

令和元年6月1日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19123

研究課題名(和文) 脱カルボニル芳香族環反応を利用した一段階シクラセン合成

研究課題名(英文) An attempt to synthesize cyclacene using decarbonyl aromatic ring reaction

研究代表者

渡邊 源規 (Watanabe, Motonori)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：60700276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、シクラセン骨格を形成可能な前駆体を合成し、化学反応に代わる熱・光による温和な条件を刺激とした反応により目的となるシクラセンを達成しようとするものである。目的となるシクラセン骨格の出発原料としてノルボルナジエン骨格を選択したところ、シクラセン骨格の平面伸長構造であるブromoヘキサセン前駆体の合成に初めて成功した。しかしながら、本手法では小さな環サイズを有する前駆体を合成することは難しかったので、ノルボルナジエン-2,3,5,6-テトラジエン体による反応を試みたが、対応するシクラセン前駆体は合成できなかった。今後は多段階反応によるシクラセン骨格の合成を検討することが課題となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規カーボン材料は実用化を見据えた研究が数多くなされ、その分野もバッテリー、キャパシタや半導体等の蓄電・導電材料、太陽電池や光触媒等の光電材料、熱伝材料や分子フィルター等、応用は幅広い。シクラセンはジグザグ型ナノチューブの基本骨格で、この分子の合成法と物性が明らかにされれば選択的ナノチューブの合成が可能となるが、未だ合成が達成されていない化合物である。本研究によりシクラセンへの合成と物性が明らかにされれば、ジグザグ型ナノチューブの基本骨格分野の新領域が開拓される。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aim to synthesize the precursor that can form cyclacene skeleton and achieve the target cyclacene by the reaction that is stimulated by mild condition such heat and/or light energy instead of chemical reaction. When the norbornadiene skeleton was selected as the starting material for the targeted cyclacene skeleton, we succeeded in synthesizing a bromohexacene precursor, which is a planar extension structure of the cyclacene skeleton. However, it was difficult to synthesize a precursor with a small ring size by this method, so reaction with norbornadiene-2,3,5,6-tetradiene was tried, but the corresponding cyclacene precursor could not be synthesized. In the future, it has become an issue to consider the synthesis of cyclacene skeleton by multistep reaction.

研究分野：有機材料化学

キーワード：シクラセン アセン 前駆体法 ナノチューブ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボン材料は炭素骨格を2次元あるいは3次的に縮合することで、その骨格由来の特異な導電性や熱・光安定性を示すことが知られている。このような材料として、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンの研究があるが、それら全てが単離・合成や物性研究でノーベル賞を受賞しており、科学や産業への貢献が大きく評価・期待されている。これらカーボン材料の物性を理解する手法としてその最小単位(部分構造)を有機合成手法により作製するボトムアップ型アプローチがある。カーボンナノチューブはグラフェンの切り口によりアームチェア型、キラル型、そしてジグザグ型に分別される(図1)。ナノカーボン材料の部分構造の合成は2010年代から盛んに研究されており、これまでに前者二つの基本骨格は合成が達成されている。一方、ジグザグカーボンナノチューブの基本骨格としてシクラセンが知られ、その合成挑戦は他化合物より古く、基礎物性の解明を目的として1980年代から多くの研究者が挑戦しているが未だ合成が達成されていない。

2. 研究の目的

我々はこれまでにモノカルボニル骨格を有する芳香族前駆体が、熱や光だけで、副反応を抑え新規芳香族を>99%の収率で変換可能であることを見出し、その卓越した反応性と適応性が国際的な雑誌で高い評価を受けている(Nature Chemistry誌、2012年、4巻、574-578頁)。本研究課題のシクラセンは、申請者がこれまでに研究してきた化合物をくると環状に巻いた構造である。さらに、既報前駆体構造で合成不可能であった理由は反応中の副生成反応が理由である。申請者が開発した骨格をシクラセン前駆体に導入すれば、熱や光による直接変換で副反応が抑制されるので、合成不可能であったシクラセンが合成できる可能性が極めて高いと着想した。本研究では(1)本手法を用いた未だ未達成であるシクラセンの合成と、(2)シクラセン骨格の物性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

