

令和 5 年 5 月 9 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05432

研究課題名(和文) 高効率な芳香環の連結反応の開拓を基盤とする低バンドギャップナノカーボン材料の創成

研究課題名(英文) Creation of Low-bandgap Nanocarbon Materials on the Basis of the Development of Highly Efficient Coupling Reactions of Aromatic Rings

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：材料科学分野において革新的な光・電子応答機能を有する芳香環連結分子(マテリアル)の創成に向け、「高効率な還元のカップリング反応の開拓」と「温和な環状脱水素反応」との効果的な組み合わせの検討、5員環や7員環などの奇数員環の導入での湾曲ナノグラフェンの構築、ヘリセンを含む湾曲させたナノグラフェンの高効率な構築についての検討を行った。さらに、酸化還元活性な電子供与能や電子求引能を持った芳香環などの導入を合わせて試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題において取り上げたCNTセグメントやCNT様の共役系空間を有するマテリアルは、低バンドギャップナノカーボン材料として、有機エレクトロニクスや太陽電池材料などの次世代炭素材料科学分野で主要な役割を果たすことが期待される。また、完全な縮環構造の形成が達成されることがなくとも、曲面構造を持った共役系の構築が可能となれば、芳香環単独では発現することのない大きな歪に誘起された多彩な光・電子応答機能の発現が期待され、このような形態で形成された低バンドギャップナノカーボン材料への期待は大きい。

研究成果の概要(英文)： We investigated highly efficient reductive coupling reactions and mild dehydrocyclization reactions, and developed aromatic ring linking molecules (materials) with innovative photo-electronic responsive functions in the field of materials science. We also investigated the construction of curved nanographene by introducing odd-numbered rings such as five- and seven-membered rings, and the efficient construction of curved nanographene by including helicene. In addition, we investigated methods for introducing redox-active electron-donating and electron-withdrawing aromatic rings into the molecule.

研究分野：機能分子化学/革新的な光・電子応答機能を有する芳香環連結分子(マテリアル)の創成

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 低バンドギャップナノカーボン材料

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、グラフェンやカーボンナノリボン、フラーレンやカーボンナノチューブ(CNT)等の“ナノカーボン物質”は、有機エレクトロニクスや太陽電池材料など、次世代炭素材料科学分野で主要な役割を果たすようになってきた。これまで、我々はこれらの「共役系空間」の光・電子応答機能に着目し、完全な縮環構造よりなる「有意なベルト幅を持った共役系化合物(CNTセグメント)」のボトムアップ合成に関する検討を進めてきた。当初、我々はCNTの高い安定性から、CNTセグメントに対応する炭素配置を持った環状のポリフェニレン化合物が構築できれば、温和な環状脱水素反応を用いてCNTセグメントの創成を達成できるものと期待した。これらの研究において、環状のフェニレンアセチレン化合物とシクロペンタジエノン誘導体とのDiels-Alder反応により、ジグザグ型、アームチェア型、キラル型のCNTセグメントの炭素配置を持った巨大な環状のポリフェニレン化合物の合成に成功している。また、これらの環状化合物が溶液状態と共に固体状態においても良好な青色の蛍光挙動を示すことや特異な相転移挙動を示すなど、特異な光・電子応答機能を示すことを見出すことができた。しかしながら、合成の最終段階でフレキシブルな前駆体より環状脱水素反応を用いて縮環構造を一気に形成する試みは、質量スペクトルにおいて、目的とする分子量領域にシグナルを与えたものの明確な生成物を得るには至らなかった。また、巨大な芳香環骨格をあらかじめ構築した後に、環構造を形成する方法論を用いて、特異な動的挙動を示したスーパーシクロパラフェニレンの合成に成功している。しかしながら、本手法により合成可能なフープ状化合物から完全な縮環構造への誘導も困難を極めた。したがって、「有意なベルト幅を持ったCNTセグメント」のような大きな歪を持った曲面構造の構築においては、いかにして歪を解消しつつ完全な縮環構造を形成していくかがボトムアップ合成の鍵となっていた。

2. 研究の目的

本研究課題は、(1)「高効率な還元的カップリング反応の開拓」と「温和な環状脱水素反応」との効果的な組み合わせにより、完全な縮環構造よりなる「有意なベルト幅を持ったCNTセグメント様の共役系空間の創成」を成し遂げようとするものである。(2)また、これらの反応を応用展開して、5員環や7員環などの奇数員環の導入で湾曲ナノグラフェンを構築、それらを連結、環化することで連結部位での歪が解消されたフープ状構造の形成を達成していく。(3)さらに、ヘリセンのように湾曲させたナノグラフェンの高効率な構築とその曲面構造を利用したフープ状構造の構築の3つのアプローチに基づき、これまでに前例のない「有意なベルト幅を持ったCNTセグメント様の共役系空間の創成」を成し遂げようとするものである。さらに、酸化還元活性な電子供与能や電子求引能を持った芳香環などの導入を合わせて行うことで、材料科学分野において革新的な光・電子応答機能を有する芳香環連結分子(マテリアル)の創成を目指すものである。

