

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05428

研究課題名(和文)有機化学的手法によるナノ炭素材料の合成と薄膜材料開発

研究課題名(英文) Synthesis and development of nano-carbon compounds and materials

研究代表者

長洞 記嘉 (Nagahora, Noriyoshi)

福岡大学・理学部・准教授

研究者番号：30402928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、硫黄およびセレン原子を含むナノグラフェン分子の合成法開発を行った。新たな開発した分子内環化反応を利用し、目的とする硫黄もしくはセレン原子を含むナノグラフェン分子の合成に成功した。合成した分子の電子構造や基礎的性質を解明するために、核磁気共鳴法、紫外可視吸収・発光分光法で、固体構造を結晶構造解析で解明した。特に多核核磁気共鳴分光法では、芳香族性を示す有力な結果が得られ、合成した分子は十分な芳香族性を有していることが解明された。さらに、骨格が類似した炭化水素化合物と比較すると、分子骨格内に典型元素が導入されると、その性質が大きく変化することが見出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単層グラフェンが剥離法で単離されて以降、「薄く」、「軽く」、「高強度」の炭素薄膜材料に高い関心が集まっている。本研究では、市販のアルデヒド・アセトフェノン・アルキンを用いた付加-脱水反応で容易に酸素原子を含むナノグラフェン前駆体を合成することに成功した。さらに、これら前駆体と炭素求核種との反応により、芳香族炭化水素骨格を形成することも見出した。更に、硫黄やセレン原子を骨格内に含むグラフェン型分子の合成法も明らかにした。つまり、容易にナノサイズのグラフェン分子を合成する手法を開発できた。

研究成果の概要(英文)：This studies demonstrated that thioethers undergo a Lewis- or Bronsted-acid-promoted cyclization reaction to afford thiopyrylium salts in good yield. Me₃SiOTf and TfOH are suitable Lewis or Bronsted acids for the intramolecular cyclizations of the thioether precursors. The new transformation widely tolerates thioethers that contain methyl-substituted arenes, chloro-substituted arenes, pyrenes, and even those that contain heterocyclic moieties such as dibenzothiophene and carbazole. The reaction mechanism of the cyclization of the thioether was also explored. This new and highly versatile cyclization not only extends the scope of the synthetic methods that can be used to synthesize thiopyrylium-fused cationic frameworks, but will potentially also expand the use of thiopyrylium molecules in materials chemistry.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：グラフェン 硫黄 セレン 有機合成 分子構造 核磁気共鳴分光 紫外可視吸収分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

単層グラフェンが剥離法で単離されて以降、「薄く」、「軽く」、「高強度」の炭素薄膜材料に高い関心が集まっている。次世代炭化水素材料の応用展開を図る上では大量生産・分離精製技術の確立が重要である。これらの問題解決のために有機合成的手法で幾つかの炭化水素類の合成が試みられてきた。本研究は、有機合成的な手法でカーボンナノ材料を合成することを目的としており、これまで困難であった、炭化水素分子の合成を実現する有用な方法となることが期待される。

2. 研究の目的

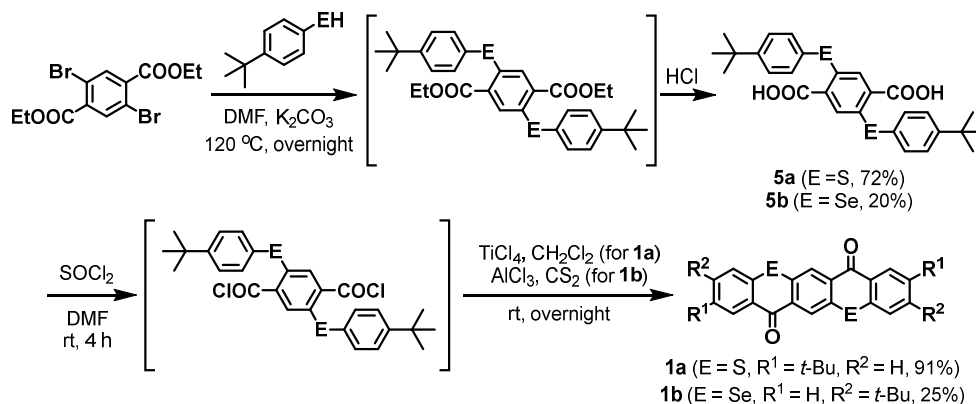
黒鉛を剥離することで単層グラフェンが単離され、特異な性質が見出されてきた。しかし、従来法では均一な分子構造を有するグラフェンを得ることは困難である。本研究課題では炭素-炭素結合形成反応を利用することでグラフェンシートの簡便・迅速・大量合成法を開発する。さらに、分子骨格内の元素を変換できる合成法を適応することで、分子骨格内に窒素や硫黄など典型元素を含む物質の合成法も開発する。これらの手法で合成した物質の有機薄膜材料開発のために、優れた電子輸送特性を示す分子の迅速な探索を行う。

