセン **1**($m/z = 500$)の生成が観測された .

3.4.3 ポリフェニレンの合成と物性

フラーレンやカーボンナノチューブに関連した化合物として、ベンゼン環のみで囲まれたかなり大きな空孔を有する環状ポリフェニレン類 **19**、**20** の合成についても検討した(式 4-10)。具体的には、我々の開発したアート型 Lipshutz Cuprate の電子移動酸化を用いるカップリング反応、および有機亜鉛試薬を経由した銅(II)塩による酸化的カップリング反応によってその合成を行い、ノナフェニレン **19** およびドデカフェニレン **20** を得た。この反応では、有機亜鉛試薬を経由する場合は通常の場合が起こり、最も生成しやすい **19** のみが生成するが、Lipshutz Cuprate のキノンによる電子移動酸化を用いる場合は、中間体の構造を反映して **19** とともにより大きな環サイズを有する **20** も生成することがわかった。

式 4-10

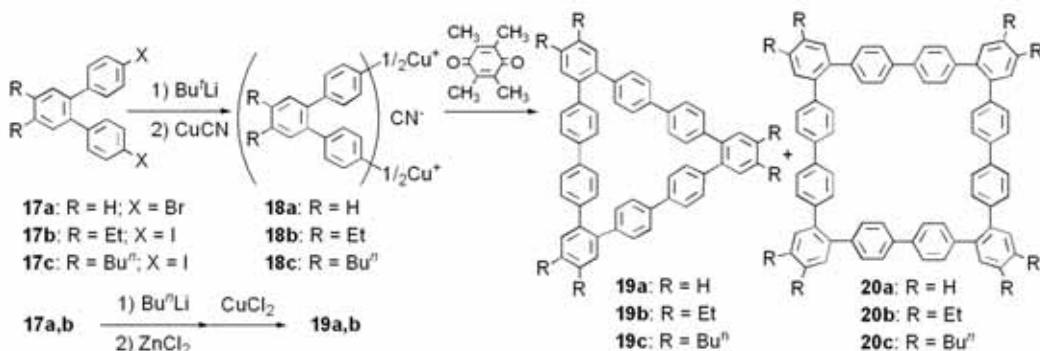


図 4-4 に示すように、環状オリゴフェニレン類 19、20 は分子内に空孔を持ち、その大きさは約 4-5 Å と見積もられる。したがって、種々のイオンや分子を取込む可能性が予想された。そこで銀イオンとの反応を検討したところ、この空孔を利用した錯体の形成が示された。また、19、20 は比較的低い LUMO を有し、サイクリックボルタンメトリー法では可逆な還元波を示した。さらに 19、20 は非常に強い蛍光を示し、その量子収率はほぼ 1 であった。

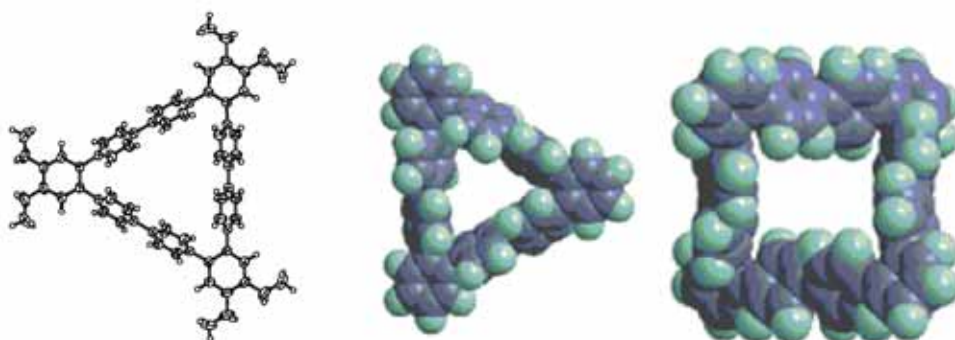


図 4-4 .(左) ノナフェニレン 19b の X 線結晶構造 .(中) ノナフェニレン 19a の理論的構造(HF/6-31G^{*}) .(右) ドデカフェニレン 20a の理論的構造(HF/6-31G^{*}) .

(2) 研究成果の今後期待される効果

3次元非平面パイ電子系としては、フラレンがよく知られているが、そのパイ系の内部に大きなオープンケージを持つ系としては、限られた数の分子が知られているのみである。本研究では、合成化学の観点から大量に合成できる3次元非平面パイ電子系の構築を旨として研究を進め、幾つかの化合物の合成法を開発することができた。[n]ベンゾ[4n]アヌレン 2-5 は、ベンゼン環と *cis*-二重結合が規則正しく並んだ系であり、

電子系の機能ばかりでなくホスト-ゲスト化学や有機分子の光物性を調べるのに最適な化合物である。また、そのフェナントレン類似体 16 は、内部にボウル状のくぼみを持つので、比較的大きなクラスターなどの取り込みが期待される。さらに、環状オリゴフェニレン 19、20 に関しては、より大きな内部空孔を持つ分子が合成可能であるため、C₆₀ やカーボンナノチューブを内包できるような大きな分子の合成も期待できる。19、20 はひずみのない非常に安定な化合物なので、このような分子を用いてフラレンを内包する系をつくれれば、工業的に利用できるホストとなると予想される。さらに、19、20 は強い蛍光を持った酸化還元系であるため、その機能を分子スイッチや分子デバイスの作製に利用することが可能である。

4 研究参加者

戸部グループ(1次元共役ポリフェニレンエチニレンを用いる高感度キラルセンサーの開発、2次元混合混成型巨大炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成、3次元高反応性ポリリンの生成とフラレン構造への変換、3次元非平面パイ共役系の合成に関する研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
戸部 義人	大阪大学大学院 基礎工学研究科	教授	研究総括	平成12年11月～ 平成18年3月
廣瀬 敬治	大阪大学大学院 基礎工学研究科	助教授	1次元共役PPEを用いる高感度センサーの開発	平成12年11月～ 平成18年3月
園田 素啓	大阪大学大学院 基礎工学研究科	助手	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成12年11月～ 平成18年3月
村岡 雅弘	大阪大学大学院 基礎工学研究科	CREST 研究員	高反応性ポリリンの生成とフラレン合成への応用	平成14年4月～ 平成15年1月
野元 昭宏	大阪大学大学院 基礎工学研究科	CREST 研究員	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成14年4月～ 平成16年3月
S. M. Abdur Rahman	大阪大学大学院 基礎工学研究科	CREST 研究員	筒状非平面パイ共役系の合成	平成14年4月～ 平成16年9月
三木 康嗣	大阪大学大学院 基礎工学研究科	JSPS 研究員	筒状非平面パイ共役系の合成	平成16年4月～ 平成17年9月
田原 一邦	大阪大学大学院 基礎工学研究科	JSPS 研究員	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成17年4月～ 平成18年3月
足立 清美	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成12年11月～ 平成13年3月
岩佐 成人	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	高反応性ポリリンの生成とフラレン合成への応用	平成12年11月～ 平成13年3月
荒木 俊二	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成12年11月～ 平成14年3月
板橋 佳代	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	筒状非平面パイ共役系の合成	平成12年11月～ 平成14年3月
大木 一朗	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成13年4月～ 平成17年3月
岸 順也	大阪大学大学院	大学院	高反応性ポリリンの生	平成13年4月～

	基礎工学研究科	生	成とフラレン合成への応用	平成 14 年 3 月
中村 崇	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	1次元共役PPEを用いる高感度センサーの開発	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年 3 月
稲葉 明子	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成 12 年 11 月～ 平成 15 年 3 月
梅田 壘	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	高反応性ポリインの生成とフラレン合成への応用	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
酒井 優	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
柴 佳伸	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	1次元共役PPEを用いる高感度センサーの開発	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
森中 孝敬	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	高反応性ポリインの生成とフラレン合成への応用	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
仙田 結	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	1次元共役PPEを用いる高感度センサーの開発	平成 13 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
永井 敏郎	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成 13 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
藤本 幸司	大阪大学 基礎工学部	学部生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年 3 月
吉村 崇	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成 13 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
金 永洙	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	1次元共役PPEを用いる高感度センサーの開発	平成 13 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
安達 久美子	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
市川 智之	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成 14 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
江田 健	大阪大学 基礎工学部	学部生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成	平成 14 年 4 月～ 平成 15 年 3 月

小野 都子	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	筒状非平面パイ共役 系の合成	平成 14 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月
石橋 和明	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	1次元共役 PPE を用い る高感度センサーの 開発	平成 16 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
内野 勉	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成と集合体形成	平成 16 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
福本 陽	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	高反応性ポリインの生 成とフラレン合成へ の応用	平成 16 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
三浦 新太郎	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	1次元共役 PPE を用い る高感度センサーの 開発	平成 16 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
山形 悠介	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成と集合体形成	平成 16 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
中村 大和	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	1次元共役 PPE を用い る高感度センサーの 開発	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
大野 真理子	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成と集合体形成	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
久下 裕之	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	高反応性ポリインの生 成とフラレン合成へ の応用	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
藤田 匠	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成と集合体形成	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
山口 結衣	大阪大学大学院 基礎工学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成と集合体形成	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月

伊与田グループ(2次元混合混成型巨大炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成、3次元非平面パイ共役系の合成に関する研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
伊与田正彦	東京都立大学 大学院理学研究科 首都大学東京 大学院理学研究科	教授	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成・筒状非平面 パイ共役系の合成	平成 13 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
吉田 正人	東京都立大学	助教授	ポリフェニレン型共役	平成 13 年 4 月 ~

	大学院理学研究科		パイ電子系の合成	平成 16 年 3 月
桑谷 善之	東京都立大学 大学院理学研究科 首都大学東京 大学院理学研究科	助手	筒状非平面パイ共役系の合成	平成 13 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
三宅 由寛	東京都立大学 大学院理学研究科 首都大学東京 大学院理学研究科	助手	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成	平成 15 年 4 月～ 平成 17 年 6 月
西長 亨	首都大学東京 大学院理学研究科	准教授	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
原 憲司	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年 3 月
大越 雅典	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	ポリフェニレン型共役パイ電子系の合成	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
中尾 香積	東京都立大学 大学院理学研究科 首都大学東京 大学院理学研究科	大学院生 研究員	大環状(2,5-チオフェン・エチニレン)オリゴマーの合成	平成 13 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
渡辺 良二	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生 研究員	ポリフェニレン型共役パイ電子系の合成	平成 14 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
長谷川 真士	東京都立大学 大学院理学研究科 首都大学東京 大学院理学研究科	大学院生 研究員	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成	平成 14 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
戸高 美絵	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年 3 月
堀野 建	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	筒状非平面パイ共役系の合成	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
松本 葵	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
山縣 祥子	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
五十嵐 順	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	筒状非平面パイ共役系の合成	平成 14 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
青野 智史	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物の合成	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
江野沢 英穂	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院生	2次元混合混成型炭素パイ電子系化合物	平成 15 年 4 月～ 平成 18 年 3 月

	首都大学東京 大学院理学研究科		の合成	
斎尾 佳秀	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院 生	ポリフェニレン型共役 パイ電子系の合成	平成 15 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月
藤平 大輝	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院 生	ポリフェニレン型共役 パイ電子系の合成	平成 15 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月
星 慎一	東京都立大学 大学院理学研究科	大学院 生	筒状非平面パイ共役 系の合成	平成 15 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月
新井 晋也	東京都立大学 大学院理学研究科 首都大学東京 大学院理学研究科	大学院 生	筒状非平面パイ共役 系の合成	平成 16 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月
磯村 英吾	首都大学東京 大学院理学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
徳山 賢一	首都大学東京 大学院理学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
西村 政幸	首都大学東京 大学院理学研究科	大学院 生	大環状(2,5-チオフェ ン・エチニレン)オリゴ マーの合成	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
田町 知也	首都大学東京 大学院理学研究科	大学院 生	大環状(2,5-チオフェ ン・エチニレン)オリゴ マーの合成	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月
渡邊 さやか	首都大学東京 大学院理学研究科	大学院 生	2次元混合混成型炭 素パイ電子系化合物 の合成	平成 17 年 4 月 ~ 平成 18 年 3 月

垣内グループ(2次元混合混成型巨大炭素パイ電子系化合物の合成と集合体形成に関する研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
垣内 喜代三	奈良先端科学技術 大学院大学物質創 成科学研究科	教授	5員環を含む曲面型 共役パイ電子系の合 成	平成 12 年 11 月 ~ 平成 18 年 3 月
森本 積	奈良先端科学技術 大学院大学物質創 成科学研究科	助手	5員環を含む曲面型 共役パイ電子系の合 成	平成 12 年 11 月 ~ 平成 18 年 3 月
伊藤 康子	奈良先端科学技術 大学院大学物質創 成科学研究科	大学院 生	5員環を含む曲面型 共役パイ電子系の合 成	平成 12 年 11 月 ~ 平成 14 年 3 月
佐藤 慎也	奈良先端科学技術 大学院大学物質創 成科学研究科	大学院 生	5員環を含む曲面型 共役パイ電子系の合 成	平成 13 年 4 月 ~ 平成 15 年 3 月

	成科学研究科			
新免 益隆	奈良先端科学技術 大学院大学物質創 成科学研究科	大学院 生	5員環を含む曲面型 共役パイ電子系の合 成	平成14年4月～ 平成16年3月
横山 大志	奈良先端科学技術 大学院大学物質創 成科学研究科	大学院 生	5員環を含む曲面型 共役パイ電子系の合 成	平成15年4月～ 平成17年3月
長野 秀司	奈良先端科学技術 大学院大学物質創 成科学研究科	大学院 生	5員環を含む曲面型 共役パイ電子系の合 成	平成16年4月～ 平成18年3月

若林グループ(3次元高反応性ポリインの生成とフラレン構造への変換に関する研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
若林 知成	京都大学大学院理 学研究科 近畿大学理工学部	助手 講師	炭素クラスターおよび 高反応性ポリインの分 光学的研究ならびに 反応性に関する研究	平成13年5月～ 平成18年3月
奥田 晃史	近畿大学大学院 総合理工学研究科	大学院 生	炭素クラスターおよび 高反応性ポリインの分 光学的研究ならびに 反応性に関する研究	平成16年4月～ 平成18年3月
土井 達也	近畿大学理工学部	学部生	炭素クラスターおよび 高反応性ポリインの分 光学的研究ならびに 反応性に関する研究	平成17年4月～ 平成18年3月

5 成果発表等

(1)論文発表 (国内 25件、海外 72件)

原著論文 (国内 16件、海外 64件)

1. Y. Tobe, N. Nakagawa, J. Kishi, M. Sonoda, K. Naemura, T. Wakabayashi, T. Shida, and Y. Achiba, "Polyene Cyclization to Form Carbon Cages: [16.16.16](1,3,5)Cyclophanetetraosayne Derivatives $C_{60}H_6$ and $C_{60}Cl_6$ as Precursors to C_{60} Fullerene", *Tetrahedron*, **57**, 3629-3636 (2001).
2. Y. Tobe, N. Iwasa, R. Umeda, and M. Sonoda, "Vinylidene to Alkyne Rearrangement to Form Polyynes: Synthesis and Photolysis of Dialkynylmethylenebicyclo[4.3.1]deca-1,3,5-triene Derivatives", *Tetrahedron Lett.*, **42**,