3. 研究の方法

これらの課題を踏まえて、本研究課題においては、低バンドギャップを示す「有意なベルト幅を持ったCNTセグメント様の共役系空間の創成」の課題解決に向け、次の3つの側面からのアプローチに基づき課題の解決を試みた。

第一に、還元的カップリング反応を用いた立体的に大きな制約を持ったフープ状骨格の形成においては、極めて良好な骨格形成反応が認められているヘキサベンゾコロネン骨格を温和な環状脱水素反応で形成、形成したヘキサベンゾコロネン骨格を還元的にそれぞれ2本の単結合鎖で連結することにより、巨大な芳香環骨格同士が縮環構造を形作るように各二カ所の単結合で結んだ堅固なカーボンナノリングの合成の検討を進める。このような還元的カップリング反応と温和な環状脱水素反応の組み合わせは、それぞれの反応において形成する反応点や反応を行う順など、多様な分子設計の可能性を併せ持つ。ジグザグ型、アームチェア型、キラル型などCNTセグメントの骨格部位のバリエーションを含めた多様な観点から、課題の解決を試みる。本研究課題の開始時点において、すでに、ポリフェニレン骨格にハロゲン原子を導入したモデル化合物において、還元的カップリング反応による骨格形成反応の予備的な検討を終えている。

第二に、開拓する還元的カップリング反応と温和な環状脱水素反応とを組み合わせ、5員環や7員環を連結、縮環することで、曲面構造を持った湾曲ナノグラフェンの新たな構築法を確立する。また、このような湾曲ナノグラフェンを連結することで5員環や7員環を含んだフープ状構造を構築していく。湾曲ナノグラフェンの連結により連結部位での歪が解消されることから、フープ状構造から完全なベルト状構造への変換反応が可能となるものと期待している。研究の開始時においては、より単純な奇数員環をグラファイトセグメント上に形成するように芳香環を連結し、還元的カップリング反応や温和な環状脱水素反応を駆使して、湾曲ナノグラフェンの新たな構築法を開拓することから検討を進めていく。その上に、湾曲ナノグラフェンの曲面構造を利用して「有意なベルト幅を持ったCNTセグメント様の共役系空間」の構築を成し遂げる。

第三に、ヘリセンのように湾曲させたナノグラフェンを還元的カップリング反応や温和な環

状脱水素反応により構築、その曲面構造を利用してフープ状構造を形成、その曲面構造を利用して「有意なベルト幅を持った CNT セグメント様の 共役系空間」の構築を成し遂げる。ヘリセン構造を持った 共役系空間は、共役系に表裏のないメビウス型の 共役系空間を形成するなど、曲面構造を持った 共役系空間を連結していくアプローチには、新機能の発現等、多様な応用展開への期待が持てる。さらに、これら 3 つのアプローチとともに、形成された CNT セグメントや湾曲ナノグラフェン等へ酸化還元活性な電子供与能や電子求引能を持った芳香環などを導入することで、これまでにない多彩な光・電子応答機能を有する革新的な低バンドギャップナノカーボン材料の創出を成し遂げる。

4. 研究成果

本研究課題においては、材料科学分野において革新的な光・電子応答機能を有する芳香環連結分子(マテリアル)の創成の課題解決に向け、(1)「高効率な還元的カップリング反応の開拓」と「温和な環状脱水素反応」との効果的な組み合わせにより、完全な縮環構造よりなる「有意なベルト幅を持った CNT セグメント様の 共役系空間の創成」を成し遂げようとするものである。(2)また、これらの反応を応用展開して、5 員環や 7 員環などの奇数員環の導入で湾曲ナノグラフェンを構築、それらを連結、環化することで連結部位での歪が解消されたフープ状構造の形成を達成していく。(3)さらに、ヘリセンのように湾曲させたナノグラフェンの高効率な構築とその曲面構造を利用したフープ状構造の構築の 3 つの側面から課題の解決を目指した。さらに、酸化還元活性な電子供与能や電子求引能を持った芳香環などの導入を合わせて検討を行った。

初めに、還元的カップリング反応を用いた立体的に大きな制約を持ったフープ状骨格の形成においては、極めて良好な骨格形成反応が認められているヘキサベンゾコロネン骨格を温和な環状脱水素反応で形成、形成したヘキサベンゾコロネン骨格を還元的にそれぞれ 2 本の単結合鎖で連結することにより、巨大な芳香環骨格同士が縮環構造を形作るように各二カ所の単結合で結んだ堅固なカーボンナノリングの合成の検討を進めた。これまでに、鍵となる結合生成に向けたハロゲン原子を結合部位にもつ前駆体の合成に至っており、今後の目的の環状化合物の合成への足がかりが得られた。