3. 研究の方法

市販のアルデヒド・アセトフェノン・アルキンを用いた付加-脱水反応で容易に酸素原子を含むナノグラフェン前駆体の合成を検討する。これら前駆体と炭素求核種との反応により、芳香族炭化水素骨格を形成すること、硫黄もしくはセレン原子をもつ求核種を作用させ、硫黄もしくはセレン原子を含むナノグラフェン分子の合成を検討する。得られた分子の性質を核磁気共鳴法、紫外可視吸収・発光分光法で、固体構造を結晶構造解析で解明する。

4. 研究成果

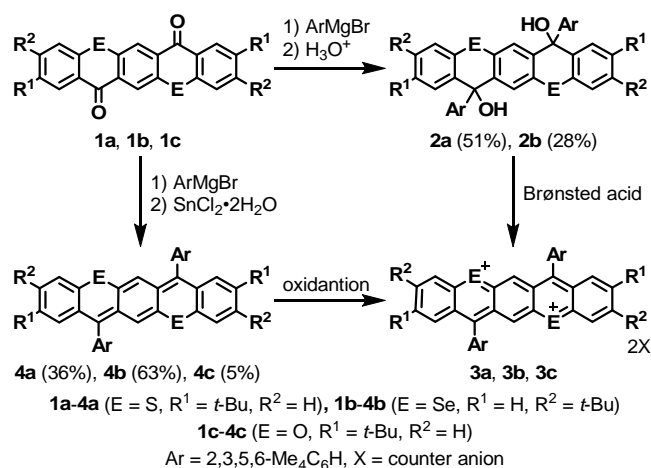
まず、既知の合成法として確立しているカルコゲノキサントンからピリリウム環形成を採用し、ペンタセンに二つのカルコゲノピリリウム環を導入した誘導体の合成を検討した。2,5-ジブロモテレフタル酸ジエチルを出発物質とし、カルコゲノフェノールと反応させテレフタル酸体 **5a**, **5b** を得た (Scheme 1)。続く、塩素化、Friedel-Crafts 反応によりジオン体 **1a**, **1b** を合成した。類似の合成経路で酸素体 **1c** も合成した。化合物 **1a**, **1c** では通常の ortho 型 Friedel-Crafts 反応が進行したが、化合物 **1b** では予期せず ipso 型 Friedel-Crafts 反応が進行し転位生成物が得られた。化合物 **1a**, **1c** とは *t*-Bu 基の位置は異なるが、電子的影響は小さいと予想し研究を進めた。ジカチオン **3** の合成経路を Scheme 2 に示す。化合物 **3** の合成は、ジオール体 **2** の脱水反応およびキノイド **4** の二電子酸化反応から試みた。化合物 **1** の Grignard 反応により Ar 基を導入後、酸で処理しジオール前駆体 **2** を、塩化スズで還元することでキノイド前駆体 **4** を得た。



Scheme 1

化合物 **2a**, **2b** に HBF₄, CF₃SO₃H, HPF₆ を反応させた (Scheme 2)。UV-vis 吸収スペクトルから、

目的化合物 **3a**, **3b** の生成を確認した。しかし、UV-vis 吸収スペクトルおよび ESR スペクトルから、不純物として対応するラジカルカチオンが存在していることが明らかになった。ラジカルカチオン生成の原因は不明ではあるが、生成した化合物 **3a**, **3b** と何かしらの原因で発生した化合物 **4a**, **4b** が不均化反応を起こしラジカルカチオンが生成したと考察している。



