

令和元年5月27日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05709

研究課題名(和文)炭素-炭素結合形成を鍵反応とするグラフェン型分子の合成法開拓と分子素子開発

研究課題名(英文) Synthesis of graphene type molecules by carbon-carbon formation reactions and their development

研究代表者

長洞 記嘉 (Nagahora, Noriyoshi)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：30402928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：炭素-炭素結合形成反応を利用したグラフェン型分子の簡便・迅速・大量合成法を開発した。この手法は終端構造が明確なグラフェン型分子の合成を可能にしており、従来の製造法と比較して、優れた方法である。さらに、これらの分子内に典型元素を導入することにも成功し、含リン芳香族類もしくはセレン原子を含むカチオン性芳香族類の合成を行うことができた。特に、セレン原子を含む芳香族化合物では環電流の存在が確認され、これまでに報告された芳香族類よりも小さなバンドギャップを有することも明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規グラフェン型分子および典型元素を含む芳香族化合物の新規合成法の開発に成功した。環骨格内に硫黄、セレンもしくはリン原子を含むバイ共役化合物に芳香族性が発現することを見出し、報告族性の定義を拡張するための有用な指針を与えることができた。

研究成果の概要(英文)：Dicationic heteroacenes that bear thio- or selenopyrylium moieties were synthesized by addition reactions of the corresponding diones with a Grignard reagent, followed by a dehydration reaction of the resulting diols with Brønsted acid. Alternatively, these dicationic heteroacenes were obtained from two-electron oxidations of the corresponding sulfur- or selenium-containing quinoids. The electronic structures of these heteroacenes were examined by NMR and UV-vis-NIR spectroscopy in conjunction with density functional theory calculations. The results of this combined experimental and theoretical approach strongly imply effective conjugation of 22 π -electrons in a system that is distributed over the entire pentacene framework.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：典型元素 芳香族化合物 硫黄 セレン リン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

特異な伝導性や高い熱安定性を有するフラーレンやカーボンナノチューブ、グラフェンが次世代の鍵物質となることが期待されている。カーボンナノチューブやグラフェンは分離・精製することが困難であり、これら炭化水素類の応用展開を図る上で安定および大量生産と分離・精製法の確立が重要である。安定・大量生産および分離・精製の問題解決を目指し、有機合成化学の手法で幾つかのナノサイズの炭化水素類の合成が試みられてきた。Scott らは瞬間真空熱分解により初めて C60 の全合成に成功した。近年では、伊丹らが種々のサイズのシクロパラフェニレンやナノグラフェン誘導体を有機合成的な手法により合成することに成功し、それらの興味深い特性などを報告している。

2. 研究の目的

本研究課題では、有機化学的な方法でグラフェンを模したナノメートルサイズの炭化水素の簡便な合成法を開発する。本手法により、欠陥のない、終端構造が明確な、様々な構造のグラフェン型分子の迅速・大量供給が可能になる。さらに、分子骨格内の元素を変換できる合成法を適応することで、グラフェン骨格内にリンや硫黄など典型元素を含む物質の新規合成法も開発する。

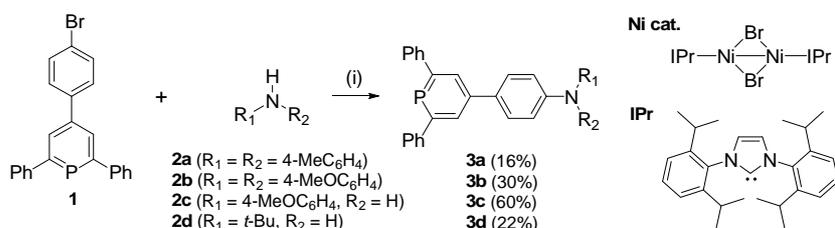
3. 研究の方法

まず、酸素原子を含む複素環化合物であるピリリウム誘導体の合成法を開発する。それらの環変換反応により、分子骨格内に典型元素を導入する手法を開発する。その方法で合成した分子の構造と性質、特に電子物性を解明する。系統的に物性を評価することで、環内に導入した典型元素により、どのように構造や性質が変化するかを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 環内にリン原子を含む芳香族類の合成と性質の解明

