

令和 2 年 5 月 27 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05679

研究課題名(和文) 高効率な環状脱水素反応の開発を基盤とする発光性CNTセグメントのボトムアップ合成

研究課題名(英文) Bottom-up Synthesis of Light Emitting CNT segment on the Basis of the Development of Highly Efficient Cyclodehydrogenation Reaction

研究代表者

伊東 俊司 (ITO, Shunji)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10213042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：湾曲ナノグラフェン骨格の新たな構築法を確立、その合成法を拡張することで、有限のベルト幅を持った大きく湾曲したナノカーボン物質群を構築する新たな合成手法の開発を進めた。さらに、巨大な環状のフェニレンアセチレン化合物、密にベンゼン環が集積した環状のポリフェニレン化合物など、合成に成功したいくつかの環状の堅固な共役系の固体状態における発光機能の詳細な解明を進め、固体状態における高発光性の炭素系材料としての機能を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

完全な縮環構造よりなるベルト状に共役系が広がったCNTセグメントには、多様な機能が期待されている。本研究課題のように環状にさまざまなタイプで共役系化合物を集積する手法の開発は、マクロなCNTと単環の共役系との間を埋める新たな研究領域の創出に期待が持たれる研究課題と考えている。このような化合物群において、固体状態における発光機能の解明は、有機ELなどに応用可能な固体発光材料の開発に結びつく新たな分子設計指針を与えるものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：We have established the development of novel construction method for the warped nanographene skeleton. From expansion of the novel synthetic procedure, we have developed a novel synthetic procedure for constructing large warped nanocarbon materials with a finite belt width. Furthermore, we have revealed a detailed light emission function in the solid state of the successfully synthesized rigid cyclic π -conjugated systems, such as giant cyclic phenylene acetylene compound and cyclic polyphenylene compound, in which benzene rings are densely integrated. We have clarified their functions as a carbon-based material with highly efficient emission in the solid state.

研究分野：構造有機化学

キーワード：環状ポリフェニレン化合物 湾曲ナノグラフェン CNTセグメント ボトムアップ合成 発光材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「カーボンナノチューブ(CNT)」を初めとした曲面構造を持った「共役系空間」は、その特異な構造と大きな歪による多彩な機能の発現の観点から注目を集めてきた。なかでもCNTは6員環の配列やチューブの太さに応じて電気伝導率が異なるなど、半導体材料、また、筒状の空孔に起因する分子の内包など、さまざまな応用展開を期待され続けている。これまで、フラーレンに関連した歪んだ縮合多環式化合物の合成の試みは多数存在するものの、CNTの純粋なボトムアップ合成の試みはほとんど行われてきていなかった。

研究開発当初において、アームチェア型CNTの最短構造に相当するシクロパラフェニレン(CPP)関連の化合物群の合成が、3つの研究グループからほぼ同時に報告されるに至り、CNTを初めとした曲面構造を持った「環状の共役系化合物」のボトムアップ合成が注目を集め続けている。しかしながら、これらの化合物群には縮環系化合物で構成された例もあるものの、いずれも、単結合を介して結合された環状化合物であり、研究開発当初においては、「シクラセンに代表されるような完全な縮環構造よりなるベルト状の共役系化合物(CNTセグメント)」のボトムアップ合成に関する成功の報告例はなかった。

2. 研究の目的

本研究課題においては、環状の縮環構造の形成に有利なベンゼン環配置を持った「歪のない環状ポリフェニレン化合物」を構築、我々が開発した温和な環状脱水素反応を鍵として「完全な縮環構造よりなるベルト状に共役系が広がった共役系化合物(CNTセグメント)」の構築を目指した。また、新たなCNTセグメントの部分構造モデルとする「湾曲ナノグラフェン[湾曲カーボンナノリボン(CNR)]」骨格の構築法を確立、その合成法を拡張することで、有限のベルト幅を持った「大きく湾曲したナノカーボン物質群」の創成を成し遂げることを目標とした。さらに、環状の堅固な共役系に期待される固体状態における発光機能を明らかにすることで、固体状態における高発光性の炭素系材料の創出を目指した。