Scheme 2

化合物 **4a-4c** に NOBF_4 を反応させ、各種 NMR および UV-vis-NIR 吸収スペクトルを測定し、構造決定を行った (Scheme 2)。過剰の NOBF_4 を添加し各種 NMR を測定したところ、 ^1H NMR の最も低磁場のシグナルは 9.58 ppm (**3a**)、9.67 ppm (**3b**)、8.96 ppm (**3c**) であり、 ^{13}C NMR は 176.3 ppm (**3a**)、176.8 ppm (**3b**) であった。ペンタセン骨格の全てのプロトン及びカーボンが低磁場に観測されたこと、テトラメチルフェニル基の 2,6 位のメチル基の高磁場シフトが観測されたことから、化合物 **3** のペンタセン骨格内にジアトロピック環電流が存在することが示唆された。また、化合物 **3b** の ^{77}Se NMR は 727 ppm にシグナルが観測され、これは他の中性セレン含有化合物よりも低磁場であった。UV-vis-NIR 吸収スペクトルにより反応を追跡したところ、化合物 **4a-4c** は中性種キノイドからそれぞれのラジカルカチオンを経由してジカチオン **3a-3c** へと段階的に酸化されることが明らかとなった (Fig. 1)。化合物 **3a** の最長波長は 784 nm、化合物 **3b** は 824 nm、化合物 **3c** は 668 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ためである。実験で観測された吸収はペンタセン骨格内の $\pi \rightarrow \pi^*$ 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。化合物 **3a-3c** はペンタセン誘導体、化合物 **3a**, **3b** に関してはヘキサセン誘導体よりも長波長側に吸収があり、カルコゲン原子の導入によりバンドギャップが低下することが分かった。

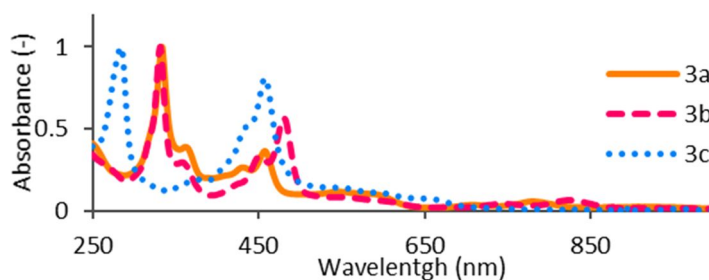
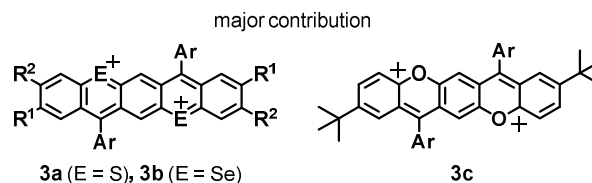


Fig. 1. UV-vis-NIR absorption spectra for **3a-3c** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 9:1$.

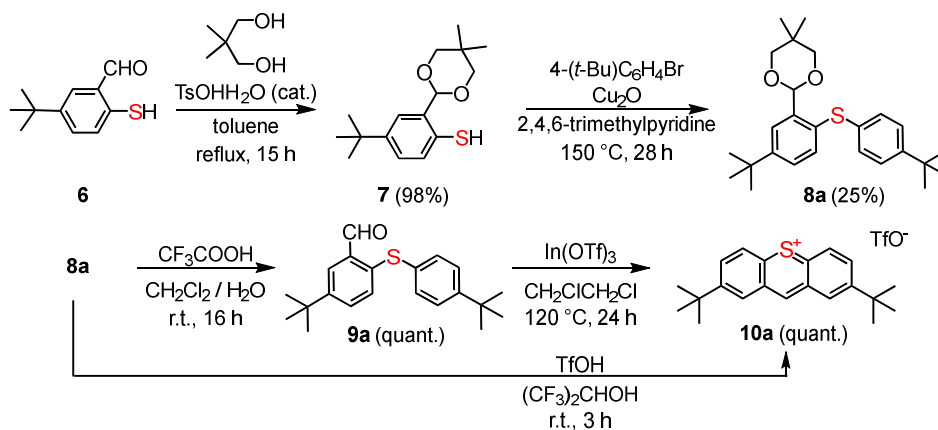
NICS(1)値を計算し、化合物 **3a-3c** の全ての環が負の値を示したことから芳香族性を有することを明らかにした。これは、実験的に観測された NMR の結果と一致していた。また電荷密度解析、結合次数を計算したところ、化合物 **3a**, **3b** はカルコゲン原子上に電荷が局在化した寄与が、化合物 **3c** は酸素の隣接炭素原子に電荷が局在した寄与が大きかった (Scheme 3)。硫黄体・セレン体と酸素体で大きな差異があった。



Scheme 3

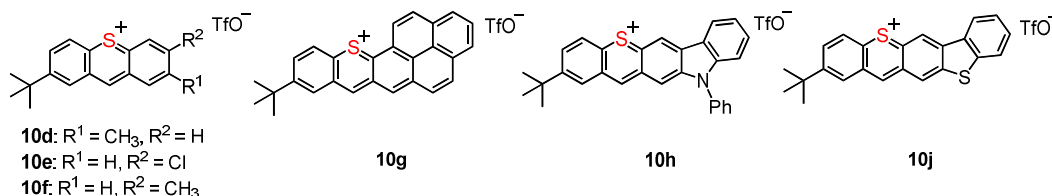
新規なカチオン性化合物の合成には成功したが、以前として多工程であり、煩雑な合成法であることには変わりなかった。そこで、ホルミル基を近接位に有するチオエーテルの分子内環化反応を利用した新規なチオピリリウム環形成反応を検討した。