第二の湾曲ナノグラフェンの曲面構造を利用した有意なベルト幅を持った CNT セグメント様の 共役系空間の構築の検討については、立体的にかさ高い芳香環置換基であるメシチル基を可溶化基として、分子内に 7 員環が形成されることで大きく湾曲する湾曲ナノグラフェンの生成の検討を進めた。これまでに、2 つのナフタレン環が導入されたポリフェニレン化合物の温和な条件下における環状脱水素反応により、低収率ながら 7 員環の形成反応の進行が認められた。しかしながら、7 員環の形成が認められた生成物は、2 つのナフタレン環が期待した導入位置に結合しておらず、ポリフェニレン化合物の合成時、もしくは温和な環状脱水素反応時に骨格転位を生じていることが示唆されたが、ポリフェニレン化合物の合成段階で転位反応を起こしていることを示唆する結果を得ることができた(図 1)。

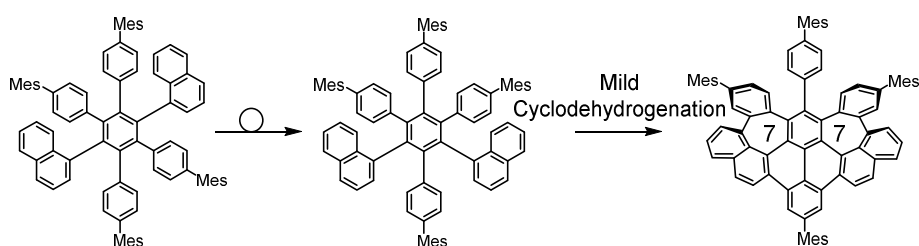


図 1. 2 つのナフタレン環が導入されたポリフェニレン化合物の温和な条件下における環状脱水素反応による 7 員環形成反応

第三のヘリセンのような湾曲ナノグラフェンの曲面構造を利用したフープ状構造 (Möbius カーボンナノフープ) の構築については、低収率ながら初めてフープ状構造の構築に成功した(図 2)。収率の向上と Möbius 芳香属性の発現における環サイズの効果を明らかにするために合成経路の最適化の検討を進めている。ヘリセンに結合させる部位の保護基を MeO 基からより容易に脱離が可能な TESO 基に変更する検討を行ったが、現時点においては TESO 基への変更では全体の収率向上には至らなかった。現状、さらなる反応条件を検討することで、物性測定に十分な目的の環状化合物の合成への展望が見えてきた段階である。今後は、反応点となるハロゲンの検討により全体の収率の向上を図る計画でいる。本研究の開始以降、共役系に表裏のないメビウス型の 共役系空間として、ヘリセン構造を持った 共役系空間に注目が集まっている。さらに、リングサイズの効果の検討など多様な側面からの検討が進行すれば、より構造との相関を明らかにすることができるかと期待している。

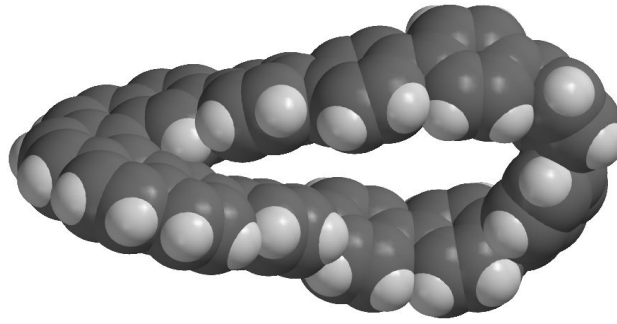
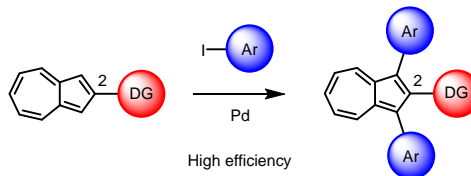


図2. ヘリセンの曲面構造を利用したフープ状構造 (Möbius カーボンナノフープ)

さらに、これら3つのアプローチとともに、形成されたCNTセグメントや湾曲ナノグラフェン等へ酸化還元活性な電子供与能や電子求引能を持った芳香環などを導入する目的に、多彩な光・電子応答機能を有するアズレン誘導体の導入を可能とする新たな合成反応の開拓を進めた。その結果、ヘテロ芳香環を配向基とする高効率なアズレン環の1,3位選択的パラジウム触媒C-H活性化反応の開発に成功した(図3)。また、多彩な光・電子応答機能を有するアズレン誘導体のビニル基での連結を可能とするアズレン環の高効率な1,3位選択的パラジウム触媒C-Hビニル化反応の開発にも成功した(図3)。さらに、材料科学分野において革新的な光・電子応答機能を有する芳香環連結分子(マテリアル)の創成の課題解決に向け、アリールジヨウ化物との反応およびジビニルベンゼンとの反応により、アズレン環と他の共役系が交互に組み合わさった種々のオリゴマー状分子の合成から、ポリマー状分子の合成へと研究を発展することができた(図4)。

