

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21106014

研究課題名(和文)新機能発現場としての巨大な二次元および三次元パイ共役系分子の創造と合成法の開拓

研究課題名(英文)Syntheses and Properties of Large Pi-Conjugated Compounds with Unusual Molecular and Electronic Structures

研究代表者

久保 孝史(Kubo, Takashi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60324745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 25,500,000円、(間接経費) 7,650,000円

研究成果の概要(和文)：本申請課題では、未だ合成手法の限られる巨大な電子系分子の合成法を新たに開拓し、その合成法を鍵とした新物質の創造と、特異な機能性の探索を行うことを目標とした。グラフェンナノリボンについては、同一時空間反応集積化の概念に基づき、幅を原子単位で制御したグラフェンナノリボンの合成につながる合成法の開発に成功した。かご型オリゴチオフェンや四面体型オリゴチオフェンについては、高効率の合成条件を見出すことができ、サイズの異なる分子の合成にも成功した。拡張プロペランについては、プロペラン主骨格の効率的合成法の開発に成功し、フルオランテンやペリレン骨格を有するプロペランの合成を行った。

研究成果の概要(英文)：We developed the synthetic routes for large pi-conjugated compounds with integrated structures on the basis of the concept of "Time and Space Integrated Synthesis". The target molecular systems are 1) Molecular-sized nanographenes, 2) Cage-shaped oligothiophenes, 3) Tetrahedral oligothiophenes, and 4) Pi-Extended Propellanes. We succeeded in facile synthetic methods for these large pi-conjugated systems.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：反応集積化 グラフェンナノリボン かご型オリゴチオフェン 四面体型オリゴチオフェン エッジ状態 Dirac点 三回対称性分子

1. 研究開始当初の背景

電子系有機分子は、導電性、磁性、発光など多様な機能性を有することから、これまで様々な骨格を有する分子が数多く合成されてきた。しかし、新たな機能性物質は今なお強く求められ続けており、今後も新たな機能性物質を探索していくためには、従来の設計指針にはない新たな概念をもって分子を設計・合成していくことが非常に重要である。本領域研究において我々は、圧倒的多数の小分子系機能性分子に比べ未知な点が多い巨大分子系、特に周期構造を有する巨大分子系の構築に挑むことにした。

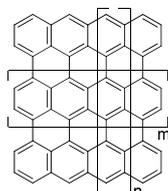
2. 研究の目的

新たな機能性は新たな物質により生み出される。そして、新物質を生み出すには新骨格形成反応の開拓が非常に重要である。電子が豊富な系は多様な機能性を示すことから、本申請課題では、未だ合成手法の限られる巨大な電子系分子の合成法を新たに開拓し、その合成法を鍵とした新物質の創造と、特異な機能性の探索を行うことを目的とした。

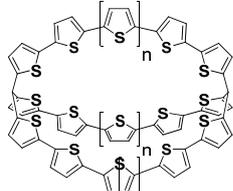
研究目的の達成のために、各班との情報共有を綿密にすることを重視した。新規合成法の開拓を主目的とする A01 班との情報共有により、1) 縮環構造、2) かご構造、3) 正四面体構造、という従来の技術では構築が困難であった周期構造体の合成法が効率的に開発されていくと期待される。また、生体分子の機能を把握している A02 班との情報共有により、巨大分子の持つ新たな機能が見いだされるものと期待される。

3. 研究の方法

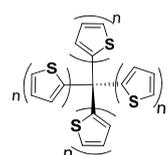
具体的に合成目標に設定した分子は、グラフェンナノリボン、かご型オリゴチオフェン、四面体型オリゴチオフェン、拡張プロペランの4種類である。これらの分子は、これまで効率的合成法が開発されておらず、合成が非常に困難であった。そこで同一時空間反応集積化の概念に基づいて反応開発を行い、これらの化合物の大量合成への道筋をつけ、各種物性評価から特異な骨格ならではの特殊な機能性を引き出すことを試みた。