プロモベンズアルデヒドを出発物質として全4段階でプロモフェニル基を有するホスフィン1を合成した。次に、ジパラトリルアミン2aを用いて1のBuchwald-Hartwigアミノ化反応を行った(Scheme 1)。触媒に Pd(OAc)₂ や Ni(cod)₂、NiBr₂(PPh₃)₂ を用いると反応の進行を確認することができなかった。しかし、触媒に二核ニッケル錯体、配位子に PPh₃、塩基に tBuONa を用いトルエン中 80 °C で攪拌することによって反応が進行し、アミノ化生成物 3a を収率 16% で合成することに成功した。さらなる収率向上を目指し、塩基や溶媒等の条件検討を行ったが著しい収率の向上は見られなかった。アミン部位の置換基を変更した 2b、モノアリールアミンとして トリイジン 2c およびアルキルアミンとして tert-ブチルアミン 2d を用いた Buchwald-Hartwig アミノ化反応を行った。アミン 2b および 2d を用いた際のアミノ化生成物 3b および 3d の収率はそれぞれ 30% と 22% であり低収率であったが、アミン 2c を用いた場合の生成物 3c の収率は 60% であり収率が著しく向上することが明らかとなった。本反応によって、ホスフィンの Buchwald-Hartwig アミノ化反応が進行することを明らかにし、アミン部位を有する新規ホスフィンの合成に初めて成功した。



Scheme 1. Buchwald-Hartwig Amination Reactions of 1. Reagents and conditions: (i) Ni cat., PPh₃, tBuONa, toluene, 80 °C, 24 h.

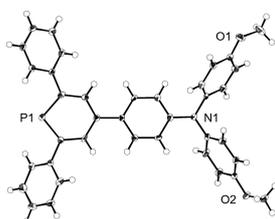


Figure 1. Molecular structure of 3b with thermal ellipsoid plot (50% probability).

ホスフィン誘導体 3b に関しては単結晶 X 線結晶構造解析により、構造決定を行った(Figure 1)。窒素原子およびリン原子の周りは平面構造を有することが明らかとなり、共役しやすい構

造であることが明らかとなった。

アミン部位を有する新規ホスフィニン **3b-d** の紫外可視吸収および蛍光スペクトルの測定を行った(Figure 2)。紫外可視吸収スペクトルでは、ジクロロメタン溶媒中でホスフィニン **1** の吸収極大が 281 nm であるのに対して、アミン部位を有するホスフィニン **3b-d** は 386, 366, 364 nm にそれぞれ吸収極大を示した。ホスフィニン **1** と比較して化合物 **3b-d** は共役平面が拡張したことによってレッドシフトしたと考えられる。電子供与能の強い置換基を有しているほど吸収極大が長波長化することも明らかとなった。続いて蛍光スペクトルの測定を行った。化合物 **3b-d** はジクロロメタン溶媒中で 546, 489, 479 nm にそれぞれ発光極大が観測され、その蛍光量子収率は 46, 11, 2.2%であった。吸収スペクトルと同様に、共役系拡張によって発光極大がレッドシフトしたと考察している。量子収率は化合物 **3b** が最も高く、発光効率の良いホスフィニン誘導体が合成できることが明らかとなった。

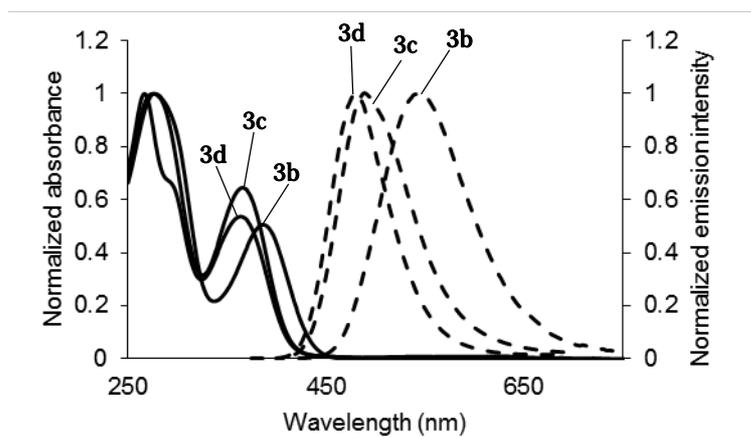


Figure 2. UV-vis absorption and emission spectra of **3b-d** in CH₂Cl₂.