C-H Activation Arylation



C-H Activation Vinylation

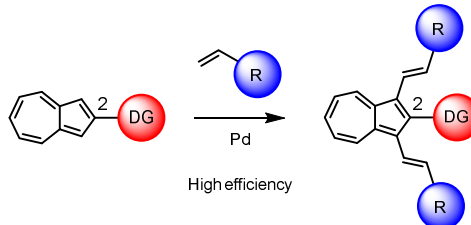


図3. 配向基を用いたアズレン環の1,3位選択的パラジウム触媒C-Hアリール化反応とビニル化反応

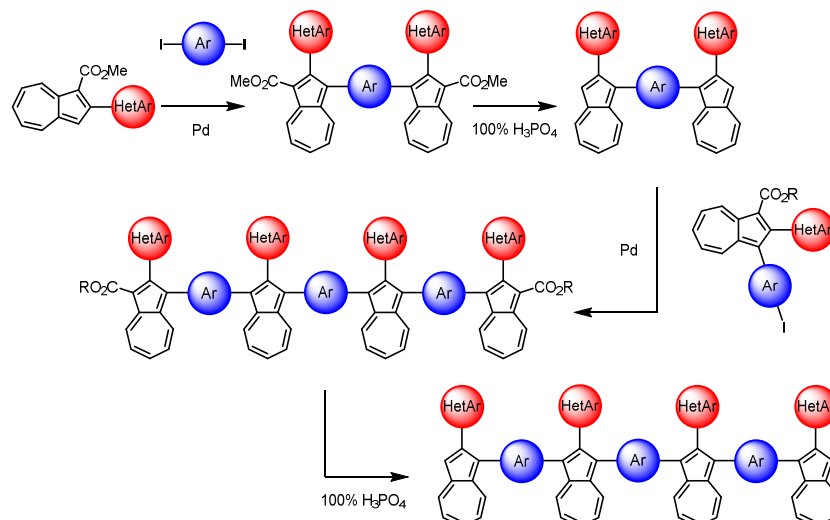


図4. ヘテロ芳香環を配向基としたアズレン環のC-H活性化反応を活用したオリゴマー状分子の合成への展開

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤雄大・伊丹脩人・長澤拓也・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 ヘテロ芳香環を配向基としたアズレン環の1,3位選択的Pd触媒C-Hビニル化反応
3. 学会等名 第32回万有仙台シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤雄大・伊丹脩人・長澤拓也・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Pd-catalyzed Selective C-H Activation Vinylation of Azulenes at the 1,3-Positions by Utilizing Heteroaromatics as a Directing Group
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊丹脩人・伊藤雄大・長澤拓哉・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Construction of a Multi-electron Redox System Based on the Development of Pd-Catalyzed C-H Activation Reaction of Azulenes
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長澤拓也・小笠原由紘・庄子 卓・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Pd-catalyzed Selective C-H Arylation of Azulenes at the 1,3-Positions by Utilizing Heteroaromatic Substituent as a Directing group
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長澤拓也・小笠原由紘・庄子 卓・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 ヘテロ芳香環を配向基としたアズレン環の1,3位選択的Pd触媒C-Hアリール化反応
3. 学会等名 第31回万有仙台シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長澤拓也・小笠原由紘・庄子 卓・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 ヘテロ芳香環を配向基としたアズレン環の1,3位選択的Pd触媒C-Hアリール化反応
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 長澤拓也・小笠原由紘・谷津友章・庄子 卓・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Palladium-catalyzed Selective Arylation of Azulenes at the 1,3-Positions Based on the C-H Activation by Utilizing 2-Pyridyl Substituent as a Directing Group
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原由紘・長澤拓也・谷津友章・庄子 卓・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Effect on the 2-Heteroaryl Substituents as a Directing Group for the Palladium-catalyzed C-H Activation Arylation of Azulenes at the 1,3-Positions
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤雄大・伊丹脩人・萩尾周平・関口龍太・川上 淳・伊東俊司
2. 発表標題 Pd-catalyzed Selective C-H Activation Vinylation of Azulenes at the 1,3-Positions by Utilizing Heteroaromatics as a Directing Group
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊東俊司
2. 発表標題 Construction of Multi-electron Redox Systems Based on the Pd-Catalyzed C-H Activation Reaction of Azulenes
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2022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