- 5485-5488 (2001).
3. M. Sonoda, A. Inaba, K. Itahashi, and Y. Tobe, "Synthesis of Differentially-Substituted Hexaethynylbenzenes Based on Tandem Sonogashira and Negishi Cross-Coupling Reactions", *Org. Lett.*, **3**, 2419-2421 (2001).
 4. Y. Tobe, N. Utsumi, A. Nagano, M. Sonoda, and K. Naemura, "Synthesis of Butadiyne-Bridged [4_n]Metacyclophanes Having *Exo*-annular *t*-Butyl Groups", *Tetrahedron*, **57**, 8075-8083 (2001).
 5. M. Sawada, Y. Takai, H. Imamura, H. Yamada, S. Takahashi, H. Yamaoka, K. Hirose, Y. Tobe, and J. Tanaka, "Chiral Recognizable Host-Guest Interactions Detected by Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry: Application to the Enantiomeric Excess Determination of Primary Amines", *Eur. J. Mass Spectrom.* **7**, 447-459 (2001).
 6. Y. Tobe, R. Furukawa, M. Sonoda, and T. Wakabayashi, "[12.12]Paracyclophanedodecaynes C₃₆H₈ and C₃₆Cl₈: The Smallest Paracyclophene and their Transformation into Carbon Cluster Ion C₃₆⁻", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 4072-4074 (2001).
 7. Y. Kuwatani, T. Yoshida, A. Kusaka, M. Oda, M. Yoshida, H. Matsuyama, and M. Iyoda, "Synthesis of Benzocyclobutadiene Trimers and *all-Z*-Tribenzo[12]annulene. A New Family of Concave π -Systems", *Tetrahedron*, **57**, 3567-3576 (2001).
 8. M. Iyoda, K. Nakao, T. Kondo, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, K. Fukami, and S. Nagase, "[6.6](1,8)Naphthalenophane Containing 2,2'-Bithienyl-5,5'-ylene Bridges", *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6869-6872 (2001).
 9. M. Iyoda, T. Horino, F. Takahashi, M. Hasegawa, M. Yoshida and Y. Kuwatani, "Synthesis and Complexation Properties of a Synthetic Receptor, *Z*-Tetrabenzohexadehydro[16]annulene", *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6883-6886 (2001).
 10. M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K. Fukami, S. Nagase, and G. Yamamoto, "Effects of Molecular Association in the Radical-Cations of 1,8-Bis(ethylenedithiotetrathiafulvalenyl)naphthalene", *Chem. Lett.*, **30**, 1146-1147 (2001).
 11. H. Matsuyama, N. Itoh, A. Matsumoto, N. Ohira, K. Hara, M. Yoshida, and M. Iyoda, "Conjugate Addition of 6-Membered Hydrazine to Chiral *t*-Butyl (*E*)-2-(*p*-Tolylsulfinyl)-cinnamates. Synthesis of (*S*)-Celacinnine", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2924-2930 (2001).
 12. M. Iyoda, T. Takano, N. Otani, K. Ugawa, M. Yoshida, H. Matsuyama, and Y. Kuwatani, "Synthesis and Properties of Tetrathiafulvalene-Substituted Ferrocenes", *Chem. Lett.*, **30**, 1310-1311 (2001).
 13. T. Wakabayashi, A.-L. Ong, and W. Krätschmer, "Laser Induced Dissociation of Linear C₆ and Reorientation of Trapping Sites in Solid Neon, Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems", ed. by S. Saito et al., *AIP Conf. Proc.*, **590**, 513-516 (2001).
 14. N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, "Infrared Spectroscopic Study on Photolysis of Ethyl Iodide in Solid Parahydrogen: Perdeuterated Iodine System", *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3077-3086 (2001).
 15. Y. Tobe, N. Utsumi, K. Kawabata, A. Nagano, K. Adachi, S. Araki, M. Sonoda, K. Hirose, and K. Naemura, "*meta*-Diethynylbenzene Macrocycles: Syntheses and Self-Association Behavior in Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5350-5364 (2002).
 16. M. Sonoda, K. Itahashi, and Y. Tobe, "Flash Vacuum Pyrolysis of

- 1,6-Diphenyl-1,5-hexadien-3-yne: Tandem Diaryldienyne Cyclizations to Form Chrysene”, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5269-5272 (2002).
17. K. Hirose, A. Fujiwara, K. Matsunaga, N. Aoki, and Y. Tobe, “Chiral Recognition of Secondary Amines Using Chiral Crown Ethers and Podands”, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8539-8542 (2002).
 18. M. Iyoda, M. Hasegawa, J. Takano, K. Hara, and Y. Kuwatani, “Intramolecular Charge Interaction in the Radical Cations and Dications of Conjugated Tetrathiafulvalene Dimers”, *Chem. Lett.*, **31**, 590-591 (2002).
 19. M. Yoshida, M. Ohkoshi, T. Muraoka, H. Matsuyama, and M. Iyoda, “Oxygenative Perfluoroalkylation of Olefinic Compounds Using Perfluoroalkyl Iodide in the Presence of Oxygen”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1833-1842 (2002).
 20. A. Miyazaki, M. Enomoto, J. Nishijo, K. Enomoto, T. Enoki, E. Ogura, T. Takano, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, “ π -d Interaction-Based Molecular Magnets in TTF-Type Salts”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **376**, 535-542 (2002).
 21. A. Miyazaki, K. Enomoto, K. Okabe, H. Yamazaki, J. Nishijo, T. Enoki, E. Ogura, K. Ugawa, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, “Conducting Molecular Magnets Based on TTF-Derivatives”, *J. Solid State Chem.*, **168**, 547-562 (2002).
 22. M. Iyoda, K. Hara, E. Ogura, T. Takano, M. Hasegawa, M. Yoshida, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and T. Mori, “Synthesis and Electroconductive Properties of Radical Salts Derived from Tetrathiafulvalene Dimers”, *J. Solid State Chem.*, **168**, 597-607 (2002).
 23. R. H. Herber, I. Nowik, and M. Iyoda, “Cofacial Interaction of Ferrocenyl Groups and Metal Atom Motional Anisotropy in [10]Annulene Organometallics”, *J. Organomet. Chem.*, **658**, 210-213 (2002).
 24. T. Wakabayashi, A.-L. Ong, and W. Krätschmer, “Laser Induced Fluorescence Spectra of the $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Sigma_g^+$ and $C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u$ Systems of C_2 in Solid Ne”, *J. Chem. Phys.*, **116**, 5996-6001 (2002).
 25. K. Hirose, A. Fujiwara, K. Matsunaga, N. Aoki, and Y. Tobe, “Preparation of Phenolic Chiral Crown Ethers and Podands and their Enantiomer Recognition Ability toward Secondary Amines”, *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 555-566 (2003).
 26. K. Hirose, T. Nakamura, R. Nishioka, T. Ueshige and Y. Tobe, “Preparation and Evaluation of Novel Chiral Stationary Phases Covalently Bound with Chiral Pseudo-18-crown-6 Ethers”, *Tetrahedron Lett.*, **44** 1549-1551 (2003).
 27. Y. Tobe, J. Kishi, I. Ohki, and M. Sonoda, “Facile Intramolecular Cyclization on Oxidative Coupling of Acetylenes Linked to 1,3-Positions of Benzene: Strained [12]Metacyclophanedienetetrayne System”, *J. Org. Chem.*, **68**, 3330-3332 (2003).
 28. Y. Tobe, T. Kusumoto, S. Minakata, R. Umeda, M. Sonoda, and K. Naemura, “Synthesis and Facile Rearrangement of 10,10-Dicarbonyl-substituted [4.3.1]Propellane Derivatives”, *Chem. Lett.*, **32**, 398-399 (2003).
 29. Y. Tobe, I. Ohki, M. Sonoda, S. Sato, H. Niino, and T. Wakabayashi, “Generation and Characterization of Highly Strained Tetrakisdehydrodibenzo[12]annulene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5614-5615 (2003).
 30. S. M. A. Rahman, M. Sonoda, K. Itahashi, and Y. Tobe, “Efficient Synthesis of Biindenylidene Derivatives via a Domino-Heck Type Double Cyclization of Diaryldienynes”, *Org. Lett.*, **5**, 3411-3414 (2003).

31. Y. Tobe, R. Umeda, N. Iwasa, and M. Sonoda, "Vinylidene to Alkyne Rearrangement to Form Polyyenes: An Alternative Route for Generation of Cyclo[n]carbons from Expanded Radialenes", *Chem. Eur. J.*, **9**, 5549-5559 (2003).
32. T. Enoki, H. Yamazaki, K. Okabe, K. Enomoto, T. Kato, A. Miyazaki, E. Ogura, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, "Unconventional TTF-Based Molecular Magnets", *Synth. Met.*, **133-134**, 501-503 (2003).
33. J. Nishijo, E. Ogura, J. Yamaura, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Takano, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, "Ferromagnetic Interaction and Metallic Conductivity of Radical Ion Salts (DIEDO)₂M(mnt)₂, (M = Ni, Pt)", *Synth. Met.*, **133-134**, 539-541 (2003).
34. T. Enoki, H. Yamazaaki, J. Nishijo, A. Miyazaki, K. Ugawa, E. Ogura, Y. Kuwatani, M. Iyoda, and Y. V. Susko, "Novel Magnetism of EDO-TTFX₂ Salts (X = Br, I)", *Synth. Met.*, **137**, 1173-1174 (2003).
35. Y. Kuwatani, G. Yamamoto, and M. Iyoda, "A Twin-rotor System Created on a [4]Radialene Frame", *Org. Lett.*, **5**, 3371-3374 (2003).
36. M. Ohkoshi, T. Horino, M. Yoshida, and M. Iyoda, "Synthesis and Inclusion Properties of a Novel Macrocyclic Hexaone Monohydrate with a Hemiacetal Structure", *Chem. Commun.*, 2586-2587 (2003).
37. M. Fushitani, S. Kuma, Y. Miyamoto, H. Katsuki, T. Wakabayashi, T. Momose, and A. F. Vilisov, "Generation of Infrared Radiation by Stimulated Raman Scattering in *para*-Hydrogen Crystal at 5 K", *Opt. Lett.*, **28**, 37-39 (2003).
38. Y. Kato, T. Wakabayashi, and T. Momose, "Preferential Formation of Neutral C₁₀ upon Laser Vaporized Graphite in He Gas as Studied by Photoionization Mass Spectroscopy with 10.5 eV Photons", *J. Chem. Phys.*, **118**, 5390-5394 (2003).
39. M. Sawada, Y. Takai, H. Yamada, M. Yoshikawa, R. Arakawa, H. Tabuchi, M. Takada, J. Tanaka, M. Shizuma, H. Yamaoka, K. Hirose, K. Fukuda, and Y. Tobe, "Depression of the Apparent Chiral Recognition Ability Obtained in the Host-Guest Complexation Systems by Electrospray and Nano-Electrospray Ionization Mass Spectrometry", *Eur. J. Mass Spectrom.*, **10**, 27-37 (2004).
40. T. J. Wenzel, B. E. Freeman, D. C. Sek, J. J. Zopf, T. Nakamura, Y. Jin, K. Hirose, and Y. Tobe, "Chiral Recognition in NMR Spectroscopy Using Crown Ethers and Their Ytterbium(III) Complexes", *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 1536-1547 (2004).
41. I. Hisaki, T. Eda, M. Sonoda, and Y. Tobe, "Formation and Characterization of Highly Strained Dibenzopentakisdehydro[14]annulene and Theoretical Study on its Aromaticity", *Chem. Lett.*, **33**, 620-621 (2004).
42. M. Sonoda, Y. Sakai, T. Yoshimura, Y. Tobe, and K. Kamada, "Convenient Synthesis and Photophysical Properties of Tetrabenzopentakisdehydro[12]annuleno[12]annulene", *Chem. Lett.*, **33**, 972-973 (2004).
43. 内田幸恵, 小松祐一朗, 佐藤仁美, 矢嶋撰子, 木村恵一, 戸部義人, 佐々木真一, 水野雅章, 渡辺陽平, 廣瀬敬治, "アニオンセンサー用ニュートラルキャリアーとしての樹状及び環状チオ尿素誘導体の性能", *分析化学*, **53**, 943-952 (2004).
44. Y. Kuwatani, J. Igarashi, and M. Iyoda, "All-Z-Hexabenz[24]annulene with a Triangular Benzene Cluster Substructure", *Tetrahedron Lett.*, **45**, 359-362 (2004).
45. M. Iyoda, R. Watanabe, and Y. Miyake, "Anomalous Ring Cleavage of 1,3-Dithiole- and 1,3-Diselenole-2-thiones under the Cross-coupling Conditions Using Triethyl Phosphite", *Chem. Lett.*, **33**, 570-571 (2004).

46. M. Hasegawa, J. Takano, H. Enozawa, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, "Aggregation of Star-Shaped Tris(tetrathiafulvalenylethynyl)benzene in Solution and in the Solid State", *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4109-4112 (2004).
47. M. Iyoda, M. Hasegawa, K. Hara, J. Takano, E. Ogura, and Y. Kuwatani, "Interaction and Aggregation of TTF Oligomers towards Supramolecular Chemistry", *J. Phys. IV France*, **114**, 455-458 (2004).
48. M. Hasegawa, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, "Association of Poly(tetrathiafulvalenyl)benzenes in Neutral and Cationic States", *J. Phys. IV France*, **114**, 505-507 (2004).
49. A. Miyazaki, M. Aimatsu, H. Yamazaki, T. Enoki, K. Ugawa, E. Ogura, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, "Crystal Structure and Physical Properties of (EDO-TTFBr₂)₂FeX₄ (X = Cl, Br)", *J. Phys. IV France*, **114**, 545-547 (2004).
50. J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, "Strong π -d interaction Based on Brominated TTF-type Donor, EDT-TTFBr₂", *J. Phys. IV France*, **114**, 561-563 (2004).
51. M. Iyoda, S. Sirinintasak, Y. Nishiyama, A. Vorasingha, F. Sultana, K. Nakao, Y. Kuwatani, H. Matsuyama, M. Yoshida, and Y. Miyake, "Copper-Mediated Simple and Efficient Synthesis of Tribenzohexadehydro[12]annulene and its Derivatives", *Synthesis*, 1527-1531 (2004).
52. M. Iyoda, H. Enozawa, and Y. Miyake, "Bis(tetrathiafulvaleno)octadehydro[20]annulene with Multi-functionality", *Chem. Lett.*, **33**, 1098-1099 (2004).
53. K. Hara, M. Hasegawa, Y. Kuwatani, H. Enozawa, and M. Iyoda, "Mono- and Bis(tetrathiafulvaleno)hexadehydro[12]annulenes", *Chem. Commun.*, 2042-2043 (2004).
54. M. Iyoda, Y. Kuwatani, S. Yamagata, N. Nakamura, M. Todaka, and G. Yamamoto, "Novel π -Expanded Radialene Macrocycles with Inner Cavity", *Org. Lett.*, **6**, 4667-4670 (2004).
55. M. Iyoda, M. Hasegawa, and Y. Miyake, "Bi-TTF, Bis-TTF, and Related Oligomers", *Chem. Rev.*, **104**, 5085-5114 (2004).
56. Y. Kato, T. Wakabayashi, and T. Momose, "A Mass Spectroscopic Study of Laser Vaporized Graphite in H₂ and D₂ Gases: The Stability of C_{2n}H₂ (n=2-5) and C₁₀", *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 279-285 (2004).
57. T. Wakabayashi, A.-L. Ong, D. Strelnikov, and W. Krätschmer, "Flashing Carbon on Cold Surfaces", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3686-3690 (2004).
58. Y. Yamaguchi, and T. Wakabayashi, "Coagulation of Linear Carbon Molecules into Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study", *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 436-440 (2004).
59. H. Hoshina, Y. Kato, Y. Morisawa, T. Wakabayashi, and T. Momose, "UV and IR Absorption Spectra of C₃ Embedded in Solid Parahydrogen", *Chem. Phys.*, **300**, 69-77 (2004).
60. I. Hisaki, T. Eda, M. Sonoda, H. Niino, T. Sato, T. Wakabayashi, and Y. Tobe, "Generation and Characterization of Highly Strained Dibenzotetrakisdehydro[12]- and Dibenzotetrakisdehydro[14]annulenes", *J. Org. Chem.*, **70**, 1853-1864 (2005).
61. Y. Tobe, R. Umeda, M. Sonoda, and T. Wakabayashi, "Size-Selective Formation of C₇₈ Fullerene from a Three-Dimensional Polyynes Precursor", *Chem. Eur. J.*, **11**, 1603-1609 (2005).
62. R. Umeda, T. Morinaka, M. Sonoda, and Y. Tobe, "Gas Phase Generation of Highly

- Reactive Hexatriyne-bridged $[6_n]$ Paracyclophynes”, *J. Org. Chem.*, **70**, 6133-6136 (2005).
63. K. Hirose, J. Yongzhu, T. Nakamura, R. Nishioka, T. Ueshige, and Y. Tobe, “Chiral Stationary Phase Covalently Bound with a Chiral Pseudo-18-crown-6 Ether for Enantiomer Separation of Amino Compounds Using a Normal Mobile Phase”, *Chirality*, **17**, 142-148 (2005).
 64. K. Hirose, J. Yongzhu, T. Nakamura, R. Nishioka, T. Ueshige, and Y. Tobe, “Preparation and Evaluation of a Chiral Stationary Phase Covalently Bound with Chiral Pseudo-18-crown-6 Ether Having 1-Phenyl-1,2-cyclohexanediol as a Chiral Unit”, *J. Chromatogr. A*, **1078**, 35-41 (2005).
 65. R. Umeda, M. Sonoda, T. Wakabayashi, and Y. Tobe, “Approaches to Size-selective Formation of Fullerenes by Cyclization of Highly Reactive Polyyne Chains”, *Chem. Lett.*, **34**, 1574-1579 (2005).
 66. K. Hirose, P. Aksharanandana, M. Suzuki, K. Wada, K. Naemura, and Y. Tobe, “Remarkable Effect of Subtle Structural Change of Chiral Pseudo-18-Crown-6 on Enantiomer-selectivity in Complexation with Chiral Amino Alcohols”, *Heterocycles*, in press.
 67. I. Hisaki, M. Sonoda, and Yoshito Tobe, “Strained Dehydrobenzoannulenes”, *Eur. J. Org. Chem.*, in press.
 68. A. Nomoto, M. Sonoda, Y. Yamaguchi, T. Ichikawa, K. Hirose, and Y. Tobe, “A Clue to Elusive Macrocycles: Unusually Facile, Spontaneous Polymerization of a Hexagonal Diethynylbenzene Macrocycle”, *J. Org. Chem.*, in press.
 69. Y. Tobe, T. Nagai, S. Araki, T. Ichikawa, A. Nomoto, M. Sonoda, and K. Hirose, “Self-Assembly of *m*-Diethynylbenzene Macrocycles Having *Exo*-Annular Chiral Side Chains”, *Adv. Funct. Mater.*, submitted for publication.
 70. S. M. A. Rahman, M. Sonoda, M. Ono, K. Miki, and Y. Tobe, “Novel Synthesis of Bridged Phenylthienylethenes and Dithienylethenes via Pd-catalyzed Double Cyclization Reactions of Diarylhexadienynes”, *Org. Lett.*, submitted for publication.
 71. S. Furukawa, H. Uji-i, K. Tahara, T. Ichikawa, M. Sonoda, F. C. De Schryver, Y. Tobe, and S. De Feyter, “Molecular Geometry Directed Kagomé and Honeycomb Networks: Towards Two-Dimensional Crystal Engineering”, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted for publication.
 72. R. Watanabe, Y. Miyake, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, “Bis(ethylenedioxy)-1,4,5,8-tetraselenanaphthalene: The First Example of Tetraselenanaphthalene”, *Chem. Lett.*, **34**, 68-69 (2005).
 73. Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, and M. Iyoda, “Novel Electron-transfer Oxidation of Lipshutz Cuprates with 1,4-Benzoquinones: An Efficient Homo-coupling Reaction of Aryl Halides and its Application to the Construction of Macrocyclic Systems”, *Chem. Commun.*, 411-413 (2005).
 74. J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, “d-Electron-Induced Negative Magnetoresistance of a π -d Interaction System Based on a Brominated-TTF Donor”, *Inorg. Chem.*, **44**, 2493-2506 (2005).
 75. M. Iyoda, M. J. Rahman, A. Matsumoto, M. Wu, Y. Kuwatani, K. Nakao, and Y. Miyake, “Synthesis of Nonaphenylenes and Dodecaphenylenes Using Electron-transfer Oxidation of Lipshutz Cuprate Intermediates”, *Chem. Lett.*, **34**, 1474-1475 (2005).
 76. Y. Kuwatani, G. Yamamoto, M. Oda, and M. Iyoda, “Nickel-catalyzed Dimerization of

- [5]Cumulenes (Hexapentaenes)", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 2188-2208 (2005).
77. M. Hasegawa, H. Enozawa, Y. Kawabata, and M. Iyoda, "Hexakis(tetrathiafulvalenylethynyl)benzene: Screw-Shaped Molecule Exhibiting Strong Self-Association Behavior", *J. Am. Chem. Soc.*, submitted for publication.
78. H. Enozawa, M. Hasegawa, D. Takamatsu, K. Fukui, and M. Iyoda, "Self-Association and Formation of Molecular Wire Based on Tris(tetrathiafulvaleno)dodecadehydro[18]annulenes", *Chem. Commun.*, submitted for publication.
79. Y. Kato, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, "Time of Flight Mass Spectroscopy of Carbon Clusters and Hydrocarbons Produced by Laser Ablation of Graphite under H₂ and He Buffer Gas – Formation and Stability of C₁₀ and C_{2n}H₂ (n=2-5)", *J. Mass Spectrom. Soc. Japan.*, **53**, 203-210 (2005).
80. T. Morimoto, S. Nagano, D. Yokoyama, M. Shinmen, K. Kakiuchi, T. Yoshimura, M. Sonoda, and Y. Tobe, Synthesis and Characterization of Cyclopentadienone-annelated Hexadehydridibenzo[12]annulene, *Chem. Lett.*, in press.

著書など (国内 9件、海外 8件)

1. 戸部義人, 「ついに達成された! C60 フラーレンの全合成」, 化学, 化学同人, **57** 巻(5号), 54-55 (2002).
2. 戸部義人, 園田素啓, 山口実, 「パイ電子系巨大分子の合成と MALDI-TOF 質量分析によるキャラクタリゼーション」, 島津評論, **58** 巻, 151-155 (2002).
3. Y. Tobe, "Reexamination of Pasteur's Experiment in Japan", *Mendeleev Commun.*, 93-94 (2003).
4. 廣瀬敬治, 「バイアスのかかったブラウン運動をつくりだす: 超分子の一方方向性回転を実現するスマートな解答」, 化学, 化学同人, **58** 巻(11号), 50-51 (2003).
5. 戸部義人, 「有機合成化学的手法によるフラーレンの合理的合成」, 生産と技術, 生産技術振興協会, **56** 巻, 52-54 (2004).
6. 戸部義人, 園田素啓, 瀬恒潤一郎, 実験化学講座 第5版, 日本化学会編, 丸善, 13 巻, 「アルキン、クムレン」, 1 章 4 節, 283-340 (2004).
7. Y. Tobe and M. Sonoda, "Cyclophynes", In *Modern Cyclophane Chemistry*, ed. by R. Gleiter and H. Hopf, VCH, 1-40 (2004).
8. Y. Tobe and T. Wakabayashi, "Carbon-Rich Compounds: Acetylene-Based Carbon Allotropes", In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science*, eds. by F. Diederich et al. Wiley-VCH, 387-426 (2005).
9. Y. Tobe and T. Wakabayashi, Cyclic Polyynes: Generation, Characterization, and Reactions, In *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications*, ed. by F. Cataldo. Taylor & Francis CRC Press Inc., 99-126 (2005).
10. 伊与田正彦 編著, 「材料有機化学」, 朝倉書店 (2002).
11. S. Toyota, M. Iyoda, and F. Toda, "Aromatic Chemistry", *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. B*, **98**, 359-407 (2002).
12. M. Iyoda, "Bi- and Bis-TTFs", In *TTF Chemistry*, Springer (2004).

13. 若林知成, 「フラーレン」, (独)物質材料研究機構ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンター(社)未踏科学技術協会, ナノテクノロジー技術動向調査, 257-259 (2004).
14. 若林知成, 山口康隆, Wolfgang Krätschmer, 「鎖状炭素分子の凝集による微粒子生成」, 物性研究, Vol. 83(4), 物性研究刊行会 (京都大学湯川記念館内), 490-513 (2005).
15. 若林知成, 「フラーレンの構造と性質」, (株)エヌ・ティー・エス, ナノマテリアルハンドブック, 国武豊喜監修, 517-524 (2005).
16. T. Wakabayashi and W. Krätschmer, “Carbon Chain Molecules in Cryogenic Matrices”, In *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications*, ed. by F. Cataldo. Taylor & Francis CRC Press Inc., 1-14 (2005).
17. T. Wakabayashi, Y. Kato, T. Momose, and T. Shida, “Polyynes $C_{2n}H_2$ ($n=2-5$) and Other Products from Laser Ablated Graphite: A Time-of-Flight Mass Spectroscopic Study in Combination with One-Photon Ionization”, In *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications*, ed. by F. Cataldo. Taylor & Francis CRC Press Inc., 181-195 (2005).

(2)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

(国内 245件、海外 57件)

1. 戸部義人、足立清美、荒木俊二、園田素啓、廣瀬敬治(大阪大学基礎工学研究科)、ジエチニルベンゼンマクロサイクルの自己会合におよぼす溶媒効果、日本化学会第 79 春季年会、甲南大学 (2001, 3/28-31).
2. 園田素啓、梅田墨、岩佐成人、戸部義人(大阪大学基礎工学研究科)、ジエチニルビシクロ[4.3.1]デカトリエン誘導体の合成およびキレトロピー分解、日本化学会第 79 春季年会、甲南大学 (2001, 3/28-31).
3. 園田素啓、稲葉明子、板橋佳代、戸部義人(大阪大学基礎工学研究科)、ポリエチニル置換芳香族化合物の効率的な合成、日本化学会第 79 春季年会、甲南大学 (2001, 3/28-31).
4. Y. Tobe, S. Araki, K. Adachi, M. Sonoda, and K. Hirose (Osaka University), A Vapor Pressure Osmometric Study on Self-Aggregation of Large, Planar Macrocycles, 26th International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Fukuoka, Japan (2001, 7/15-20).
5. 戸部義人(大阪大学基礎工学研究科)、アセチレン化学のルネッサンス:環状ポリインの生成とその化学、平成 13 年度有機合成化学協会東海支部 若手研究者のためのセミナー、岐阜大学工学部 (2001, 7/19).
6. Y. Tobe, R. Furukawa, M. Sonoda (Osaka University), and T. Wakabayashi (Kyoto University), [12.12]Paracyclophanedodecaynes $C_{36}H_8$ and $C_{36}H_8$: The Smallest Paracyclophynes and their Transformation into Carbon Cluster C_{36} , The 10th International Symposium on Novel Aromatics (ISNA-10), San Diego, USA (2001, 8/4-8).
7. Y. Tobe, S. Araki, K. Adachi, M. Sonoda, and K. Hirose (Osaka University), Self-Aggregation of Large, Planar Diethynylbenzene Macrocycles, The 10th International Symposium on Novel Aromatics (ISNA-10), San Diego, USA (2001, 8/4-8).
8. 戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、高度な不斉識別能を持つ光学活性クラウンエーテルの合成とキラルクロマトグラフィーへの応用、日本化学会第 80 秋季年会、千葉大学 (2001, 9/20-23).
9. 戸部義人、荒木俊二、園田素啓、廣瀬敬治(大阪大学大学院基礎工学研究科)、キラル

- な側鎖を有するジエチニルベンゼンマクロサイクルの極性溶媒中における会合挙動、第31回構造有機化学討論会、山口大学 (2001, 10/27-28).
10. 廣瀬敬治、藤原明比等、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、光学活性擬 24-クラウン-8 型大環状ポリエーテルを用いた第二級アミンの不斉認識、第31回構造有機化学討論会、山口大学 (2001, 10/27-28).
 11. K. Itahashi, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Flash Vacuum Pyrolysis of 1,6-Diphenyl-1,5-hexadien-3-yne: Tandem Cyclizations to Form Chrysene, 2nd Italian-Japanese Symposium of Organic Chemistry (JISOC), Kyoto, Japan (2001, 11/29).
 12. Y. Tobe (Osaka University), Hexaethynylbenzene Scaffoldings, 2nd Italian-Japanese Symposium of Organic Chemistry (JISOC), Kyoto, Japan (2001, 11/30).
 13. Y. Kuwatani, T. Yoshida, J. Igarashi, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Properties of *all-Z*-Pentabenzo[20]- and Hexabenzo[24]annulenes, The 10th International Symposium on Novel Aromatics, San Diego (2001, 8/4-8).
 14. K. Hara, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Properties of Hexadehydro[12]annulenes fused by Tetrathiafulvalenes, The 10th International Symposium on Novel Aromatics, San Diego (2001, 8/4-8).
 15. T. Enoki, H. Yamazaki, K. Okabe, K. Enomoto, T. Kato, A. Miyazaki, E. Ogura, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Unconventional TTF-Based Molecular Magnets, The 4th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Sapporo (2001, 9/10-14).
 16. J. Nishijo, E. Ogura, J. Yamaura, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Takano, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Ferromagnetic Interaction and Metallic Conductivity of Radical Ion Salts (DIEDO)₂M(mnt)₂ (M=Ni,Pt), The 4th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Sapporo (2001, 9/10-14).
 17. 大越雅典、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ルテニウム触媒を用いるトリベンゾヘキサデヒドロ[12]アヌレンの酸化反応による大環状ポリケトン効率な合成法の開発、第48回有機金属化学討論会、横浜国立大学 (2001, 9/18-19).
 18. 伊与田正彦、大谷直樹、鶴川公平、桑谷善之、吉田正人(東京都立大学大学院理学研究科)、テトラチアフルバレンニルフェロセン、ピフェロセンのラジカル塩の合成と物性、第48回有機金属化学討論会、横浜国立大学 (2001, 9/18-19).
 19. M. Iyoda, N. Nakamura, Y. Kuwatani, and M. Yoshida (Tokyo Metropolitan University), Octadecaaryl[9]radialene Derivative, an Extended [9]Radialene with Inner Cavity, The 2nd Bi-national Japan-Israel Symposium on the Design of Functional Supramolecular Materials and their Applications, Suita, Osaka (2001, 10/15-16).
 20. Y. Kuwatani, T. Yoshida, J. Igarashi, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Properties of *all-Z*-Pentabenzo[20]- and Hexabenzo[24]annulenes, The 2nd Bi-national Japan-Israel Symposium on the Design of Functional Supramolecular Materials and their Applications, Suita, Osaka (2001, 10/15-16).
 21. 吉田正人、村岡恒宏、矢田寿乃、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ヨウ化フルオロアルキルの一電子還元により誘起されるスチレン類のオキシフルオロアルキル化、第4回ヨウ素利用研究シンポジウム、千葉大学 (2001, 10/23).
 22. 大越雅典、原憲司、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、新規環状ポリケトンの合成法の確立およびその構造と物性、第31回構造有機化学討論会、山口大学 (2001, 10/27-28).
 23. 原憲司、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、テトラチアフルバレン

- ンの縮環したトリスデヒドロ[12]アヌレンの合成と性質、第 31 回構造有機化学討論会、山口大学 (2001, 10/27-28).
24. 山縣祥子、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、拡張[6]ラジアレン構造を有する 30 員環ヘキサメチレンドデカインの合成と性質、第 31 回構造有機化学討論会、山口大学 (2001, 10/27-28).
 25. 長谷川真士、高野順一、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、TTF 二量体のカチオンラジカルにおける分子内相互作用、第 31 回構造有機化学討論会、山口大学 (2001, 10/27-28).
 26. 堀野健、長谷川真士、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、金属カチオンに対するレセプター機能を持つテトラベンゾヘキサデヒドロ[16]アヌレンの合成と性質、第 31 回構造有機化学討論会、山口大学 (2001, 10/27-28).
 27. 松山春男、関千草、松本葵、大平菜穂子、武井俊雄、黒澤彩子、伊藤伸浩、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、キラルな大環状ポリアミンアルカロイドの合成と構造、第 80 回有機合成シンポジウム、科学技術館、東京 (2001, 11/7-9).
 28. 伊与田正彦、大越雅典、吉田正人(東京都立大学大学院理学研究科)、ルテニウム触媒酸化反応を用いる大環状アセチレンから大環状ポリケトンの合成およびホスト機能、第 80 回有機合成シンポジウム、科学技術館、東京 (2001, 11/7-9).
 29. 吉田正人、大越雅典、村岡恒宏、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、酸素雰囲気下でのヨウ化フルオロアルキルを用いたオレフィン類のオキシフルオロアルキル化、第 25 回フッ素化学討論会、ホテル海の中道、福岡 (2001, 11/18-20).
 30. 長谷川真士、高野純一、原憲司、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、TTF 二量体における分子内・分子間ヘテロ原子相互作用、第 28 回ヘテロ原子化学討論会、さいたま市文化センター (2001, 12/12-14).
 31. 鶴川公平、大谷直樹、高野隆大、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、テトラチアフルバレンニルフェロセン類の合成、構造および物性、第 28 回ヘテロ原子化学討論会、さいたま市文化センター (2001, 12/12-14).
 32. 原憲司、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、テトラチアフルバレンの縮環したヘキサデヒドロ[12]アヌレンの合成と性質、第 28 回ヘテロ原子化学討論会、さいたま市文化センター (2001, 12/12-14).
 33. 若林知成、Aik-Loong Ong, Wolfgang Krätschmer(京都大学, マックスプランク研究所)、選択的分解反応による直鎖状炭素クラスターC₆のスペクトル同定、第 21 回フラーレン総合シンポジウム、つくば (2001, 7/25-27).
 34. 若林知成、Aik-Loong Ong, Wolfgang Krätschmer(京都大学, マックスプランク研究所)、低温固体中における炭素関連分子の化学発光、第 21 回フラーレン総合シンポジウム、つくば (2001, 7/25-27).
 35. T. Wakabayashi, A.-L. Ong, and W. Krätschmer (Kyoto University and Max Planck Institut für Kernphysik), Laser Induced Fluorescence Spectra of C₂ Molecules in Solid Neon upon Photoexcitation of the Mulliken System at 232 nm, 17th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, University of Nijmegen, Nijmegen, Netherlands (2001, 9/ 9-13).
 36. 久間晋、中嶋直樹、若林知成、百瀬孝昌、ルドルフ レーニッヒ、アンドレイ F ヴィレゾフ(京都大学)、超流動ヘリウム液滴中に補足した分子の高分解能電子スペクトル、分子構造総合討論会 2001、札幌サンプラザ (2001, 9/24 - 27).
 37. 戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、二次元、三次元環状ポリインの合成と多

環状芳香族への変換、有機合成化学協会関西支部 有機合成セミナー 有機合成のニュートレンド 2002、大阪市立大学 (2002, 2/7).

38. 戸部義人、板橋佳代、園田素啓 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、1,6-ジフェニル-1,5-ヘキサジエン-3-イン類の真空フラッシュ熱分解: タンデム環化によるクリセンの合成、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
39. 戸部義人、岸順也、園田素啓 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、[4.3.2]プロペラトリエン骨格を有する高歪みメタシクロファンテトラインジエン誘導体の合成、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
40. 戸部義人、森中孝敬、園田素啓 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、ヘキサトリイン架橋 [6_n]パラシクロファンの生成、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
41. 戸部義人、大木一朗、園田素啓 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、ジベンゾテトラキス [12]アヌレンの生成、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
42. Y. Tobe, M. Sonoda, and T. Morinaka (Osaka University), Macrocyclic p-Phenylenes Bridged by Hexatiyne Units, 5th International Symposium on Functional Pi-electronic Systems, Ulm, Germany (2002, 5/30-6/4).
43. 戸部義人 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、高度な不斉識別能をもつ光学活性クラウンエーテルの合成とキラルクロマトグラフィーへの応用、モレキュラーキラリティー2002、熊本 (2002, 6/7-8).
44. 戸部義人 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、フラレーンの全合成研究、第 23 回 フラレーン・ナノチューブ総合シンポジウム、松島ホテル大観荘 (2002, 7/17-19).
45. Y. Tobe (Osaka University), Development of Polyynes-Based Carbon-Rich Architectures, Gordon Research Conference on Organic Structures and Properties, Spring-8, Hyogo (2002, 7/28-8/2).
46. I. Ohki, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis and Characterization of Highly Strained, Unsaturated Cyclophane, Gordon Research Conference on Organic Structures and Properties, Spring-8, Hyogo (2002, 7/28-8/2).
47. R. Umeda, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Expanded Radialenes Having Bicyclo[4.3.1]decatene Units: New Precursors to Cyclo[n]carbons, Gordon Research Conference on Organic Structures and Properties, Spring-8, Hyogo (2002, 7/28-8/2).
48. 戸部義人 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、炭素 - 炭素三重結合を含む新しいパイ電子系の合成と機能、日本化学会広島地区講演会、広島大学 (2002, 9/10).
49. 戸部義人、稲葉明子、園田素啓 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、佐藤慎也、新免益隆、森本積、垣内喜代三 (奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科)、アセチレン末端に種々の置換基を有するヘキサエチニルベンゼンならびにテトラエチニルシクロペンタジエノン誘導体の合成、日本化学会第 82 秋季年会、大阪大学 (2002, 9/25-28).
50. 戸部義人、仙田結、廣瀬敬治 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、光学活性クラウンエーテルを有する蛍光性高感度キラルセンサーの開発、日本化学会第 82 秋季年会、大阪大学 (2002, 9/25-28).
51. 梅田壘、園田素啓、戸部義人 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、拡張ラジアレンからの選択的なシクロカーボンの生成: ジアルキニルメチレンビシクロ[4.3.1]デカ-1,3,5-トリエン誘導体の合成とキレトロピー分解反応、第 16 回基礎有機化学連合討論会、東京大学 (2002, 10/3-5).
52. Y. Tobe (Osaka University), Development of New Carbon-rich Architectures, 11th Korea-Japan Joint Seminar on Organic Chemistry, Jeju, Korea (2002, 11/7-10).

53. 戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、三重結合を含む新奇なパイ電子系の創出、岡山理科大学ハイテクリサーチセンター第7回シンポジウム、岡山理科大学(2002, 12/6).
54. 山崎央、宮崎章、榎敏明、鶴川公平、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、(EDO-TTFBr₂)₂FeBr₄の構造と物性、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
55. 村岡恒宏、矢田寿乃、Lomszdz Elene、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ジハロフルオロアルカンを用いた新規含フッ素芳香族化合物の合成、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
56. 大越雅典、井下美緒、堀野建、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリベンゾ[12]アヌレンヘキサオン類の合成とその包接機能、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
57. 西山敏弘、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ヘキサデヒドロ[12]アヌレン類の新規合成の開発およびその遷移金属錯体の構造、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
58. 鶴川公平、大谷直樹、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ピス(テトラチアフルバレン)フェロセンおよびピフェロセンのラジカル塩の構造と物性、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
59. 中尾香積、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、チオフェン環で架橋した[6.6](1,8)ナフタレノファンの合成、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
60. 原憲司、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、複数のテトラチアフルバレンの縮環したヘキサデヒドロ[12]アヌレンの銀錯体の構造および性質、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
61. 長谷川真士、高野純一、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、複数のエチニルテトラチアフルバレン基で置換したベンゼンの合成と自己会合、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
62. 堀野建、大越雅典、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、テトラベンゾ[16]アヌレンオクタオンの合成と性質、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
63. 大越雅典、堀野建、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、シクロファンポリケトン、[25](1,3)シクロファンデカオンの合成と性質、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
64. 沖村慶一、田中隆史、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大環状ポリチエニルアセチレン誘導体の合成と性質、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
65. 桑谷善之(東京都立大学大学院理学研究科)、大環状ベンゾアヌレン類の合成と性質 - 曲面状の共役系を目指して、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
66. 青野智史、鶴川公平、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、1,1'-位にアミノトロポンおよびトロポロンの結合したフェロセンの合成と性質、日本化学会第81春季年会、早稲田大学(2002, 3/26-29).
67. 山縣祥子、戸高美絵、中村叙子、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大

- 学院理学研究科)、 拡張オクタデカアール[9]ラジアレンの合成と性質、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
68. 松本葵、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ヘキサブチルナフェニレンの合成およびその銀錯体の性質、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
 69. 藤川誠二、西山敏弘、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、交差したアセチレン結合をもつテトラベンゾシクロドデカテトラエンジンの合成、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
 70. 松山春男、加藤裕司、押切徳子、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、1,2-ジヒドロピリジン誘導体の不斉環状付加反応、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
 71. 五十嵐順一、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、all-Z-ヘキサベンゾ[24]アヌレンの合成と性質、日本化学会第 81 春季年会、早稲田大学 (2002, 3/26-29).
 72. 桑谷善之、吉田忠浩、五十嵐順一、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、芳香環をシスオレフィンで連結した不飽和シクロファン類の合成、第 43 回有機合成化学協会 関東支部シンポジウム、山梨大学 (2002, 5/17-18).
 73. 呉墨、アヌソン ポラシンハ、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、新規シラシクロペンタジチオフエン誘導体の合成、第 43 回有機合成化学協会 関東支部シンポジウム、山梨大学 (2002, 5/17-18).
 74. M. Iyoda, K. Hara, M. Hasegawa, and Y. Kuwatani, Self-Association and Complexation of Polytetrathiafulvalenylbenzenes and Tetrathiafulvalene Macrocycles, 5th International Symposium on Functional Pi-electronic Systems, Ulm, Germany (2002, 5/30-6/4).
 75. T. Enoki, H. Yamazaki, J. Nishijo, K. Ugawa, E. Ogura, Y. Kuwatani, M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), and Y. V. Sushko, Novel Magnetism of EDO-TTFX₂ Salts (X= Br, I), International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Shanghai, China (2002, 6/29-7/5).
 76. H. Matsuyama, T. Nakamura, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis of Fischer-Type (Alkoxy)carbene Complexes Using Diphenylsulfonium Salts with Functionalized Alkyl Groups, 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Arizona, USA (2002, 7/14-19).
 77. 西條純一、宮崎章、榎敏明(東京工業大学大学院理工)、小倉英史、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、Y. Sushko(ケンタッキー大学物理)、(DIEDO)₂Pt(mnt)₂における交流および高圧下磁化率、日本物理学会 2002 秋季大会、中部大学 (2002, 9/13-16).
 78. 堀野健、大越雅典、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大環状ポリカルボニル化合物の合成と機能、第 16 回基礎有機化学連合討論会、東京大学 (2002, 10/3-5).
 79. 長谷川真士、高野純一、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、テトラチアフルバレンニルエチニル基を含むベンゼンのカチオン状態における自己会合挙動、第 16 回基礎有機化学連合討論会、東京大学 (2002, 10/3-5).
 80. 大越雅典、堀野健、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、[2₅]-{(1,3)-シクロファンデカオンおよびその関連化合物の合成と性質、第 16 回基礎有機化学連合討論会、東京大学 (2002, 10/3-5).

81. 中尾香積、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ナフタレンの1,8-位で架橋したピチオフェノファンの合成と構造、第16回基礎有機化学連合討論会、東京大学(2002, 10/3-5).
82. 松本葵、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ヘキサブチルナフェニレンの構造とその包接能、第16回基礎有機化学連合討論会、東京大学(2002, 10/3-5).
83. 青野智史、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、フェロセンの置換した2-メトキシロポチオン及びその関連化合物の合成と性質、第16回基礎有機化学連合討論会、東京大学(2002, 10/3-5).
84. 渡邊良二、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリスエチレンジオキシベンゼン及びその関連化合物の合成と性質、第16回基礎有機化学連合討論会、東京大学(2002, 10/3-5).
85. 伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、超分子TTF化学-TTFオリゴマーにおける展開、第29回ヘテロ原子化学討論会、広島(2002, 12/12-14).
86. 中尾香積、近藤輝優、長谷川真士、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ピチエニルで架橋した[6.6](1,8)ナフタレノファンの合成と性質、第29回ヘテロ原子化学討論会、広島(2002, 12/12-14).
87. 長谷川真士、高野純一、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ポリ(テトラチアフルバレンニルエチニル)ベンゼンカチオンラジカルの合成と性質、第29回ヘテロ原子化学討論会、広島(2002, 12/12-14).
88. 渡邊良二、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ビス(エチレンジオキシ)チオフェン・セレンフェン及びその関連化合物の合成と性質、第29回ヘテロ原子化学討論会、広島(2002, 12/12-14).
89. 大越雅典、堀野健、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ジヒドロベンゾピラノン骨格を有する新規大環状分子の構築とその機能、第32回複素環化学討論会、徳島(2002, 12/3-5).
90. 堀野健、大越雅典、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大環状フェニルアセチレンのルテニウム酸化を用いる多環状ポリエーテルの合成、第32回複素環化学討論会、徳島(2002, 12/3-5).
91. 百瀬孝昌、伏谷瑞穂、宮本祐樹、久間晋、香月浩之、若林知成、Andrey F. Vilesov(京都大学理学研究科)、赤外光源としての固体水素ラマンシフター、第2回分子分光研究会、京都大学理学部(2002, 5/10-11).
92. 若林知成(京都大学理学研究科)、玉城孝憲、鈴木信三(東京都立大学理学研究科)、Wolfgang Krätschmer(マックスプランク研究所)、炭素分子の凝集過程におけるフラッシュ現象、第18回化学反応討論会、新潟市民芸術文化会館(2002, 6/19-21).
93. 若林知成(京都大学理学研究科)、玉城孝憲、鈴木信三、阿知波洋次(東京都立大学理学研究科)、Wolfgang Krätschmer(マックスプランク研究所)、低温希ガス固体表面における炭素微粒子のフラッシュ現象、第23回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、松島ホテル大観荘(2002, 7/17-19).
94. T. Wakabayashi, Y. Kato (Kyoto University), S. Suzuki (Tokyo Metropolitan University), A.-L. Ong, and W. Krätschmer (Max-Planck-Institut für Kernphysik), Optical Emission Studies of Carbon Clusters in Solid Ne: Laser Induced Fluorescence of Linear C₆, Chemiluminescence of C₂ and C₃, and Flashing Phenomena upon Aggregation of Clusters

- C_n, 11th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 11), Strasbourg, France (2002, 9/9-13).
95. 若林知成(京都大学理学研究科)、炭素分子のマトリックス分離分光、2002 年度分子構造総合討論会、分子科学奨励神戸賞受賞講演、神戸国際会議場 (2002, 10/1-4).
 96. 若林知成、加藤吉康、百瀬孝昌(京都大学理学研究科)、Wolfgang Krätschmer(マックスプランク研究所)、炭素分子のマトリックス分離分光:直鎖C₆ のLIFおよびC₂の化学発光、2002 年度分子構造総合討論会、神戸国際会議場 (2002, 10/1-4).
 97. Y. Tobe, I. Ohki, M. Sonoda (Osaka University), H. Niino, T. Sato (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), and T. Wakabayashi (Kyoto University), Generation and Characterization of Dibenzotetrakisdehydro[12]annulene, The 1st International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2003, 2/21-23).
 98. M. Sonoda, A. Inaba, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Differentially-Substituted Hexaethynylbenzenes Based on Tandem Sonogashira and Negishi Cross-Coupling Reactions, The 1st International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2003, 2/21-23).
 99. K. Hirose, A. Fujiwara, K. Matsunaga, N. Aoki, and Y. Tobe (Osaka University), Preparation of Phenolic Chiral Crown Ethers and Podands and their Enantiomer Recognition Ability toward Secondary Amines, The 1st International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2003, 2/21-23).
 100. 戸部義人、大木一朗、園田素啓(大阪大学大学院基礎工学研究科)、新納弘之、佐藤正健(産業技術総合研究所)、ジベンゾテトラキスデヒドロ[12]アヌレンの生成と同定、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 101. 戸部義人、永井敏朗、野元昭宏、荒木俊二、園田素啓、廣瀬敬治(大阪大学大学院基礎工学研究科)、ジエチニルベンゼンマクロサイクルの溶液中における会合挙動、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 102. I. Ohki, M. Sonoda (Osaka University), H. Niino, T. Sato (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), T. Wakabayashi (Kyoto University), and Y. Tobe (Osaka University), Generation and Characterization of Highly Strained Dehydrobenzoannulenes, The 2nd International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Awaji, Hyogo, Japan (2003, 7/18-19).
 103. R. Umeda, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Toward Rational Synthesis of Higher Fullerenes: Generation of a Three-Dimensional Macrocyclic Having Highly Reactive Polyene Chains, The 2nd International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Awaji, Hyogo, Japan (2003, 7/18-19).
 104. Y. Tobe (Osaka University), Developing Carbon-Rich Materials with New Structures and Functions, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Japan (2003, 9/29-30).
 105. M. Sonoda, Y. Sakai, T. Yoshimura, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis and Photophysical Properties of Bis(trisdehydrotribenzo[12]annulene), International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Japan (2003, 9/29-30).
 106. S. M. A. Rahman, M. Sonoda, K. Itahashi, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Novel Biindenylidene Derivatives via Palladium Catalyzed Tandem Cyclization of Diaryldienynes, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Japan (2003, 9/29-30).
 107. I. Ohki, T. Eda, M. Sonoda (Osaka University), H. Niino, T. Sato (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), T. Wakabayashi (Kyoto University), and Y.

- Tobe (Osaka University), Generation and Characterization of Highly Strained Dehydrobenzoannulenes, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Japan (2003, 9/29-30).
108. R. Umeda, T. Morinaka, M. Sonoda, Y. Tobe (Osaka University), and T. Wakabayashi (Kyoto University), Generation of Highly Reactive All-Carbon and Carbon-Rich Species from Organic Precursors, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Japan (2003, 9/29-30).
 109. Y. Tobe, Y. Senda, S. Miura, and K. Hirose (Osaka University), Development of Highly Sensitive Fluorescent Chiral Sensor Having Optically Active Crown Ether, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Japan (2003, 9/29-30).
 110. Y. Tobe, T. Nagai, A. Nomoto, S. Araki, M. Sonoda, and K. Hirose (Osaka University), Self-Association Behavior of Diethynylbenzene Macrocycles Possessing Chiral Side Chains, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Japan (2003, 9/29-30).
 111. 大木一朗、江田健、園田素啓(大阪大学大学院基礎工学研究科)、新納弘之、佐藤正健(産業技術総合研究所)、若林知成(京都大学大学院理学研究科)、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、高反応性ジベンゾデヒドロ[12]および[14]アヌレンの生成と同定、第33回構造有機化学討論会、富山大学 (2003, 10/3-4).
 112. 園田素啓、酒井優、稲葉明子、吉村崇、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、複数のトリスデヒドロトリベンゾ[12]アヌレンから構成される多環状芳香族の合成、第33回構造有機化学討論会、富山大学 (2003, 10/3-4).
 113. 廣瀬敬治、荒木正美、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、リング・ストッパー成分結合型プレロタキサンを経る新規ロタキサン合成法の開発、第33回構造有機化学討論会、富山大学 (2003, 10/3-4).
 114. R. Umeda, M. Sonoda, Y. Tobe (Osaka University), and T. Wakabayashi (Kyoto University), Generation of Highly Reactive All-Carbon and Carbon-Rich Species from Organic Precursors, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Yokohama, Japan (2003, 10/8-13).
 115. K. Hirose, S. Miura, Y. Senda, and Y. Tobe (Osaka University), Optically Active Phenolic Pseudo-18-Crown-6 with Relatively Small Binding Abilities and Very High Enantiomer Selectivities, The 15th International Symposium on Chirality, Shizuoka, Japan (2003, 10/20-23).
 116. 戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、三重結合を含む新しい共役パイ電子系の創出、日本化学会近畿支部講演会、和歌山大学 (2003, 10/31).
 117. Y. Tobe, R. Umeda, T. Morinaka, and M. Sonoda (Osaka University), Generation of Smaller and Larger Fullerenes from Reactive Polyynes Precursors, The 9th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry, Kyoto, Japan (2003, 11/10-14).
 118. S. M. A. Rahman, M. Sonoda, K. Itahashi, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Novel Biindenylidene Derivatives via Palladium Catalyzed Tandem Cyclization of Diaryldienynes, The 9th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry, Kyoto, Japan (2003, 11/10-14).
 119. M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Supramolecular TTF Chemistry: Association and Complexation of TTF Oligomers, Silver Jubilee Conference, Dhaka, Bangladesh (2003, 1/11-13).
 120. 大越雅典、堀野健、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ベンゾピラン骨格を有する新規環状ポリケトン類の合成とその包接機能、日本化学会第83春季

- 年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
121. 山縣祥子、中村叙子、戸高美絵、桑谷善之、三宅由寛、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、アセチレン拡張大環状ラジレン類の合成と性質、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 122. 桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、山本学(北里大学理学部)、末端に三環性芳香族置換基を有するクムレン拡張[4]ラジレン類の結合回転、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 123. 五十嵐順一、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、*all-Z*-ヘキサベンゾ[24]アヌレンの構造と性質、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 124. 長谷川真士、高野純一、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ポリ(テトラチアフルバレンニルエチニル)ベンゼンとそのカチオンラジカルの構造と性質、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 125. 原憲司、江野沢英穂、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ピス(テトラチアフルバレン)[20]アヌレンの合成と性質、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 126. 五十嵐順一、大森直哉、桑谷善之、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、*all-Z*-トリベンゾ[12]アヌレンと金属イオンとの錯形成、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 127. 青野智史、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦、大谷裕之(東京都立大学大学院理学研究科)、フェロセンの置換したトロポチオン誘導体及びその金属錯体の合成と性質、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 128. 相松将、宮崎章、榎敏明、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、 $(\text{EDO-TTFBr})_2\text{FeCl}_4$ の構造と物性、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 129. 松山春男、加藤裕司、関千草、押切徳子、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、1,2-ジヒドロピリジン誘導体の Diels-Alder 反応を利用したアルカロイドの合成研究、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 130. 渡邊良二、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦、児玉建(東京都立大学大学院理学研究科)、トリス(エチレンジオキシ)ベンゼンのカチオンラジカルの合成と性質、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学 (2003, 3/18-21).
 131. T. Enoki, M. Aimatsu, H. Yamazaki, K. Okabe, J. Nishijo, K. Enomoto, A. Miyazaki, K. Ugawa, E. Ogura, Y. Kuwatani, M. Iyoda, O. Naumenko, and Y. V. Sushko, Unconventional Properties of TTF-based Organic Magnetic Conductors, NATO-ASI Meeting "Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics", Corfu, Greece (2003, 4/29-5/11).
 132. 三宅由寛、呉墨、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、メタラサイクル中間体を經由した大環状シクロファンを選択的合成、第 45 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、群馬 (2003, 5/16-17).
 133. 松山春男、加藤裕司、関千草、武田新一、押切徳子(室蘭工業大学大学院工学研究科)、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、1,2-ジヒドロピリジン誘導体の不斉環状付加によるアルカロイドの合成研究、日本化学会北海道支部夏季研究発表会、北見 (2003, 7/19).

134. 三宅由寛、呉墨、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、メタラサイクル中間体を經由した大環状シクロファンの選択的合成、第 20 回有機合成化学夏期大学、長野 (2003, 7/23-25).
135. M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Interaction and Aggregation of TTF Oligomers towards Supramolecular Chemistry, 5th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Port-Bourgenay, France (2003, 9/21-26).
136. M. Hasegawa, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Association of Poly(tetrathiafulvalenylethynyl)benzenes in Neutral and Cationic States, 5th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2003), Port-Bourgenay, France (2003, 9/21-26).
137. A. Miyazaki, M. Aimatsu, H. Yamazaki, T. Enoki, K. Ugawa, E. Ogura, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Crystal Structure and Physical Properties of (EDO-TTFBr₂)₂FeX₄ (X=Cl, Br), 5th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2003), Port-Bourgenay, France (2003, 9/21-26).
138. J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Strong π -d Interaction Based on Brominated TTF-type Donor EDT-TTFBr₂, 5th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, (ISCOM 2003), Port-Bourgenay, France (2003, 9/21-26).
139. 吉田正人、村岡恒宏、齋尾佳秀、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ラジカル反応を用いた有機フッ素化合物の新規合成法の開発、第 53 回有機反応化学討論会、大分 (2003, 9/24-26).
140. 青野智史、藤平大輝、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊與田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、フェロセニルトロポン類の合成とその金属錯体の構造、第 50 回有機金属化学討論会、大阪 (2003, 9/28-30).
141. ウーモー、三宅由寛、伊與田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、シアノ-Gilman クプラート中間体を經由した大環状シクロファンの選択的合成、第 50 回有機金属化学討論会、大阪 (2003, 9/28-30).
142. M. Iyoda, (Tokyo Metropolitan University), Cylindrical π -Systems Directed towards Novel Carbon Networks, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka (2003, 9/29-30).
143. Y. Kuwatani, S. Hoshi, J. Igarashi, and M. Iyoda, (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Properties of Unsaturated Cyclophanes Containing Phenanthrene Units, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka (2003, 9/29-30).
144. M. Hasegawa, J. Takano, Y. Kuwatani, and M. Iyoda, (Tokyo Metropolitan University), Aggregation of Poly(tetrathiafulvalenylethynyl)benzenes in Neutral and Cationic States, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka (2003, 9/29-30).
145. シリワン シリニタサカ、ファティマ スルタナ、西山敏弘、アヌソン ボラシンハ、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリベンゾヘキサデヒドロ[12]アヌレンおよびその関連化合物の効果的な合成法の開発、第 33 回構造有機化学討論会、富山大学 (2003, 10/3-4).
146. 渡邊良二、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリス(エチレンジオキシ)ベンゼン及びその関連化合物の合成と性質、第 33 回構造有機化学討論会、富山大学 (2003, 10/3-4).
147. 桑谷善之、星慎一、五十嵐順一、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、フェ

- ナントレン環を含んだ不飽和シクロファン類の合成と性質、第 33 回構造有機化学討論会、富山大学 (2003, 10/3-4).
148. 江野沢英穂、原憲司、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ビス(テトラチアフルバレン)オクタデヒドロ[20]アヌレンの合成と性質、第 33 回構造有機化学討論会、富山大学 (2003, 10/3-4).
 149. 齋尾佳秀、吉田正人、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ジフルオロシクロプロパンを鍵中間体とする新規含フッ素化合物の合成、第 27 回フッ素化学討論会、長野 (2003, 10/20-21).
 150. 松山春男、加藤裕司、平間政文、関千草、武田新一、押切徳子、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、アルカロイド合成を目指した 1,2-ジヒドロピリジン誘導体の不斉環状付加、第 33 回複素環化学討論会、札幌 (2003, 10/26-28).
 151. M. Ohkoshi, T. Horino, M. Yoshida, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Inclusion Properties of a Novel Macrocyclic Hexaketone Monohydrate with a Hemiacetal Structure, The 9th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry, Kyoto, Japan (2003, 11/10-14).
 152. Y. Kuwatani, S. Hoshi, J. Igarashi, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Unsaturated Cyclophanes Containing 1,8-Phenanthrene Units, The 9th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry, Kyoto, Japan (2003, 11/10-14).
 153. 松山春男、加藤裕司、平間政文、関千草、武田新一、押切徳子、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、アルカロイド合成を指向した 1,2-ジヒドロピリジン誘導体の不斉環状付加、第 46 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、新潟薬科大学 (2003, 11/22-23).
 154. 桑谷善之(東京都立大学大学院理学研究科)、シススチルベン骨格を含んだ大環状共役系化合物の合成と性質、構造有機化学シンポジウム「共役系化学の新展開」、京都大学化学研究所 (2003, 12/1-2).
 155. 青野智史、藤平大輝、三宅由寛、桑谷善之、吉田正人、伊与田正彦、大谷裕之(東京都立大学大学院理学研究科)、フェロセニルトロポン類の合成とその金属錯体の構造、構造有機化学シンポジウム「共役系化学の新展開」、京都大学化学研究所 (2003, 12/1-2).
 156. 中尾香積、沖村慶一、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、オリゴ(チオフェンエチニレン)を基本単位とする大環状化合物の合成と性質、第 30 回ヘテロ原子化学討論会、富山大学 (2003, 12/11-13).
 157. 渡邊良二、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリエチルホスファイトを用いる 4,5-エチレンジオキシ-1,3-ジセレンール-2-チオンと 1,3-ジセレンール-2-オン-4,5-ジエステルのクロスカップリングにおける異常環開裂カップリング反応、第 30 回ヘテロ原子化学討論会、富山大学 (2003, 12/11-13).
 158. M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Supramolecular TTF Chemistry: Self-Association of TTF Oligomers in Neutral and Cationic States, International Symposium on Organic Reactions 2003, Taiwan (2003, 12/19-21).
 159. M. Wo, Y. Miyake, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Electron Transfer Type Oxidative Homo-coupling of Aryl Halides via Cyano-Gilman Cuprate Intermediates, International Symposium on Organic Reactions 2003, Taiwan (2003, 12/19-21).
 160. K. Nakao, K. Okimura, Y. Miyake, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Properties of Macrocyclic Oligo(thiophene-ethynylene)s, International Symposium on Organic Reactions 2003, Taiwan (2003, 12/19-21).

161. 保科宏道、若林知成、百瀬孝昌(京都大学理学研究科)、固体パラ水素中の C_3 の分光学的研究、第3回分子分光研究会、東京大学 (2003, 5/10-11).
162. 若林知成、加藤将樹、百瀬孝昌(京都大学理学研究科)、片浦弘道、鈴木信三、阿知波洋次(東京都立大学理学研究科)、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、Wolfgang Krätschmer(マックスプランク研究所)、低温マトリックス昇華法による炭素分子からの微粒子生成、ナノ学会創立大会、神戸大学 (2003, 5/29-31).
163. T. Wakabayashi, H. Kataura (Kyoto University), and W. Krätschmer (Max-Planck-Institut für Kernphysik), Carbon Particles as Grown From Matrix Isolated Linear and Cyclic Carbon Clusters, The 29th Workshop of the International School of Solid State Physics on "Gas Phase Cluster Assembling of Nanostructured Materials", Erice, Italy (2003, 7/27-8/1).
164. 若林知成、山口康隆、加藤将樹、百瀬孝昌(京都大学理学研究科)、鈴木信三、阿知波洋次、片浦弘道(東京都立大学理学研究科)、Wolfgang Krätschmer(マックスプランク研究所)、炭素分子のマトリックス分離分光2 - 低温固体表面における発熱的凝集過程 -、分子構造総合討論会、京都テルサ (2003, 9/24-27).
165. 山口康隆、若林知成(京都大学理学研究科)、鎖状炭素分子の発熱的凝集過程に関する分子動力学シミュレーション、分子構造総合討論会、京都テルサ (2003, 9/24-27).
166. T. Wakabayashi (Kyoto University) and W. Krätschmer (Max-Planck-Institut für Kernphysik), Carbon Particles as Grown from Matrix Isolated Linear Carbon Molecules, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka University (2003, 9/29-30).
167. Y. Yamaguchi and T. Wakabayashi (Kyoto University), Molecular Dynamics Studies on the Coalescence of Linear Carbon Molecules into Nanoparticles, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka University (2003, 9/29-30).
168. T. Wakabayashi, M. Kato, Y. Yamaguchi (Kyoto University), H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, (Tokyo Metropolitan University), Y. Tobe (Osaka University), and W. Krätschmer (Max-Planck-Institut für Kernphysik), The Growth Mechanism of Carbon Nanoparticles Produced from Matrix Isolated Linear Carbon Molecules, 8th International Conference of Advanced Materials, Yokohama (2003, 10/8-13).
169. M. Shinmen, D. Yokoyama, T. Morimoto, K. Kakiuchi (Nara Institute of Science and Technology), M. Sonoda, A. Inaba, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Extensively Conjugated π -Electronic Systems Consisting of Dehydrobenzo[12]annulene Cores, International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials, Osaka, Japan (2003, 9/29-30).
170. I. Ohki, T. Eda, M. Sonoda (Osaka University), H. Niino, T. Sato (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), T. Wakabayashi (Kyoto University), and Y. Tobe (Osaka University), Generation and Characterization of Highly Strained Dehydrobenzo[12]- and [14]annulenes, The 3rd International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2004, 1/23-24).
171. R. Umeda, M. Sonoda (Osaka University), T. Wakabayashi (Kyoto University), and Y. Tobe (Osaka University), Generation of the Three-Dimensional Macrocycles with Highly Reactive Polyyne Chains and their Transformation into C_{78} Fullerene, The 3rd International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2004, 1/23-24).
172. K. Hirose (Osaka University), Excellent Chiral Recognition Abilities of Chiral Pseudo-18-Crown-6 Ethers and the Applications to Novel Chiral Stationary Phases, 3rd CSL Symposium on Chiral Separations, Busan, Korea (2004, 2/12).
173. 戸部義人、吉村崇、稲葉明子、園田素啓(大阪大学大学院基礎工学研究科)、複数のデヒドロベンゾアヌレンが縮環した拡張パイ電子系の合成、日本化学会第84春季年会、関

- 西学院大学 (2004, 3/26-29).
174. 戸部義人、梅田壘、森中孝敬、園田素啓 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、ポリイン架橋シクロファン生成とC₃₆カーボンクラスター類への変換、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
 175. 戸部義人、仙田結、三浦新太郎、廣瀬敬治 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、光学活性クラウンエーテルを有するポリ(フェニレンエチニレン)の合成、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
 176. 廣瀬敬治、増田大輔、荒木正美、原田直樹、戸部義人 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、リング・ストッパー成分結合型プレロタキサンのアミノリシスに及ぼすクラウンエーテル環の加速効果、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
 177. S. M. A. Rahman, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Efficient Synthesis of Thiophene Based Extensively Conjugated Materials via Pd-Catalyzed Tandem Cyclization Reaction, 6th International Symposium on Functional π -Electron Systems, Ithaca, USA (2004, 7/11-14).
 178. Y. Tobe, K. Hirose, Y. Senda, and S. Miura (Osaka University), Molecular Wire Possessing Chiral Phenolic Pseudocrown Ethers: Amplification of both Sensitivity and Selectivity, 6th International Symposium on Functional π -Electron Systems, Ithaca, USA (2004, 7/11-14).
 179. Y. Tobe, R. Umeda, M. Sonoda (Osaka University), and T. Wakabayashi (Kyoto University), Size-selective Formation of [78]Fullerene by Cyclization of Three-Dimensional Polyyne, 6th International Symposium on Functional π -Electron Systems, Ithaca, USA (2004, 7/11-14).
 180. I. Hisaki, T. Eda, M. Sonoda (Osaka University), H. Niino, T. Sato (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), T. Wakabayashi (Kyoto University), and Y. Tobe (Osaka University), Generation and Characterization of Highly Strained Dehydrobenzo[12]- and [14]annulenes, 6th International Symposium on Functional π -Electron Systems, Ithaca, USA (2004, 7/11-14).
 181. K. Hirose, Y. Jin, T. Nakamura (Osaka University), R. Nishioka, T. Ueshige (Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.), and Y. Tobe (Osaka University), Preparation and Evaluation of Novel Chiral Stationary Phases Covalently Bound with Chiral Pseudo-18-crown-6 Ethers Having 1-Phenyl-1,2-cyclohexanediol as Chiral Moiety, 16th international Symposium on Chirality, New York, USA (2004, 7/11-14).
 182. M. Sonoda, S. M. A. Rahman, K. Itahashi, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Novel Biindenylidene Derivatives via Palladium Catalyzed Tandem Cyclization of Diaryldienynes, 15th International Conference on Organic Synthesis, Nagoya, Japan (2004, 8/1-6).
 183. R. Umeda, M. Sonoda, Y. Tobe (Osaka University), and T. Wakabayashi (Kinki University), Size-selective Formation of C₇₈ Fullerene from a Three-dimensional Polyyne Precursor: Toward Rational Synthesis of Large Fullerenes, The 4th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2004, 8/30-31).
 184. T. Yoshimura, A. Inaba, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Extended π -Systems Consisting of Fused Dehydrobenzo[12]annulenes, The 4th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2004, 8/30-31).
 185. P. Aksharanandana, K. Hirose, and Y. Tobe (Osaka University), Syntheses of 1,3,5-Tris(*o*-hydroxyphenyl)benzene Derivatives and Their Binding Properties with Amine Guest, The 4th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2004, 8/30-31).
 186. K. Hirose, Y. Jin, T. Nakamura (Osaka University), R. Nishioka, T. Ueshige (Sumika

Chemical Analysis Service, Ltd.), and Y. Tobe (Osaka University), Preparation and Evaluation of Novel Chiral Stationary Phases Covalently Bound with Chiral Pseudo-18-crown-6 Ethers as Chiral Moiety, The 4th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2004, 8/30-31).

187. 梅田墨、園田素啓、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、若林知成(近畿大学理工学部)、高反応性ポリインの生成とその環化異性化反応による特定のカーボンクラスターへの選択的変換、第17回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
188. 戸部義人、吉村崇、稲葉明子、園田素啓、(大阪大学大学院基礎工学研究科)、複数のデヒドロベンゾアヌレンが縮合した拡張パイ電子系の合成、第17回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
189. 廣瀬敬治、原田直樹、増田大輔、荒木正美、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、リング・ストッパー成分結合型プレロタキサンのエステル-アミド交換反応による高選択的ロタキサン合成法、第17回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
190. 伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、Interaction and Aggregation of TTF Oligomers in Neutral and Cationic States、文部省科学研究費特定領域研究「分子性導体」シンポジウム、東京 (2004, 1/19-20).
191. 呉墨、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、シアノ-Gilman クプラートへの電子移動を鍵段階とするアリールハライドの酸化的ホモカップリング反応、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
192. 青野智史、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、フェロセニルトロポン類の金属錯体の構造と酸化還元挙動、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
193. 松山春男、加藤裕司、平間政文、関千草、武田新一、押切徳子、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、キラルなスルタムを用いるジヒドロピリジンの不斉環状付加、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
194. 齋尾佳秀、三宅由寛、伊与田正彦、吉田正人(東京都立大学大学院理学研究科)、ジフルオロシクロプロピルアルデヒド類の環開裂を利用した新規含フッ素化合物の合成、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
195. 中尾香積、沖村慶一、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大環状オリゴ(チオフェンエチニレン)の合成と性質、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
196. 長谷川真士、江野沢英穂、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ヘキサキス(テトラチアフルバレンニルエチニル)ベンゼンおよび関連化合物の自己会合挙動、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
197. 新井晋也、長谷川真士、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、芳香環スパーサーを用いる2つのテトラチアフルバレン間の facet-to-face 相互作用の評価、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
198. 渡邊良二、長谷川真士、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、2-チオキソおよび2-セレノキソメチリデン-1,3-ジセレノール誘導体の合成、構造と性質、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
199. Sirinintasak Siriwan、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリベンゾヘキサデヒドロ[12]アヌレンを基本骨格に持つアヌレノアヌレンの合成と性質、日本化学会第84春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).

200. 藤平大輝、青野智史、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、1,1 -ビス(アミノロポニル)フェロセンを基本単位とする超分子金属錯体の合成と性質、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
201. 桑谷善之、星慎一、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、all-Z-トリベンゾ[12]アヌレンの新規合成法の開発、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学 (2004, 3/26-29).
202. M. Iyoda, M. Hasegawa, H. Enozawa, K. Hara, Y. Kuwatani, and Y. Miyake (Tokyo Metropolitan University), Supramolecular Structures Constructed by Association of TTF Oligomers, 21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Spain (2004, 7/4-9).
203. 伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、中川正澄先生を偲ぶ - 構造有機化学とともに歩まれた道、第 17 回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
204. 中尾香積、沖村慶一、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大環状オリゴ(チオフェン・エチニレン)およびその関連化合物の合成と性質、第 17 回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
205. 藤平大輝、青野智史、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、メタラシクロファン型ビス(アミノロポニル)フェロセン金属錯体の合成および構造と性質、第 17 回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
206. 長谷川真士、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ヘキサキステトラチアフルバレンニルベンゼンの自己会合挙動、第 17 回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
207. 桑谷善之、星慎一、Sirinintasaka Sirwian、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、all-Z-トリベンゾヘキサデヒドロ[12]アヌレンの還元による all-Z-トリベンゾ[12]アヌレンの合成、第 17 回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
208. 渡邊良二、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、テトラセレナナフタレン誘導体の合成と性質、第 17 回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
209. 江野沢英穂、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリス(テトラチアフルバレン)ヘキサデヒドロ[12]アヌレンの合成と性質、第 17 回基礎有機化学連合討論会、東北大学 (2004, 9/23-25).
210. 三宅由寛、呉墨、ラーマン Md. ジャリール、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、Lipshutz クプラートへの電子移動を鍵段階とするアリールハライドのホモカップリング反応、第 51 回有機金属化学討論会、学習院大学 (2004, 10/22-23).
211. M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Supramolecular Chemistry Based on the Self-Association of TTF Oligomers, 4th Tateshina Conference on Organic Chemistry, Chino, Nagano, Japan (2004, 11/12-14).
212. 伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大環状オリゴ(チオフェン・エチニレン)の合成、構造、および物性、特定領域研究「分子性導体」、物質開発ミニシンポジウム、広島 (2004, 11/17-18).
213. 江野沢英穂、長谷川真士、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、複数のテトラチアフルバレンの縮環した大環状共役系の合成とその多機能性、第 31 回ヘテロ原子化学討論会、和歌山 (2004, 12/8-10).