3. 研究の方法

このような大きな歪を持った環状共役系化合物の合成においては、いかにして歪を解消して環構造を形成していくかが合成の鍵となる。これまでのCPP合成においても、シクロヘキサジエン骨格やシクロヘキサン骨格の導入、白金四角錯体を形成するなど、歪のかからない環状の前駆体を構築することで合成が達成されてきた。我々が着目した反応は、トラン誘導体とシクロペンタジエン誘導体とのDiels-Alder反応により生成するヘキサフェニルベンゼン誘導体が温和な条件下で、ヘキサベンゾコロネン誘導体を形成する環状脱水素反応である。これまで、ジグザグ型、アームチェア型、キラル型CNTのそれぞれの様式でベンゼン環が配置された「歪のない環状ポリフェニレン化合物」を構築、我々が開発した温和な環状脱水素反応を鍵として「完全な縮環構造よりなるベルト状のCNTセグメント」のボトムアップ合成に関する研究を進めてきた<引用文献>。

本研究課題においては、「環状のフェニレンアセチレン化合物」の緻密な分子設計により、環状の縮環構造の形成を有利とするベンゼン環配置を持った「歪のない環状のポリフェニレン化合物」の探索を進める。合成に成功した「環状のポリフェニレン化合物」の温和な環状脱水素反応を鍵として「完全な縮環構造よりなるベルト状に共役系が広がった共役系化合物(CNTセグメント)」の構築を成し遂げる。

そのために、新たなCNTセグメントの部分構造モデルとする「湾曲ナノグラフェン[湾曲カーボンナノリボン(CNR)]」骨格の構築法を確立、その合成法を拡張することで、有限のベルト幅を持った「大きく湾曲したナノカーボン物質群」を創成する新たな合成手法の開発を進めた。さらに、「巨大な環状のフェニレンアセチレン化合物」、「密にベンゼン環が集積した環状のポリフェニレン化合物」など、合成に成功したいくつかの環状の堅固な共役系に期待される固体状態における発光機能の詳細の解明を進め、固体状態における高発光性の炭素系材料の開発を目指した。これら3つの課題解決に向け、溶解度の確保として新たに立体的にかさ高い芳香環置換基であるメシチル基を選択、CNTセグメントの一部分を切り取ったモデルナノグラフェン骨格の構築の検討から課題の解決を開始した。

4. 研究成果

(1) ナフタレン構造の導入による立体的な制約の導入と湾曲構造の形成の試み

初めに、モデル湾曲ナノグラフェンの構築の過程で、2つのヘキサフェニルベンゼン骨格をナフタレン構造で連結することで、縮環反応時に望む立体的な制約が働くことを明らかにすることができた(図1)。同時に、骨格形成時において、かなり歪んだ湾曲構造の形成も進行するという新たな知見も得ることができた。これらの知見は、縮環構造の形成に有利なベンゼン環配置の探索において、新たな知見となり得るものと考えられる。

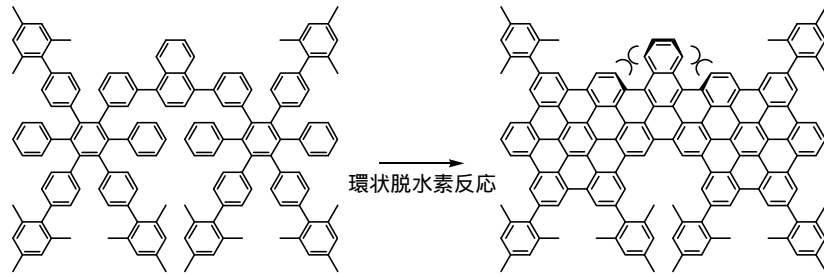


図1. ナフタレン構造の導入による縮環反応時における立体的な制約の導入と骨格形成時における湾曲構造の形成の試み

(2) メシチル基の導入によるナフタレン結合環状のポリフェニレン化合物の合成

これらの研究をとおして、溶解度の確保として新たに検討した立体的にかさ高い芳香環置換基であるメシチル基が、最終段階での環状脱水素反応において十分耐えうる置換基であることが明らかになった。これらモデルナノグラフェン骨格の構築を踏まえて、ナフタレン構造で結合した「環状のフェニレンアセチレン化合物」を経て、立体的にかさ高いメシチル基を導入した「環状のポリフェニレン化合物」を合成、温和な環状脱水素反応に耐えうる「環状のポリフェニレン化合物」の探索まで研究を進めることができた(図2)。

良好な可溶化基となり得ることが明らかになったメシチル基を導入することで、これまで、困難であったアームチェア型 CNT の様式を持った環状ポリフェニレン化合物の温和な環状脱水素反応の条件検討をさらに進めることができ、これまで進めてきた長鎖アルキル置換基の導入により可溶化した環状ポリフェニレン化合物の環状脱水素反応の検討結果よりも、より明確なシグナルをマススペクトルにより観測することに成功した。現状では、完全なベルト状の CNT セグメントの構築を示す結果ではないものの明確なシグナルが得られたことは、今後のさらなる条件検討への道を開く成果と考えている。