新規前駆体の合成と、シクラセン変換条件並びにシクラセン骨格特有の構造が有する物性を実験・理論計算により調べる。

4. 研究成果

1) プロモヘキサセンの合成

れまでに開発したカルボニル前駆体法により、鍵反応となるプロモ体の合成法を目指し、また本手法を用いて新規の半導体材料を開発した。図1に示す方法をプロモ置換基を一つ有する化合物2aを合成した。

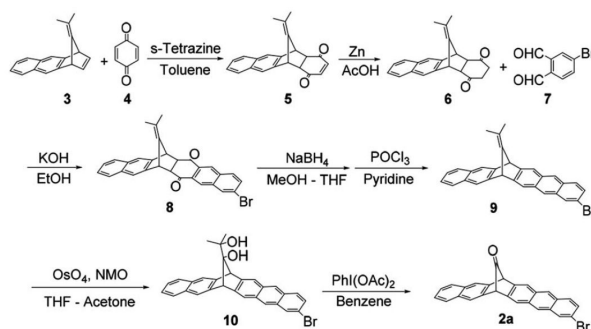


図1: プロモヘキサセン前駆体2aの合成ルート

本化合物2aを熱処理したところ、200前後で白色の粉末色から緑色へと変化した。この現象を追うために熱重量変化測定を行ったところ、200で約7%程度の重量減少が観測された(図2a)。この温度はカルボニル基が脱離した重量に相当する。次に熱処理前後の赤外測定を行ったところ、熱処理後では1786 cm⁻¹のカルボニルの伸縮振動ピークが消失していた(図2b)。化合物2aの薄膜は400 nm以上に吸収を有しないが、熱処理反応後の薄膜では800 nmに吸収を有しており、芳香族共役系が広がっていることを示唆している(図2c)。熱処理前後のサンプルの固体13C CP-MAS NMRを測定した。NMR解析の結果、前駆体2aは193.2 ppm(C=O)、137-114 ppm(芳香族炭素)および54.4 ppm(橋頭三級炭素)に吸収がみられた。熱変換すると125.7と122.9 ppmのみで芳香族炭素ピークを示した。この結果は熱変換後の化合物は芳香族由来の構造のみで形成していることを意味している(図2d)。最終的にMSにより構造の同定を達成した。本化合物の固体NMR波形は暗室で90日放置しても変化することなく、非常に高い熱的安定性を示していた。これは、図3に示すような反応により目的とするプロモヘキサセンが生成されていることを意味している。

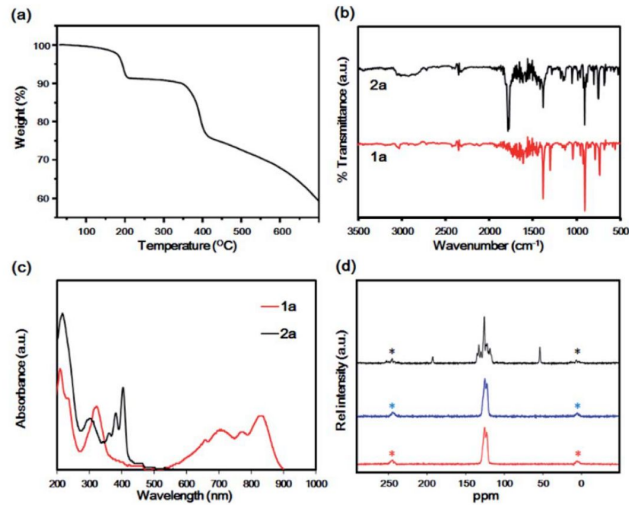


図 2 : (a) 2a の熱重量変化、(b) 2a の赤外吸収スペクトル 2a (black) と 230 °C での熱変換後のスペクトル (red)、(c) 石英基板上での 2a の拡散反射吸収スペクトル (black) と 230 °C での熱変換後のスペクトル (red)、(d) 2a の固体 ^{13}C CP-MAS NMR of 2a (black) と 230 °C での熱変換後のスペクトル (blue)、熱変換後、9 日放置後のスペクトル (red)。アスタリスクはスピニングサイドバンドを示す。