ホルミル基を有するチオール **6** を出発物質とし、保護基の導入を行い、チオール **7** を合成した。チオール **7** と *t*-ブチルプロモベンゼンとのカップリング反応により、チオエーテル **8a** を得た。続く、脱保護によりチオエーテル **9a** へと誘導した。チオエーテル **8a** および **9a** にそれぞれルイス酸として $\text{In}(\text{OTf})_3$ 、ブレンステッド酸として TfOH を反応させた。どちらの反応も環化反応が進行し、チオピリリウム塩 **10a** の定量的な合成に成功した。以上より、環化・チオピリリウム環形成が同時に進行し、チオエーテル構造からチオピリリウム塩が合成可能であることを初めて明らかにした。



次に、本反応の適応範囲の調査を行った。ベンゼン環に置換基を有する誘導体 **10d-f**、共役系を拡張した **10g**、カルバゾールやチオフエン誘導体 **10h**、**10j** であっても、室温で数時間以内に反応は進行し、目的のチオピリリウム塩類を生成することが分かった。合成したすべてのチオピリリウムは ^1H NMR にて芳香族領域のシグナルが低磁場側に観測され、骨格内にジアトロピック環電流が存在しており、芳香族化合物であることが判明した。

次に、合成したチオピリリウム塩の電子構造を明らかにするために、紫外可視吸収測定スペクトルを測定した。合成したチオピリリウム塩 **10d** と相当する炭化水素であるアントラセンの最長波長吸収を比較すると、**10d** の吸収は長波長シフトしていた。これは、チオピリリウム塩骨格内に存在する硫黄原子の 3p 軌道と環内炭素原子の 2p 軌道との重なりが小さく、結合性軌道の安定化が弱いために HOMO-LUMO ギャップが減少したと考察している。また、**10d**、**10h**、**10g** と共役が広がるに従って段階的な長波長シフトが見られ、これらの結果は理論計算の結果と一致した。



以上の結果をまとめると、ホルミル基を有するチオエーテルからチオピリリウム塩を合成する新規合成手法の開発に成功した。これまでの合成法とは異なり、カップリング反応を用いた容易な前駆体合成、穏やかな条件一段階による環化およびカチオン形成、系統的にチオピリリウム塩の合成が可能である。この反応は硫黄原子を含むカチオン性芳香族化合物を合成する汎用性の高い有用な手法であり、今後の幅広い活用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nagahora, N.; Kitahara, K.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Shioji, K.; Okuma, K.	4. 巻 85
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Thiophene-Fused Thiopyrylium Salts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7748 ~ 7756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00364	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 Nagahora, N.; Tanaka, R.; Tada, T.; Yasuda, A.; Yamada, Y.; Shioji, K.; Okuma, K.	4. 巻 22
2. 論文標題 Thiopyrylium Scaffolds from the Lewis/Brensted-Acid-Promoted Cyclization of Thioethers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 6192 ~ 6196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c02292	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 Noriyoshi Nagahora, Tomoko Kusihda, Kosei Shioji, Kentaro Okuma	4. 巻 38
2. 論文標題 Dicationic Heteroacenes Containing Thio- or Selenopyrylium Moieties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1800-1808
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00100	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安田陽・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎
2. 発表標題 セレノエーテル類の分子内環化によるセレノピリリウム塩の合成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安田陽・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎
2. 発表標題 セレンエーテル類の分子内環化によるセレンピリリウム塩の合成および性質解明
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安田陽・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎
2. 発表標題 セレンエーテル前駆体を用いたセレンピリリウム塩の合成
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北原香奈・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎
2. 発表標題 分子内環化によるチオフエン縮環チオピリリウム塩の合成と性質解明
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中里奈・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎
2. 発表標題 チオエーテルの分子内環化反応によるチオピリリウム塩の合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北原香奈・長洞記嘉・塩路幸生・大熊健太郎
2. 発表標題 チオフェン縮環チオピリリウム塩類の合成と性質解明
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中里奈・長洞記嘉・山田勇治・塩路幸生・大熊健太郎
2. 発表標題 ルイス酸により促進されるチオエーテルを前駆体に用いたチオピリリウム骨格の形成
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関