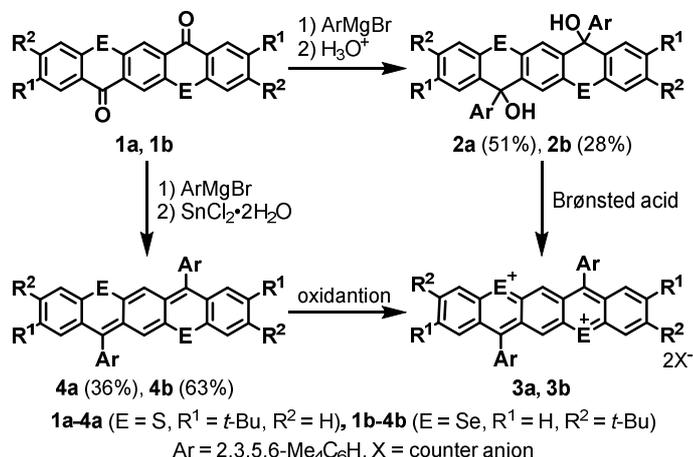
分子軌道計算を行ったところ、トリアリールアミン部位を有するホスフィニン **3a** の HOMO はトリアリールアミン部位の軌道に、LUMO はホスフィニン環の軌道に大きく局在化していることが明らかになった。最も低エネルギーの吸収帯は HOMO から LUMO への *遷移に由来しており、分子内電荷移動吸収であることが示唆された。つまり、ホスフィニンの低い LUMO とトリアリールアミン部位の高い HOMO の特性が反映される結果となり、これまでにない電子構造を有する化合物であることが明らかになった。

(2) 硫黄もしくはセレン原子を含むジカチオン性芳香族類の合成と性質の解明

アセン分子は特有の性質により有機材料としての応用にも興味もたれている。本研究ではアセン系ジカチオン種の見識を深めるために、硫黄もしくはセレン原子を含むジカチオン種 **3a**, **3b** の合成および性質解明を行った。ジオール前駆体 **2a**, **2b** の脱水反応およびキノイド前駆体 **4a**, **4b** の二電子酸化により、ジカチオン種 **3a** および **3b** の合成を検討した。

Grignard 反応により Ar 基を導入し、酸で処理を行うことでジオール類 **2** を、塩化スズを用いた還元によりキノイド **4** を得た。ジオール **2a**, **2b** に HPF₆ を作用させ、紫外可視吸収スペクトルを測定し目的のジカチオン類 **3a**, **3b** の生成を確認した。キノイド前駆体 **4a**, **4b** を NOBF₄ で二電子酸化を行い、各種 NMR および紫外可視近赤外吸収スペクトルにより、ジカチオン類 **3a** および **3b** の構造決定を行った。紫外可視近赤外吸収スペクトルにおいて、**3a** および **3b** の最長吸収波長は 784 および 824 nm

であり、環内のカルコゲン原子が高周期になるにつれ、系統的なレッドシフトが観測された。これは、炭素 2p 軌道とカルコゲン原子の 2p, 3p もしくは 4p 軌道との重なりが徐々に減少していくことに由来すると考えられる。実験で観測された吸収はペンタセン骨格内のパイ - パイ *遷移であることが理論計算から明らかとなり、計算値は実験値と一致していた。



以上、本研究課題では種々の含リン、硫黄もしくはセレン芳香族化合物の合成に成功した。さらに、基礎的な性質を解明し、材料化学分野への波及効果が期待できる。本成果は国際的な査読付き論文誌は国内外の学会で発表することで、有機化学および有機典型元素化学分野に貢献できたと考えている。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

1. N. Nagahora, T. Kushida, K. Shioji, K. Okuma, Dicationic Heteroacenes Containing Thio- or Selenopyrylium Moieties, *Organometallics*, 2019, 38, 1800-1808 (DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00100).
2. N. Nagahora, S. Goto, T. Inatomi, H. Tokumaru, K. Matsubara, K. Shioji, K. Okuma, Buchwald-Hartwig Amination of Phosphinines and the Effect of Amine Substituents on Optoelectronic Properties of the Resulting Coupling Products, *J. Org. Chem.* 2018, 83, 6373-6381 (DOI: 10.1021/acs.joc.8b00592).
3. N. Nagahora, S. Yahata, S. Goto, K. Shioji, K. Okuma, 2,5-Diaryltellurophenes: Effect of Electron-Donating and Electron-Withdrawing Groups on their Optoelectronic Properties, *J. Org. Chem.* 2018, 83, 1969-1975 (DOI: 10.1021/acs.joc.7b02906).
4. N. Nagahora, H. Tokumaru, S. Ikaga, T. Hanada, K. Shioji, K. Okuma, Synthetic studies on a series of functionalized pyrylium salts, 4-chloro- and 4-bromophosphinines, *Tetrahedron* 2018, 74, 1880-1887 (DOI: 10.1016/j.tet.2018.02.053).
5. N. Nagahora, I. Takemoto, M. Fujii, K. Shioji, K. Okuma, Stable 1H-Benzo[c]thio- and 1H-Benzo[c]selenophen-2-ium Tetrafluoroborates: Insight into Electronic Structures, Electrochemical Behavior, and Reactivity, *Org. Lett.* 2017, 19, 2110-2113 (DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00716).

〔学会発表〕(計14件)

1. 北原香奈・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎、チオフェンを含むチオピリリウム塩の合成と性質解明、日本化学会第99春季年会、神戸市、2019年3月16-19日。
2. 田中里奈・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎、チオエーテルの分子内フリーデルクラフツ反応によるチオピリリウム塩の合成、日本化学会第99春季年会、神戸市、2019年3月16-19日。
3. 櫛田朋子・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎、カルコゲノピリリウムユニットを組み込んだペンタセン誘導体の合成および性質解明、第45回有機典型元素化学討論会、新潟市、2018年12月13-15日。
4. 長洞記嘉・櫛田朋子・北原香奈・田中里奈・塩路幸生・大熊健太郎、カルコゲン元素を含むカチオン性芳香族化合物の合成と性質の解明、第29回基礎有機化学討論会、東京都、2018年9月6-8日。
5. N. Nagahora, T. Kushida, K. Kitahara, R. Tanaka, K. Shioji, K. Okuma, Synthesis and properties of cationic aromatic compounds containing sulfur atoms, 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Tokyo, August 26-31, 2018.
6. N. Nagahora, S. Goto, T. Kushida, T. Inatomi, K. Matsubara, K. Shioji, K. Okuma, Synthesis and Properties of Phosphinines Bearing Amine Substituents, The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems, Kyoto, June 24-29, 2018.
7. 櫛田朋子・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎、硫黄もしくはセレンを含むアセン系ジカチオン種の合成と性質解明、日本化学会第98春季年会、船橋市、2018年3月20-23日。
8. 花田拓也・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎、フェニレン架橋したビホスフィニン-電子酸化物の合成と性質解明、第44回有機典型元素化学討論会、東京都、2017年12月7-9日。

9. 後藤笙子・長洞記嘉・稲富貴裕・松原公紀・塩路幸生・大熊健太郎、Buchwald-Hartwig アミノ化反応を用いた新規ホスフィン類の合成、構造および性質、第 44 回有機典型元素化学討論会、東京都、2017 年 12 月 7 - 9 日。

10. 長洞記嘉・花田拓也・後藤笙子・櫛田朋子・塩路幸生・大熊健太郎、ホスフィン類のカップリング反応、第 28 回基礎有機化学討論会、福岡市、2017 年 9 月 7 - 9 日。

11. 長洞記嘉・花田拓也・小川環樹・塩路幸生・大熊健太郎、含リン芳香族化合物の酸化還元特性、日本化学会第 97 春季年会、横浜市、2017 年 3 月 16 - 19 日。

12. 後藤笙子・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎、ハロゲン置換基を有するホスフィンの Buchwald-Hartwig アミノ化反応、横浜市、2017 年 3 月 16 - 19 日。

13. 長洞記嘉・後藤笙子・花田拓也・塩路幸生・大熊健太郎、ホスフィン類の Buchwald-Hartwig アミノ化反応、第 43 回有機典型元素化学討論会、仙台市、2016 年 12 月 8 - 10 日。

14. 長洞記嘉・竹本郁恵・花田拓也・後藤笙子・塩路幸生・大熊健太郎、硫黄もしくはセレンを含む複素環類の合成と性質解明、第 46 回複素環化学討論会、金沢市、2016 年 9 月 26 - 28 日。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。