以上の結果より、プロモヘキサセンは高い熱的安定性を示していることが明らかになったので、真空蒸着による薄膜を作成しその正孔移動度を見積もった。

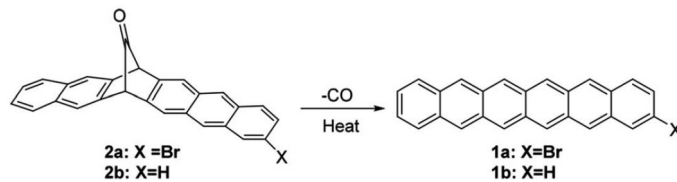


図 3 : プロモヘキサセン (2a) およびヘキサセン (2b) 前駆体と熱変換によるプロモヘキサセン (1a) およびヘキサセン (1b) の合成

プロモヘキサセンの有機電界効果トランジスタ (OFET) の特性を調べた。比較としてヘキサセンの OFET デバイスも作成した。デバイス構造は Au/有機薄膜/HMDS/SiO₂/Si 上とした。有機薄膜のフィルム厚は 60 nm を蒸着した。ソース/ドレイン電極のチャネル寸法は 45 x 2000 nm であった。正孔移動特性は 100 V の V_{DS} で log(I_D) 対 V_G を飽和モードで解析した。

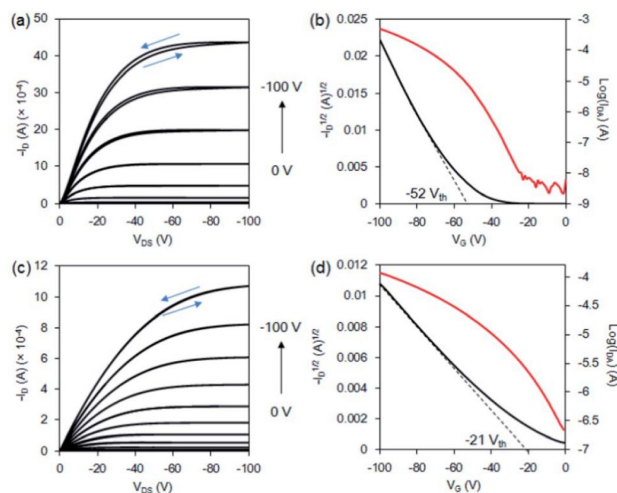


図 4 : プロモヘキサセン (a, c) およびヘキサセン (b, d) の正孔移動特性結果

プロモヘキサセンの電界効果移動度は、 $0.21\text{--}0.83\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲であった。-50 から -69.3 V のしきい値電圧で 6 つの独立したデバイスの平均特性は $0.52\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。一方で、ヘキサセンの正孔移動度は飽和モードで $0.072\text{--}0.076\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、しきい値電圧 -19 から -22 V であった。6 つの独立したデバイスの平均特性は $0.074\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。プロモ基を

有しない母体化合物より、フィルム状態で $0.83\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の正孔移動度を有し、これは母体化合物より 10 倍程度移動度が早いことが明らかとなった。

以上から、目的となるシクラセン骨格の出発原料としてノルボルナジエン骨格を選択したところ、シクラセン骨格の平面伸長構造であるヘキサセン前駆体の合成に成功した。また、本骨格に臭素などの置換基を導入することに初めて成功し、さらに定量的に対応するヘキサセン骨格に変換可能であることを見出した。しかしながら、本手法ではプロモ置換基などの反応点を二か所以上導入することは難しいことが分かった。

2)シクラセン誘導体の合成とシクラセン合成反応の検討

出発原料である 2,3,5,6-tetramethylenebicyclo[2.2.1]heptane 誘導体の高効率合成法について種々検討した。パラジウム触媒の量・反応温度・並びに反応させる一酸化炭素の濃度を検討することで、目的である 2,3,5,6-tetramethylenebicyclo[2.2.1]heptane 誘導体 1 を 4 ステップ、5%程度の収率で得ることができた。一方で、最終目的物の簡易合成ルートとして 7-(tert-butoxy)-2,3,5,6-tetramethylenebicyclo[2.2.1]heptane 誘導体の合成を並行して行ったが、触媒等の検討の結果、上記と同様の手法では得ることができなかった。

2,3,5,6-tetramethylenebicyclo[2.2.1]heptane 誘導体 1 を用いてマクロサイクルの合成を検討したが、GPC や MS スペクトルの検討の結果、目的とするマクロサイクルを得ることができず、ポリマーやオリゴマー体の生成が確認された(図5)。