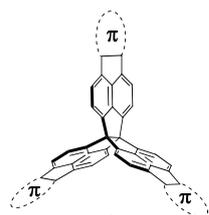
グラフェンナノリボン



かご型オリゴチオフェン



四面体型オリゴチオフェン

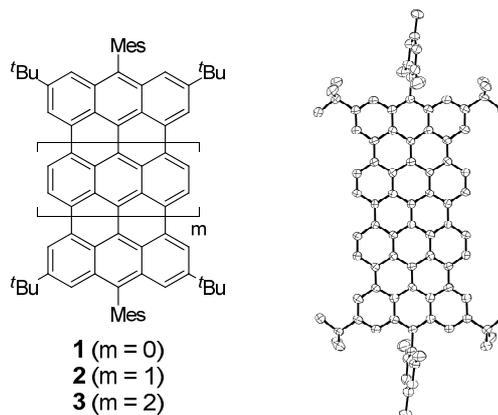


π 拡張プロペラン

4. 研究成果

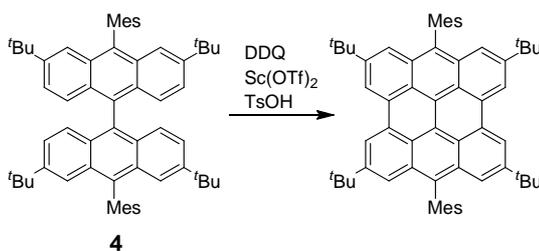
(1) グラフェンナノリボン

ジグザグ端の距離を変化させ、その磁気的挙動を探る目的で、アンテナ類 ($n = 0, m = 1, 2, 3$) の合成法の確立と、構造・物性評価を行った。その結果、新規物質である化合物 1, 2, 3 の段階的合成と単離に成功し、X線構造解析による構造決定を行った。電子吸収スペクトル測定、電気化学測定、および磁化率測定の結果から、3 は基底状態が一重項であるが、不對電子間の相互作用が著しく小さく、室温では三重項状態のほうが多い割合で存在することが明らかになった。



化合物 3 の ORTEP 図

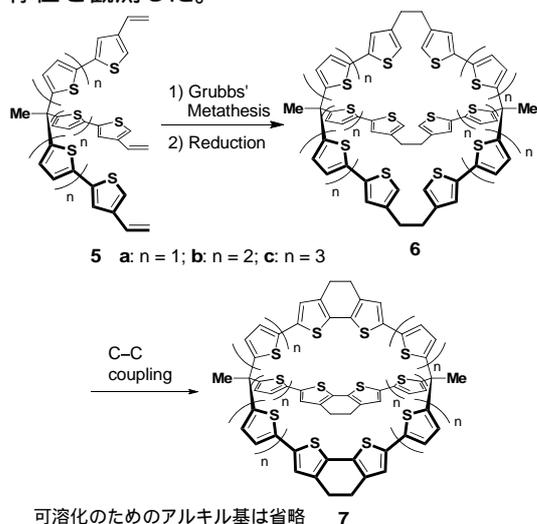
また、これらの化合物の効率的合成法の開発も試みたところ、ルイス酸とプレンステッド酸の組み合わせで 4 の縮環反応が進行する反応条件を見出すことができ、1 が効率よく得られるようになった。この反応条件を用いると、ターアンスリルから 2 が得られることもわかり、同一時空間反応集積化の概念に基づくグラフェンナノリボンの合成に目処を付けることができた。



(2) かご型オリゴチオフェン

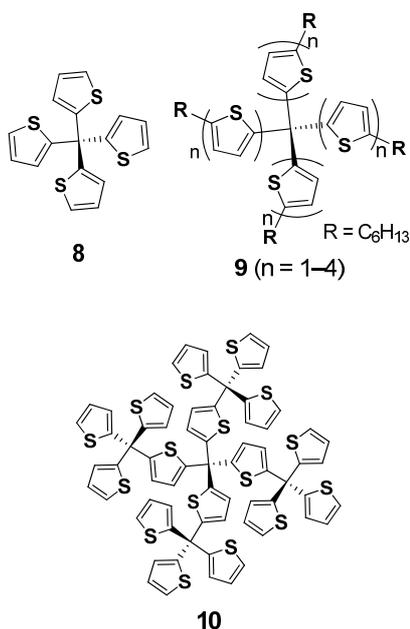
3次元かご型電子系化合物は、その特異な構造に由来した電子物性の発現やホスト分子としての機能に関し興味を持たれる化合物群である。かご構造の構築において、末端にビニル基を導入したトリチエニルメタン誘導体 5 に対してメタセシス反応を施したのち還元して前駆体 6 を合成し、その後チオフェン環を結合するという合成法を開発した。この方法は段階的ではあるが汎用性があり、現在架橋鎖のチオフェン環の数が 4 個 (7a)、6 個 (7b)、および 8 個 (7c) の 3 種のかご

型分子の合成に成功している。CV 測定において、7a-c の酸化還元挙動がかご構造の大きさに応じて変化することが見出され、酸化種における架橋鎖間の through-space 相互作用の存在を観測した。



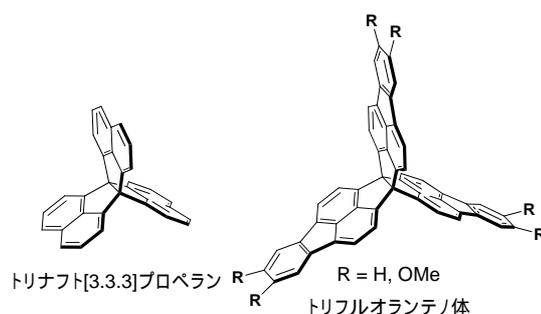
(3) 四面体型オリゴチオフェン

テトラチエニルメタン(8)を基盤とする新規拡張電子系化合物として9 (n = 1-4) および10を合成した。一連の9は、Stilleカップリングを駆使し、n = 1-4 の誘導体まで合成できた。各種物性測定から、9はチオフェン鎖間に電子的な相互作用が存在していることが分かった。一方、 dendrogram-10については8から四段階で合成する方法の開発に成功した。10は対称性の高いNMRスペクトルを示す一方、X線結晶構造解析から結晶中では中心炭素原子の四本の結合のうち一本が約0.05 Å短く、対称性の崩れた配座をとっていた。10の示差走査熱量測定により、X線結晶構造解析で明らかにした結晶構造は準安定相の結晶であることがわかった。



(4) 拡張プロペラン

基本コア骨格となるトリナフト[3.3.3]プロペランの簡易合成法の開発に成功し、拡張体の合成に向けたさまざまな反応が行える状況が整った。そこで、ナフタレンのペリ位にベンゼン環を接続したトリフルオランテノ体と、ナフタレン環を接続したトリペリレノ体の合成を試み、それぞれ単離に成功した。トリフルオランテノ体については、有機アクセプターとの電荷移動錯体の構造解析に成功し、期待通りハニカム二次元構造が形成されることを確認した。



(5) 今後の展望

合成法の開発目標に設定していた4種の化合物すべてについて、新規合成法の確立を行うことができた。グラフェンナノリボンは今後水平方向への拡張を行い、マルチラジカル系としての物性を明らかにしていく。オリゴチオフェン類については、その特異な構造ゆえの物性を引き出していく。拡張プロペランについては、ハニカム二次元シートの構築を目指し、分子性物質によるディラック点の創出に挑む。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計36件)

主な発表論文(5件、全て査読あり)