214. 徳山賢一、江野沢英穂、原憲司、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、4,5-ジエチニルテトラチアフルバレン誘導体の合成と機能、第31回ヘテロ原子化学討論会、和歌山(2004, 12/8-10).
215. T. Wakabayashi, Y. Yamaguchi (Kyoto University), and W. Krätschmer (Max-Planck-Institut für Kernphysik), Formation Mechanism of Carbon Nanoparticles from Linear Carbon Molecules, 第26回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター(2004, 1/7-9).
216. Y. Kato, T. Wakabayashi, T. Momose (Kyoto University), Preferential Formation of Polyynes and C₁₀ upon Laser, 第26回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター(2004, 1/7-9).
217. 若林知成、山口康隆、加藤将樹(京都大学理学研究科)、鈴木信三(東京都立大学理学研究科)、百瀬孝昌、吉村一良(京都大学理学研究科)、阿知波洋次(東京都立大学理学研究科)、Wolfgang Krätschmer(マックスプランク研究所)、低温固体表面における炭素鎖分子の凝集過程、日本化学会第84春季年会、関西学院大学(2004, 3/26-29).
218. 若林知成、山口康隆、加藤将樹(京都大学理学研究科)、鈴木信三、阿知波洋次(東京都立大学理学研究科)、Wolfgang Krätschmer(マックスプランク研究所)、マトリックス昇華法によるカルピンリッチな炭素薄膜生成、ナノ学会第2回大会、学士会館(2004, 5/9-11).
219. 山口康隆、若林知成(京都大学理学研究科)、鎖状炭素分子の発熱的凝集過程に関する分子動力学シミュレーション、第41回日本伝熱シンポジウム、富山国際会議場(2004, 5/26-28).
220. T. Wakabayashi, Y. Yamaguchi (Kyoto University), Y. Tobe (Osaka University), S. Suzuki, Y. Achiba (Tokyo Metropolitan University), and W. Krätschmer (Max-Planck-Institut für Kernphysik), Generation of Nanocarbon Arrays via Highly Exothermic Polymerization of Linear Carbon Molecules, 第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 東京大学(2004, 7/28-30).
221. Y. Tobe (Osaka University), Generation of Cyclic Polyynes from Structurally Well-Defined Organic Precursors, International Workshop on Polyynes and Carbyne, Osaka, Japan (2005, 1/26).
222. Y. Tobe (Osaka University), Shape-Persistent Macrocycles: Self-Assembly in One-, Two- and Three-Dimensions, The 5th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2005, 1/27-28).
223. R. Umeda, T. Morinaka, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Gas Phase Generation of Highly Reactive Hexatriyne-Bridged [6_n]Paracyclophynes (n = 3-6), The 5th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2005, 1/27-28).
224. T. Yoshimura, A. Inaba, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Extended Pi-Systems consisting of Fused Dehydrobenzo[12]annulenes, The 5th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2005, 1/27-28).
225. P. Aksharanandana, K. Hirose, and Y. Tobe (Osaka University), Syntheses and Binding Properties of 1,3,5-Tris(*o*-hydroxyphenyl)benzene Derivatives with Amine Guests, The 5th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2005, 1/27-28).
226. K. Hirose, Y. Jin, T. Nakamura (Osaka University), R. Nishioka, T. Ueshige (Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.), and Y. Tobe (Osaka University), Development of Chiral Stationary Phases Covalently Bound with Optically Active Pseudo-18-crown-6s, The 5th

International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Osaka, Japan (2005, 1/27-28).

227. 廣瀬敬治、石橋和明、柴佳伸、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、環サイズ可変輪分子のアントラセン部位の分子内光二量化に基づくロタキサンの運動性制御、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
228. 戸部義人、市川智之、園田素啓、廣瀬敬治(大阪大学大学院基礎工学研究科)、Wael Mamdouh、雲林院宏、Steven De Feyter、Frans C. De Schryver(ルーバンカトリック大学)、固/液界面におけるジエチニルベンゼンマクロサイクルの2次元自己凝集構造のSTM 観測、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
229. 廣瀬敬治、金永珠、中村崇(大阪大学大学院基礎工学研究科)、西岡亮太、上重哲郎(住化分析センター)、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、光学活性擬 18-クラウン-6 をセクターとする化学結合型キラル固定相の開発、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
230. 戸部義人、小野都子、S. M. Abdur Rahman、園田素啓(大阪大学大学院基礎工学研究科)、ジアリールジエンインのドミノ Heck 型二重環化反応によるシクロペンタチオフェン誘導体の合成、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
231. 戸部義人、野元昭宏、山口結衣、市川智之、園田素啓、廣瀬敬治(大阪大学大学院基礎工学研究科)、アルコキシメチル置換ジエチニルベンゼンマクロサイクルの安定性に及ぼす異常な環サイズ効果、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
232. Y. Tobe (Osaka University), Self-Assembly of Shape-Persistent Macrocycles at the Solid-Liquid Interfaces, 88th Canadian Society of Chemistry National Meeting, Saskatoon, Canada (2005, 5/28-6/1).
233. 廣瀬敬治、金永珠、中村崇(大阪大学大学院基礎工学研究科)、西岡良太、上重哲郎(住化分析センター)、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、(*R,R*)-フェニル-1,2-シクロヘキサジオールをキラルユニットとする光学活性擬 18-クラウン-6-エーテルをセクターとした化学結合型キラル固定相の開発、モレキュラー・キラリティー2005、千里ライフサイエンスセンター (2005, 6/7-8).
234. 廣瀬敬治、三浦新太郎、仙田結、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、フェノール性キラルクラウンエーテルを有する分子ワイヤー型センサーの合成および不斉識別能の評価、モレキュラー・キラリティー2005、千里ライフサイエンスセンター (2005, 6/7-8).
235. Y. Tobe (Osaka University), Generation, Characterization, and Reactions of Highly Reactive Cyclic Polyynes, Symposium on Novel Molecules, New Materials, and Small Rings, Wellington, New Zealand (2005, 6/29-30).
236. M. Sonoda, S. M. A. Rahman, M. Ono, K. Miki, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Cyclopentathiophene Derivatives via Palladium Catalyzed Domino-Heck-Type Double Cyclization of Diaryldienynes, 13th Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis, Geneva, Switzerland (2005, 7/17-21).
237. Y. Tobe, M. Sonoda (Osaka University), T. Morimoto, and K. Kakiuchi (Nara Institute of Science and Technology), Multiply Fused Dehydrobenzo[12]annulenes, 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, St. John's, Canada (2005, 8/14-18).
238. R. Umeda, M. Sonoda, Y. Tobe (Osaka University), and T. Wakabayashi (Kinki University), Generation of Highly Reactive Three-dimensional Polyynes and their Size-selective Transformation into Large Fullerenes, 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, St. John's, Canada (2005, 8/14-18).
239. S. M. A. Rahman, M. Sonoda, M. Ono, K. Miki, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis

of Bridged Phenylthienylethenes and Dithienylethenes via Palladium Catalyzed Tandem Cyclization Reaction, 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, St. John's, Canada (2005, 8/14-18).

240. 戸部義人、内野勉、市川智之、園田素啓、廣瀬敬治(大阪大学大学院基礎工学研究科)、Wael Mamdouh、雲林院宏、Steven De Feyter、Frans C. De Schryver(ルーバンカトリック大学)、大環状平面分子の固/液界面における2次元自己集合のSTM観測、第35回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).
241. 廣瀬敬治、石橋和明、柴佳伸、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、刺激応答性輪分子の環サイズ変化によるロタキサンのロッキング運動制御、第35回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).
242. Y. Tobe (Osaka University), One- and Two-Dimensional Self-Assembly of Shape-Persistent Macrocycles, The 12th Japan-Korea Seminar on Organic Chemistry, Tokyo, Japan (2005, 9/11-14).
243. K. Hirose, S. Miura, Y. Senda, and Y. Tobe (Osaka University), Enhancement of both Sensitivity and Enantioselectivity of Chiral Sensor Having Phenolic Pseudo-18-crown-6 Ether Structure with a Fluorescent, Conjugated Polymer Backbone, 17th International Symposium on Chirality, Parma, Italia (2005, 9/11-14).
244. K. Miki, M. Sonoda, S. M. A. Rahman, M. Ono, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Thiophene-based π -Conjugated Systems via Palladium Catalyzed Tandem Cyclization Reaction, 3rd International Symposium on Integrated Synthesis, Osaka, Japan (2005, 9/30-10/1).
245. R. Umeda, M. Sonoda, Y. Tobe (Osaka University), and T. Wakabayashi (Kinki University), Generation of Highly Reactive Three-dimensional Polynes and their Size-selective Transformation into Large Fullerenes, The International 21st Century COE Symposium of BINDEC Chemistry Network, Osaka, Japan (2005, 10/11-13).
246. 廣瀬敬治、三浦新太郎、仙田結、戸部義人(大阪大学大学院基礎工学研究科)、蛍光性共役高分子骨格とフェノール性擬 18-クラウン-6 エーテル構造を用いたキラルセンサーのエナンチオ選択性の向上、2005年日本化学会西日本大会、山口大学 (2005, 10/22-23).
247. T. Yoshimura, A. Inaba, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis and Photophysical Properties of Trefoil-Shaped Angularly Fused Dehydrobenzo[12]annulenes, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
248. K. Hirose, S. Miura, Y. Senda, and Y. Tobe (Osaka University), Molecular Wire Possessing Chiral, Phenolic Pseudo-18-Crown-6 Ethers: Amplification of both Sensitivity and Selectivity, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
249. W. Mamdouh, H. Uji-i, S. De Feyter, F. C. De Schryver (Katholieke Universiteit Leuven), T. Uchino, T. Ichikawa, K. Tahara, M. Sonoda, K. Hirose, and Y. Tobe (Osaka University), 2D Self-Assembly of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives at the Liquid/Solid Interface, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
250. K. Miki, M. Sonoda, S. M. A. Rahman, M. Ono, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis of Thiophene-based π -Conjugated Compounds via Palladium Catalyzed Tandem Cyclization of Diaryldienynes, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
251. K. Hirose, P. Aksharanandana, and Y. Tobe (Osaka University), Design, Syntheses and

- Binding Properties of 1,3,5-Tris(*o*-hydroxyphenyl)benzene Derivatives Applicable to Chiral Recognition with Mass Spectrometry, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
252. Y. Tobe (Osaka University), Constructing Polycyclic, Conjugated π -systems from Activated Acetylenes, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
253. K. Hirose, K. Ishibashi, Y. Shiba, and Y. Tobe (Osaka University), Syntheses of Rotaxanes Having a Photochromic 27-Crown-8 Type Metacyclophane as a Ring Component and Control of their Rocking Mobility by Physical Stimuli, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
254. K. Hirose, S. Miura, Y. Senda, and Y. Tobe (Osaka University), Molecular Wire Possessing Chiral, Phenolic Pseudo-18-Crown-6 Ethers: Amplification of both Sensitivity and Selectivity, The 7th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Honolulu, USA (2005, 12/20).
255. K. Hirose, K. Ishibashi, Y. Shiba, and Y. Tobe (Osaka University), Syntheses of Rotaxanes Having a Photochromic 27-Crown-8 Type Metacyclophane as a Ring Component and Control of their Rocking Mobility by Physical Stimuli, The 7th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Honolulu, USA (2005, 12/20).
256. T. Yoshimura, A. Inaba, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Synthesis and Photophysical Properties of Trefoil-Shaped Angularly Fused Dehydrobenzo[12]annulenes, The 7th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Honolulu, USA (2005, 12/20).
257. T. Uchino, Y. Tobe, T. Ichikawa, K. Tahara, M. Sonoda, K. Hirose (Osaka University), W. Mandouh, H. Uji-i, S. De Feyter, and F. C. De Schryver (Katholieke Universiteit Leuven), 2D Self-Assembly of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives at the Liquid/Solid Interface, The 7th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Honolulu, USA (2005, 12/20).
258. P. Aksharanandana, K. Hirose, and Y. Tobe (Osaka University), Design, Syntheses and Binding Properties of 1,3,5-Tris(*o*-hydroxyphenyl)benzene Derivatives Applicable to Chiral Recognition with Mass Spectrometry, The 7th International 21st Century COE Symposium on Integrated EcoChemistry, Honolulu, USA (2005, 12/20).
259. 伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、フェロセニルテトラチアフルバレンおよびフェロセニルトロポン銅錯体のラジカル塩の構造と物性、特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」第3回シンポジウム、京都 (2005, 1/7-8).
260. M. Jalilur Rahman, 三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、Lipshutz クプラート中間体を經由するノナフェニレン誘導体の合成、日本化学会第85春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
261. 有江朋子、大越雅典、堀野建、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、置換トリベンゾ[12]アヌレンヘキサオン・1 水和物の合成と性質、日本化学会第85春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
262. 齋尾佳秀、大越雅典、堀野健、三宅由寛、伊与田正彦、吉田正人(東京都立大学大学院理学研究科)、スタランド類似構造をもつ含フッ素環状化合物の合成、日本化学会第85春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
263. 渡邊さやか、成田岳史、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、イリジウム-ピホスフィニン触媒によるアルキンのヒドロシリル化、日本化学会第85春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).

264. 徳山賢一、江野沢英穂、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、4, 5-ビス(ピリジリエチニル)テトラチアフルバレン・金属錯体の合成と性質、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
265. Siriwan Sirinintasak, 星慎一、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリベンゾヘキサデヒドロ[12]アヌレンの還元による all-Z-トリベンゾ[12]アヌレンの合成および性質、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
266. 藤平大輝、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、メタラシクロファン型ビス(アミノトロポニル)フェロセン金属錯体の合成および構造と性質、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
267. Mo Wu, 三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、ピアリー骨格を有する十員環シクロファンの合成・構造および性質、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
268. 田町知也、中尾香積、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、オリゴ(チエニレン・エチニレン)類の合成と性質、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
269. 中尾香積、西村政幸、三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、環状チエニレン・エチニレン 10 量体の合成と結晶構造、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
270. 江野沢英穂、角田将典、三宅由寛、伊与田正彦(東京都立大学大学院理学研究科)、トリス(テトラチアフルバレン)ドデカデヒドロ[18]アヌレンの合成と性質、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学 (2005, 3/26-29).
271. H. Enozawa, M. Kakuta, Y. Miyake, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Aggregation Properties of Tris(tetrathiafulvaleno)dodecadehydro[18]annulenes and Related Compounds, International Symposium on Molecular Conductors, Kanagawa, Japan (2005, 7/17-7/21).
272. Y. Kuwatani (Tokyo Metropolitan University), Unsaturated Cyclophanes Composed of Z-Stilbene Units, 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, St. John's, Canada (2005, 8/14-8/18).
273. S. Sirinintasak, S. Hoshi, Y. Miyake, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Properties of All-Z-Tribenzo[12]annulenes using the Reduction of Tribenzohexadehydro[12]annulenes, 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, St. John's, Canada (2005, 8/14-8/18).
274. M. Iyoda, K. Nakao, Y. Kuwatani, and H. Miyasaka (Tokyo Metropolitan University), Nanostructured π -Extended Macrocyclic Oligothiophenes, 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, St. John's, Canada (2005, 8/14-8/18).
275. M. Hasegawa, H. Enozawa, Y. Kawabata, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Large Columnar Structure Using Star-Shaped Hexakis(tetrathiafulvalenylethynyl)benzene, 11th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, St. John's, Canada (2005, 8/14-8/18).
276. 江野澤英穂、角田将典、伊与田正彦(首都大学東京大学院理学研究科)、トリス(テトラチアフルバレン)ドデカデヒドロ[18]アヌレンの合成と機能、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).
277. M. Jalilur Rahman, 三宅由寛、桑谷善之、伊与田正彦(首都大学東京大学院理学研究科)、クプラート中間体を經由するノナフェニレンおよびドデカフェニレン誘導体の合成と性質、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).