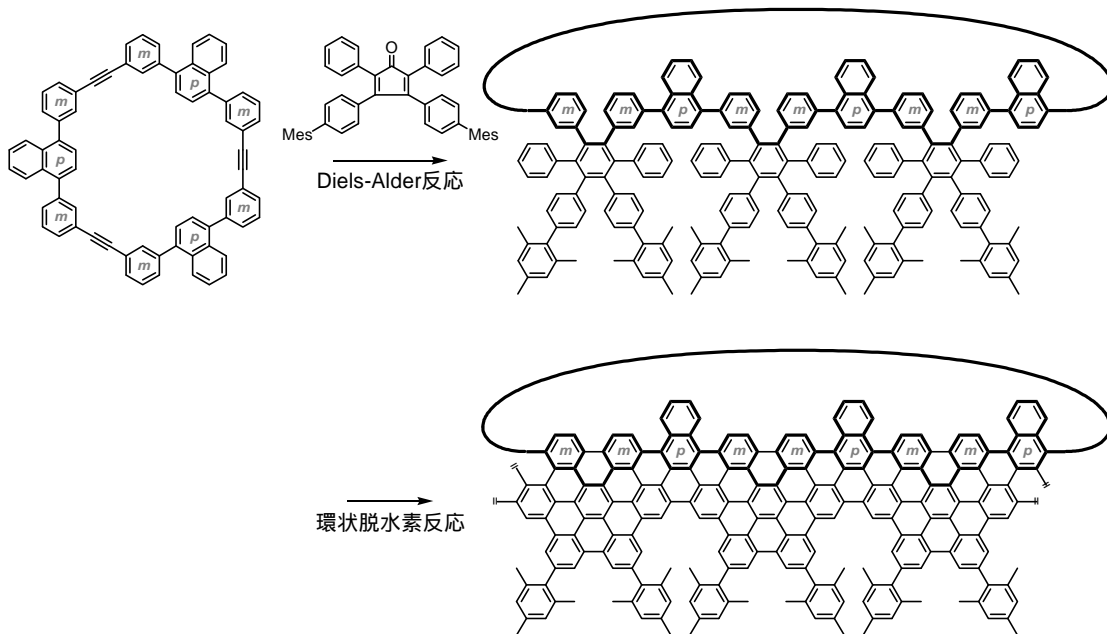


図2. ナフタレン構造で結合した「環状のフェニレンアセチレン化合物」を経た「環状のポリフェニレン化合物」の合成の試み

さらに、これまで進めてきた長鎖アルキル基の導入により可溶化したキラル型 CNT の結合様式を持った「歪のない環状ポリフェニレン化合物」の構築と温和な環状脱水素反応による「ベルト状の CNT セグメント」のボトムアップ合成への検討結果と、環状の堅固な共役系に期待される固体状態における発光機能の解明について論文発表に至っている<引用文献>。

(3) 7員環構造の導入による湾曲ナノグラフェンの構築の試み

立体的にかさ高い芳香環置換基であるメシチル基の導入による溶解性の確保の検討結果を基に、奇数員環である7員環の導入による湾曲ナノグラフェン構造の構築と、温和な環

状脱水素反応を鍵としたベルト状に 共役系が広がった 共役系化合物(CNT セグメント)の構築法についての探索を同時に進めた。図3には合成の検討を行ったナフタレン環を導入したポリフェニレン化合物の一例を示した。ここに示した前駆体のポリフェニレン化合物の合成には成功していないものの、ナフタレン環を導入した一つのポリフェニレン化合物の合成に成功し、温和な条件下における環状脱水素反応を検討したところ、分子内に7員環構造が導入された湾曲ナノグラフェンの生成が期待される結果を得た。これらの知見は、ベルト状に 共役系が広がった完全な縮環構造の形成に有用な知見となり得るものと考えている。

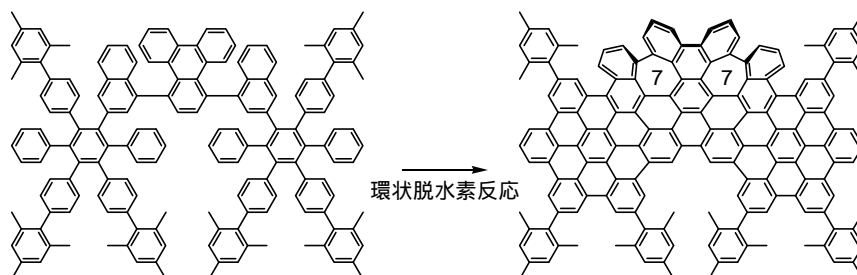


図3. 7員環構造の導入による湾曲ナノグラフェンの構築の試み

また、環状の縮環構造の形成を目指し、リジッドな環状構造をあらかじめ構築する試みとして、ハロゲン化物の還元的カップリング反応による縮環系構築の可能性をモデル化合物での検討より明らかにすることができた。しかしながら、現在までのハロゲン元素が導入された環状のポリフェニレン化合物の合成の試みは、ハロゲン原子を導入した合成中間体において、期待した反応の進行が認められなかったことから、還元的カップリング反応によるリジッドな環状構造の構築にはいまのところ成功していない。

さらに、巨大な環状のフェニレンアセチレン化合物、密にベンゼン環が集積した環状のポリフェニレン化合物、すでに構築に成功した湾曲ナノグラフェンなど、堅固な 共役系化合物の発光機能を、固体状態における高発光性の観点から検討を進めてきた。また、これまで我々が進めてきた CPP の一部をヘキサベンゾコロネン環で置き換えたフープ状の巨大な環状化合物については、巨大な芳香環を系内に含むにもかかわらず、容易な芳香環の回転挙動が見られることを見出し、論文投稿に至った<引用文献>。

また、これまで我々が進めてきた長鎖アルキル基の導入により可溶化したアームチェア型 CNT の様式を持った歪のない環状ポリフェニレン化合物の構築と温和な環状脱水素反応による合成の検討結果について、論文発表へ向けた検討を進め発表のための基礎データの収集が終了した。また、立体的にかさ高い芳香環置換基であるメシチル基の導入により溶解性を確保したナフタレン構造を結合した環状ポリフェニレン化合物の構築と温和な環状脱水素反応による合成の検討結果については、論文投稿のための追加実験等の実施も含めて論文発表に耐えうるデータの収集が完了した。

<引用文献>

Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Zigzag-Type Carbon Nanotube Segment, R. Sekiguchi, K. Takahashi, J. Kawakami, A. Sakai, H. Ikeda, A. Ishikawa, K. Ohta, and S. Ito, *J. Org. Chem.*, **80**, 5092-5110 (2015).

Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Chiral-Type Carbon Nanotube Segment, R. Sekiguchi, S. Kudo, J. Kawakami, A. Sakai, H. Ikeda, H. Nakamura, K. Ohta, and S. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 1260-1275 (2016).

Preparation of a Large-sized Highly Flexible Carbon Nanohoop, Y. Nakagawa, R. Sekiguchi, J. Kawakami, and S. Ito, *Org. Biomol. Chem.*, **17**, 6843-6853 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakagawa Yuta, Sekiguchi Ryuta, Kawakami Jun, Ito Shunji	4. 巻 17
2. 論文標題 Preparation of a large-sized highly flexible carbon nanohoop	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 6843 ~ 6853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ob00763f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sekiguchi Ryuta, Kudo Shun, Kawakami Jun, Sakai Atsushi, Ikeda Hiroshi, Nakamura Hiromu, Ohta Kazuchika, Ito Shunji	4. 巻 89
2. 論文標題 Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Chiral-Type Carbon Nanotube Segment	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1260 ~ 1275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20160145	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山下 翼・関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Synthetic Study on the Armchair-edged Carbon Nanotube Structure under Mild Cyclodehydrogenation Conditions
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯吉航平・長畑 樹・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Synthetic Study on a Warped Nanographene Incorporating Seven-membered Ring Structures
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中川雄太・関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Synthesis and Dynamic Behavior of the Supercycloparaphenylene
3. 学会等名 平成29年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山下 翼・関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Synthetic Study on the Armchair-edged Carbon Nanotube Structure
3. 学会等名 平成29年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 カーボンナノベルト構築を指向した湾曲ナノグラフェンの合成と物性
3. 学会等名 第27回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中川雄太・関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 スーパーシクロパラフェニレンの合成と物性
3. 学会等名 第27回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 柴田菜緒・関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 メシチル基導入により可溶化したアームチェア構造を持ったカーボンナノリボンセグメントの合成研究
3. 学会等名 第27回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 柴田菜緒・関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 メシチル基導入により可溶化したアームチェア構造を持ったカーボンナノリボンセグメントの合成研究
3. 学会等名 第6回CSJ化学フェスタ2016
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中川雄太・関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 スーパーシクロパラフェニレンの合成と物性
3. 学会等名 第6回CSJ化学フェスタ2016
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考