- (1) Synthesis and Characterization of Quarteranthenes: Elucidating the Characteristics of the Edge State of Graphene Nanoribbons at the Molecular Level. Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kishi, R.; Shigeta, Y.; Nakano, M.; Tokunaga, K.; Kamada, K.; Kubo, T.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1430-1437. (10.1021/ja309599m)
- (2) Aromaticity and π -bond covalency: prominent intermolecular covalent bonding interaction of a Kekulé hydrocarbon with very significant singlet biradical character. Shimizu, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.*; Uruichi M.; Yakushi, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5629-5631. (10.1039/C2CC31955A)
- (3) Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of Sterically Unprotected Hydrocarbon Radicals. Kubo, T.*; Katada, Y.;

Shimizu, A.; Hirao, Y.*; Sato, K.; Takui, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Haddon, R. C.* *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14240-14243. (10.1021/ja2065768)

(4) Synthesis and Characterization of Teranthene: A Singlet Biradical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Having Kekulé Structures. Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; Champagne, B.*; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.* *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021-11023. (10.1021/ja1049737)

(5) Alternating Covalent Bonding Interactions in a One-Dimensional Chain of a Phenalenyl-Based Singlet Biradical Molecule Having Kekulé Structures. Shimizu, A.; Kubo, T.*; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Morita, Y.; Nakasuiji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14421-14428. (10.1021/ja1037287)

〔学会発表〕(国内外の招待講演および国際会議での発表状況, 計 50 件)

主な学会発表(5件)

(1) Syntheses and Physical Properties of Singlet Biradical PAHs. Kubo, T., The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji Yumebutai International Conference Center, 2013.11.17-20(招待講演)

(2) Exploring Anti-ferromagnetic State On Zigzag Edges Of Polyperiace, Kubo, T., 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), Howard civil service international house, Taipei, Taiwan, 2013.7.28-8.2(招待講演)

(3) Singlet Open-Shell Character of Conjugated Kekulé Molecules. Kubo, T.; Nakano, M.; Kamada, K. 9th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2011), Halkidiki, Greece, 2011.10.2-7(基調講演)

(4) Experimental consideration on intermolecular spin-spin interaction of delocalized singlet biradicals. Kubo, T. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20(招待講演)

(5) (12) Synthesis and Investigation of Anti-Ferromagnetic State of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Kubo, T. Graphene Workshop in Tsukuba, Tsukuba, Japan, 2011.1.17-18(招待講演)

〔図書〕(計 2 件)

(1) Spin structure of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Konishi, A.; Kubo, T. In Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene, Enoki, T.; Ando, T., Eds.; Pan Stanford Publishing: Singapore, 2013,

Chapter 5, 289-351.

(2) Singlet Open-Shell Character of Polyperiace. Shimizu, A.; Konishi, A.; Hirao, Y.; Kubo, T.* In Graphene and its Fascinating Attributes; Swapan, P.; Enoki, T.; Rao, C. N. R. Eds.; World Scientific Publisher: Place of Publication, 2011, Chapter 3, 46-57.

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/>

新聞報道等

(1) Selected by the Editorial Board of SYNFACTS (*Synfacts* **2010**, *11*, 1238) Kubo, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021.

(2) Selected by the Editorial Board of SYNFACTS (*Synfacts* **2010**, *5*, 0530). Synthesis and Identification of a Trimethylenemethane Derivative pi-Extended with Three pyridinyl Radicals. Kubo, T. et al. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 836.

(3) Highlighted by Prof. Christoph Lambert in ANGEW. CHEM. INT. ED. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1756-1758). Kubo, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021.

(4) Selected by the Editorial Board of SYNFACTS (*Synfacts* **2011**, *12*, 1304). Kubo, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14240.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

久保 孝史 (KUBO Takashi)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：60324745

(2)研究分担者

蔵田 浩之 (KURATA Hiroyuki)
福井工業大学・工学部・教授
研究者番号：40263199

(3)研究分担者

松本 幸三 (MATSUMOTO Kozo)
専修大学・経営学部・准教授
研究者番号：40311766

(4)研究分担者

平尾 泰一 (HIRAO Yasukazu)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：50506392