278. 西村政幸、中尾香積、伊与田正彦(首都大学東京大学院理学研究科)、環状チエニレン・エチニレン 15 及び 20 量体の合成と性質、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).
279. 徳山賢一、江野沢英穂、伊与田正彦(首都大学東京大学院理学研究科)、4,5-ビス(ピリジルエチニル)テトラチアフルバレン・金属錯体の構造と物性、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).
280. 渡邊さやか、青野智史、三宅由寛、西長亨、伊与田正彦(首都大学東京大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、宮崎章、榎敏明(東京工業大学大学院理工学研究科)、アミノロポニルフェロセン-銅錯体およびその酸化体の構造と性質、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).
281. 西内智彦、阿部悟志、桑谷善之、伊与田正彦(首都大学東京大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、宮崎章、榎敏明(東京工業大学大学院理工学研究科)、ジベンゾシクロオクタテトラエン骨格を有するピンセット型化合物の合成と性質、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).
282. 伊与田正彦、三宅由寛、青野智史、渡邊さやか(首都大学東京大学院理学研究科)、大谷裕之(横浜国立大学教育人間科学)、宮崎章、榎敏明(東京工業大学大学院理工学研究科)、アミノロポニルフェロセン-銅錯体およびその酸化体の合成・構造と磁氣的性質、第 52 回有機金属化学討論会、同志社大学 (2005, 9/15-16).
283. 三宅由寛、磯村英吾、渡邊さやか、成田岳史、伊与田正彦(首都大学東京大学院理学研究科)、イリジウム-ビホスフィン触媒によるアルキンのヒドロシリル化、第 52 回有機金属化学討論会、同志社大学 (2005, 9/15-16).
284. 桑谷善之、五十嵐順一、伊与田正彦(首都大学東京大学院理学研究科)、ベンゼン三量体の構造モデル、All-Z-ヘキサベンゾ[24]アヌレンの構造と CH- 相互作用、第 55 回有機反応化学討論会、新潟市民プラザ (2005, 9/21-23).
285. Y. Kuwatani, S. Abe, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Flexible Molecular Tweezers Based on Dibenzocyclooctatetraene Structure, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
286. H. Enozawa, M. Kakuta, Y. Miyake, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Aggregation Properties of Tris(tetrathiafulvaleno)dodecadehydro[18]annulenes, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
287. M. J. Rahman, A. Matsumoto, Y. Miyake, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis, Structure, and Properties of Nonaphenylenes and Dodecaphenylenes, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
288. T. Tamachi, K. Nakao, Y. Miyake, Y. Kuwatani, and M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Synthesis and Donor-properties of Cyclic and Acyclic Oligo(thienylene-ethynylene)s, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
289. M. Iyoda (Tokyo Metropolitan University), Supramolecular Chemistry based on Multi-functional TTF Oligomers, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005, 12/15-20).
290. T. Morimoto, D. Yokoyama, S. Nagano, K. Kakiuchi (Nara Institute of Science and Technology), M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Syntheses and Physical Properties of Dehydrobenzo[12]annulenes Derivatives Having a Cyclopentadienone Core, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005,

12/15-20).

291. T. Wakabayashi (Kinki University), Polymeric Carbon Clusters with sp Hybridization, 第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学、名古屋 (2005, 1/7-9).
292. K. Okuda and T. Wakabayashi (Kinki University), Carbon Cluster Distribution Studied by Matrix Isolation Spectroscopy, 第 28 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学、名古屋 (2005, 1/7-9).
293. T. Wakabayashi (Kinki University), Carbyne-Rich Compounds Produced from Matrix-Isolated Linear Carbon Molecules, International Workshop on Polyynes and Carbyne, Osaka, Japan (2005, 1/26).
294. 若林知成、奥田晃史 (近畿大学理工学部)、山口康隆 (京都大学大学院理学研究科)、低温表面における炭素クラスターの反応と微粒子生成、ナノ学会第 3 回大会、仙台市民会館 (2005, 5/8-10).
295. T. Murakami, Y. Shiomi, K. Okuda, T. Wakabayashi (Kinki University), Formation of Carbon Nanotubes by Alcohol CVD, 第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、京都大学 (2005, 7/25-27).
296. D. Nishide, M. Ishida, T. Wakabayashi (Kinki University), S. Kikuchi (Tokyo Metropolitan University), T. Sugai, and H. Shinohara (Nagoya University), Raman Scattering Study on SWNT and Linear-Polyyne Hybrid Materials, 第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、京都大学 (2005, 7/25-27).
297. T. Doi, D. Matsuda (Kinki University), I. Hisaki, Y. Tobe (Osaka University), and T. Wakabayashi (Kinki University), Production and Separation of Polyene Molecules $H(-C\equiv C-)_nH$ ($n=4-8$), 第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、京都大学 (2005, 7/25-27).
298. 奥田晃史、若林知成 (近畿大学理工学部)、光励起スペクトル相関法による赤外吸収線の同定、分子構造総合討論会、タワーホール船堀、東京 (2005, 9/27-30).
299. 土井達也、若林知成 (近畿大学理工学部)、ポリイン分子 $H(-C\equiv C-)_nH$ ($n=4-8$) の生成と分離、分子構造総合討論会、タワーホール船堀、東京 (2005, 9/27-30).
300. T. Wakabayashi, T. Doi (Kinki University), R. Umeda, M. Sonoda, and Y. Tobe (Osaka University), Raman Separation and Characterization of Polyene Molecules in Solution, 第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学 (2006, 1/7-9).
301. T. Doi and T. Wakabayashi (Kinki University), Resonance Raman Spectra of Polyene Molecules, 第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学 (2006, 1/7-9).
302. 森本積、長野秀司、横山大志、新免益隆、垣内喜代三 (奈良先端科学技術大学院大学)、園田素啓、戸部義人 (大阪大学大学院基礎工学研究科)、シクロペンタジエンを母核とする新規デヒドロベンゾ[12]アヌレン類の合成と性質、第 35 回構造有機化学討論会、大阪市立大学 (2005, 9/9-10).

(3)特許出願

国内出願 (5件)

1. 多エチニル置換芳香族化合物の製造法、戸部義人、園田素啓、科学技術振興事業団、平

成 13 年 3 月 13 日、特願 2001-69769.

2. キラルセンサー、戸部義人、廣瀬敬治、科学技術振興事業団、平成 14 年 8 月 20 日、特願 2002-239777.
3. 低級アルコール分離剤およびその分離方法、伊与田正彦、吉田正人、独立行政法人 科学技術振興機構、平成 15 年 2 月 27 日、特願 2003-51765.
4. 種々の置換基を有する 1,1 -ピインデニリデン誘導体の新規合成方法、戸部義人、園田素啓、エス、エム、アブドゥルラーマン、独立行政法人 科学技術振興機構、平成 15 年 6 月 10 日、特願 2003-164674.
5. 分子ワイヤー型蛍光性キラルセンサー、戸部義人、廣瀬敬治、独立行政法人 科学技術振興機構、平成 16 年 3 月 10 日、特願 2004-67226.

海外出願 (3件)

1. Process for Producing Poly-Ethynyl-Substituted Aromatic Compound、戸部義人、園田素啓、科学技術振興事業団、平成 15 年 9 月 13 日、PCT/JP2001/011607.
2. 分子ワイヤー型蛍光性キラルセンサー、戸部義人、廣瀬敬治、独立行政法人 科学技術振興機構、平成 16 年 11 月 22 日、PCT/JP2004/017675.
3. Chiral Sensor、戸部義人、廣瀬敬治、独立行政法人 科学技術振興機構、平成 17 年 2 月 17 日、PCT/JP2003/07313.

(4)受賞等

受賞 (2件)

1. 分子科学奨励神戸賞(分子構造総合討論会 神戸実行委員会):若林知成
「炭素分子のマトリックス分離分光」(平成 14 年 10 月 1 日).
2. 第 1 回大澤賞(フラーレン・ナノチューブ研究会):若林知成
「鎖状炭素分子の発熱的凝集によるナノカーボンアレイの生成」(平成 17 年 1 月 8 日).

新聞報道

なし

その他

なし

(5)その他特記事項

なし

6 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 15 年 9 月 28 日	International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials: Student's Workshop	大阪大学	45 名	下記シンポジウム開催に先立ち、学生を主体とするワークショップを開催し、関連する研究を通じての学生間の国際交流をはかる
平成 15 年 9 月 29-30 日	International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials (NCROM)	大阪大学	117 名	炭素クラスター関連物質、カーボンリッチ分子について国内外の著名な研究者を集め、研究成果報告、ならびに著しく発展しつつある当分野の現状と将来展望について議論を行う
平成 17 年 1 月 26 日	International Workshop on Polyyenes and Carbyne (IWPC2005)	大阪大学	56 名	ポリイン、カルビンとその類縁体について国内外のパイオニア達および最前線の研究者を集めての情報交換を行う

(2) 招聘した研究者等

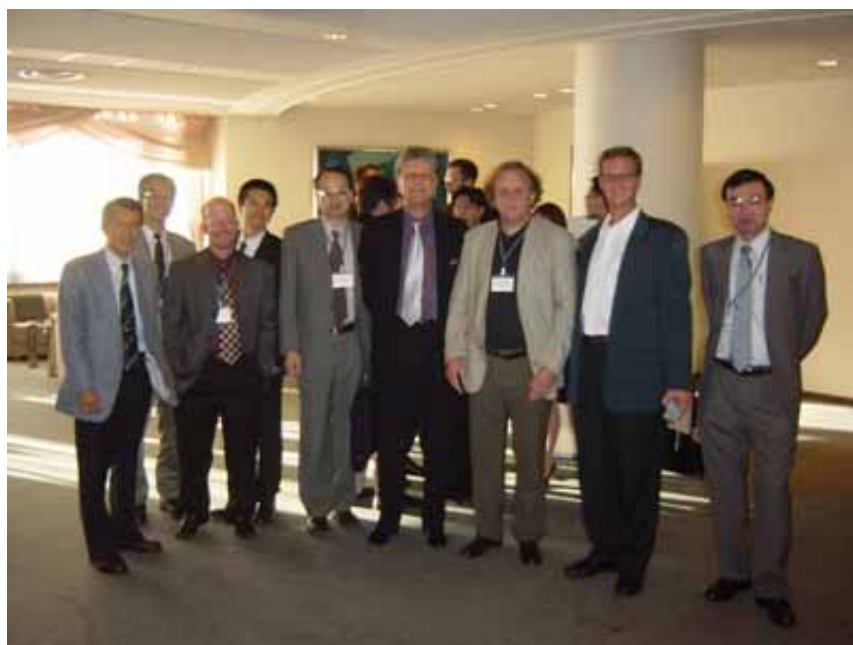
氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Prof. François Diederich (ETH Zürich, Professor)	NCROM における招待講演	大阪大学	平成 15 年 9 月 28 日 ~ 10 月 1 日
Prof. Sigurd Höger (Universität Karlsruhe, Professor)	NCROM における招待講演	大阪大学	平成 15 年 9 月 27 日 ~ 10 月 1 日
Prof. Michael M. Haley (University of Oregon, Associate Professor)	NCROM における招待講演	大阪大学 東京都立大学	平成 15 年 9 月 27 日 ~ 10 月 7 日
Prof. Yves Rubin (University of California, Los Angeles, Professor)	NCROM における招待講演	大阪大学 京都大学	平成 15 年 9 月 23 日 ~ 10 月 2 日
Prof. A. Dieter Schlüter (Freie Universität Berlin, Professor)	NCROM における招待講演	大阪大学	平成 15 年 9 月 27 日 ~ 10 月 1 日
Prof. K. Peter C. Vollhardt (University of California Berkeley, Professor)	NCROM における招待講演	大阪大学 東京都立大学	平成 15 年 9 月 24 日 ~ 10 月 5 日
徳丸 克己(筑波大学名誉教授)	領域アドバイザーとして NCROM に出席	大阪大学	平成 15 年 9 月 28 日 ~ 9 月 30 日
木島 正志(筑波大学大学院数理物質科学研究科、講師)	IWPC2005 における招待講演	大阪大学	平成 17 年 1 月 25 ~ 26 日

穂田 宗隆(東京工業大学資源化学研究所、教授)	IWPC2005 における招待講演	大阪大学	平成 17 年 1 月 25 ~ 26 日
Prof. Paolo Milani (University of Milano, Professor)	IWPC2005 における招待講演	大阪大学 名古屋大学 近畿大学	平成 17 年 1 月 22 ~ 29 日
辻 正治(九州大学先導物質科学研究所、教授)	IWPC2005 における招待講演	大阪大学	平成 17 年 1 月 25 ~ 27 日
日野 照純(千葉大学工学部、助教授)	IWPC2005 における招待講演	大阪大学	平成 17 年 1 月 25 ~ 27 日
Prof. Wolfgang Krätschmer (Max Planck Institut für Kernphysik, Professor)	IWPC2005 における招待講演	東京都立大学 近畿大学 大阪大学	平成 17 年 1 月 19 ~ 30 日

7 結び

研究統括の櫻井英樹先生には、本事業に対するご理解とご支援をいただき、篤くお礼申し上げます。また、領域アドバイザーの先生方には、折に触れ暖かいお励ましをいただき、感謝申し上げます。なかでも徳丸克己先生には、本事業の一部として平成15年9月に大阪大学において開催したシンポジウム（International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials (NCROM)）にご参加いただき、多くのご議論をいただいたことに改めてお礼申し上げます。黒田勝彦技術参事、朝日向吉晟事務参事をはじめとする領域事務所の方々には、何かとご面倒をおかけしましたが常に懇切にご対応いただき、お礼申し上げます。さらに、共同研究者として計測面でご協力、ご指導いただいた佐藤正健博士（産業技術総合研究所）、鎌田賢司博士（同 関西センター）、Frans De Schryver 教授、Steven De Feyter 教授（ルーバン大学）に感謝いたします。

本事業は、有機合成化学と物性科学の融合により、未知の物質を合成し新奇物性の発現と機能の創出を目指して行ってきたものです。特に合成困難と思われたターゲットに関してはまだ到達していないものもあり、すべての課題に関して計画通り遂行したとは言えませんが、巨大パイ電子系特有の超分子会合体形成や固液界面でのパターン形成など、予想外の方向に大きく展開しつつある課題もあるので、その点は大きな成果だと感じています。今後もますます物性科学との接点を広げて、特異な分子の新奇物性の開拓を目指したいと考えています。



International Symposium on Novel Carbon-Rich Organic Materials (Sept, 2003)の一コマ

本事業の推進期間とちょうど重なるように研究科の改組、国立大学の法人化、建物改修工事といった研究室を取り巻く環境の激変が起こり、これらが研究の遂行に少なからず影響を及ぼしたことは否めません。特に、建物改修期間中は仮実験室における貧弱かつ劣悪な環境下での実験研究を余儀なくされ、たいへん困難な時期でした。しかし一方では、建物改修工事とほぼ機を同じくして国立大学法人化に伴う実験室の施設・環境整備が行われたことに加え、改修後の実験施設整備に本事業予算の一部を投入させていただいたことにより、職員や学生の作業環境を著しく改善できただけでなく、欧米の博士研究員や留学生を受け入れても恥ずかしくない(改修前に櫻井先生が視察にお見えになった時とは格段の差の)実験室環境を整えることができたのは、非常に喜ばしいことだと考えています。しかし、化学系実験室スペースの狭隘さの問題はまだ残されており、今後はこの問題の改善に努める必要があると思っています。



改修が終わって環境が整った実験室での実験

最後に、本事業の共同研究者として参画いただき研究の推進にご協力いただいた、伊与田正彦先生、垣内喜代三先生、若林知成先生に、この場を借りてお礼申し上げます。また、本事業を支えていただいた研究室のスタッフと博士研究員の方々ならびに学生諸君に感謝いたします。