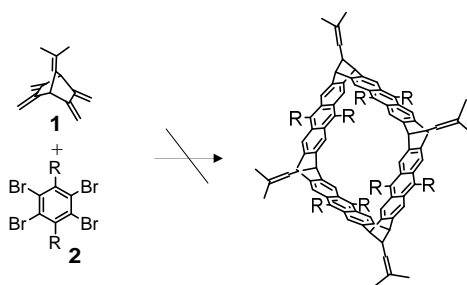


図5：検討したマクロサイクル合成スキーム

一方で、前年度の結果で得られたハロゲノアセン前駆体を用い、Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel を触媒としカップリング反応を検討したところ、アセン前駆体の二量体の生成が見いだされた。この結果は本手法によりアセン前駆体多量体を合成すれば、環状構造が得られるので、今後は本手法を用いて環状マクロサイクル前駆体を合成を行うか、図6に示すような多段階反応によるシクラセン骨格の合成を検討することが課題となった。以上の検討を進めることで環状アセン化合物の合成達成が期待できる。

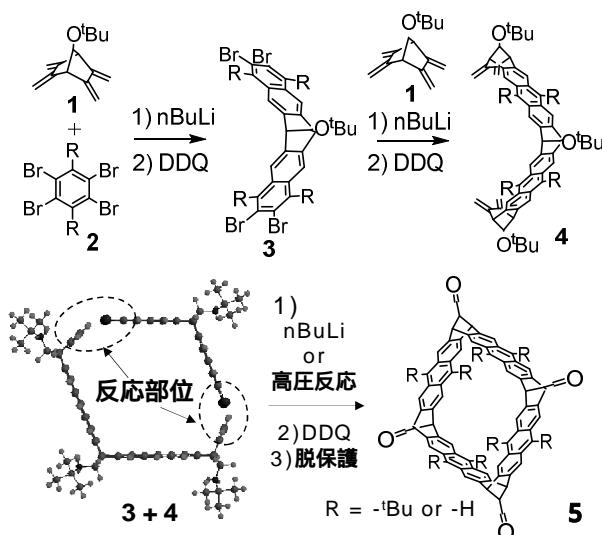


図5：多段階反応によるマクロサイクル合成スキーム

〔雑誌論文〕(計2件)

[1] Watanabe Motonori, Miyazaki Takaaki, Matsushima Toshinori, Matsuda Junko, Chein Ching-Ting, Shibahara Masahiko, Adachi Chihaya, Sun Shih-Sheng, Chow Tahsin J., Ishihara Tatsumi, Synthesis and physical properties of brominated hexacene and hole-transfer properties of thin film transistors, RSC Advances, 2018, 8, 13259~13265.

[2] Motonori Watanabe, Songmei Sun, Tatsumi Ishihara, Takuya Kamimura, Masato Nishimura, Fumito Tani, Visible Light-Driven Dye-Sensitized Photocatalytic Hydrogen Production by Porphyrin and its Cyclic Dimer and Trimer: Effect of Multi-Pyridyl-Anchoring Groups on Photocatalytic Activity and Stability, ACS Applied Energy Materials, 2018, 1, 6072-6081.

〔学会発表〕(計5件)

[1] 渡邊源規、「アセン類の合成法の開発と機能性有機材料・デバイスへの応用」九州・山口支部 第29回 若手研究者のためのセミナー、福岡県九州大学、8月29日、2017年(招待講演)

[3] 渡邊源規。「プロモヘキサセンの合成と物性」構造有機化学若手研究者 研究会 2017、岡山県岡山県立大学、8月28-29日、2017年

[2] Motonori Watanabe、「Physical properties of hexacenes and thin-film state hole-transfer properties」, The 11th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Taichung City, Taiwan, 8月25-29日、2018年(招待講演、国際学会)

[4] Motonori Watanabe、「Synthesis of Higher Acene from Soluble Precursors」 Fuzzy bond Conference, Osaka University, Toyonaka Campus (Japan), 9月15日、2018年

[5] Motonori Watanabe, Takaaki Miyazaki, Toshinori Matsushima, Junko Matsuda, Ching Ting Chein, Masahiko Shibahara, Chihaya Adachi, Shih Sheng Sun, Tahsin J. Chow, Tatsumi Ishihara、「Synthesis and physical properties of brominated hexacene and hole-transfer properties of thin-film transistors」, 29th Symposium on Physical Organic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Ookayama Campus (Japan), 9月6-8日、2018年

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

日本語：<http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~mwata/>

英語：http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~mwata/index_en/

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし