

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22112

研究課題名(和文)n型半導体特性を有する非平面グラフェンのボトムアップ合成

研究課題名(英文)Bottom-up Synthesis of n-Type Semiconductive Non-planar Nanographenes

研究代表者

荒谷 直樹(Aratani, Naoki)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：60372562

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文): 研究代表者はこれまで多環芳香族炭化水素(PAH)に対する置換基導入による機能化に取り組んでいる。曲面共役系であるコラニユレンの拡張によって、当初の狙い通りフラーレン展開図としての曲面共役系の創出を達成した。具体的には、コラニユレンから炭素10個分拡張することで、吸収スペクトルと蛍光量子収率を劇的に制御することに成功し、更に炭素20個分の拡張では、単体では見られない電荷移動型の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを見出した。とくに後者はこれまでの曲面化合物では見落とされてきた特性であり、今後の分子設計に大きなインパクトを与える発見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

良く電流を流す有機物は溶けにくい、という化学の常識に挑戦し、研究期間全体を通して、非常にシンプルな炭素シート状化合物の分子設計から様々な特性を引き出すことができた。本研究では、炭素シートを曲げることで溶解性が向上することに着目し、効果的に5員環を導入することで曲面と電子受容性を同時に獲得する戦略に基づき、ボウル型分子であるコラニユレンの縮環多量体の合成により、新規有機n型半導体化合物群の開発に成功した。

研究成果の概要(英文): We have been working on the functionalization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by introducing substituents. In this research project, we have achieved the creation of curved π -conjugated systems as fullerene expansion diagrams by π -extension of the curved π -conjugated system, corannulene, as originally intended. Specifically, we succeeded in controlling the absorption spectrum and the fluorescence quantum yield by expanding 10 carbons from corannulene, and by expanding 20 carbons from corannulene. We found charge-transfer type absorption and fluorescence spectra, which are not seen in the case of corannulene alone. In particular, the latter is a property that has been overlooked in conventional π -conjugated compounds, and is a discovery that will have a major impact on future molecular design.

研究分野：有機合成

キーワード：有機化学 複合材料 アセン 有機半導体 ナノグラフェン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環が2次元状に縮合した芳香族化合物は、一般に多環芳香族炭化水素(PAH)と呼ばれ、広い共役平面と小さな HOMO-LUMO ギャップを有し、有機半導体材料として盛んに研究されている。提案者はこれまで分子性グラフェンの合成研究してきた。近年 PAH 分野では、分子配線への応用を目指しグラフェンナノリボン(GNR)の研究が盛んであるが、当初のカーボンナノチューブを切り開いて得る方法では欠陥が多く、最近急速に表面合成によるボトムアップ方法が採用されている。

有機分子デバイスの n 型半導体材料の代表であるフラレンは優れたレドックス特性を有するが、球状分子であり難溶性かつ分子間のコンタクトも点接触になるため電子輸送材料として利用するために工夫が必要である。フラレンを切り開いた構造が入手できれば、溶解性と分子間の重なりの問題が同時に解決すると着想し、類似構造をボトムアップ法で合成するルートを考案した。

2. 研究の目的

本研究課題では、「n 型半導体特性を有するシート型炭化水素」の開発を目指し、構造の明確な、分子として取り扱うことのできる新しいナノカーボンシートの科学を探究する。有機薄膜太陽電池などに用いられる有機半導体化合物のうち、p 型半導体特性を有する有機化合物の豊富な研究例と比較して、これまでに開発されている n 型半導体特性を有する実用的な有機化合物は長年フラレンに限られてきた。球状分子のフラレンは分子間の接触面積が小さく分子間相互作用が極端に限られ、またほとんどの溶媒に対して難溶性である。溶解性確保のための置換基を導入することも多くその場合分子間反発が大きくなるため相互作用が小さくなるジレンマがある。本研究ではこれらの課題解決に向け、通常は相反する易溶性と同時に分子間接触が最大になる分子設計を提案する。具体的には炭素シートを“曲げる”ことにより溶解性を向上させ、また置換基を導入しないことで固体中での良好な積層を妨げ無いようにする。新しい立体的共役系をもち n 型半導体性能を有する PAH の合成戦略および合成ルートを確立し、その物性を厳密に原子レベルで構造解析・評価する。単一平面性を維持することで、単結晶でなくとも溶液中や薄膜でも常にスタックした積層構造の達成が期待でき、これが達成されれば柔軟・軽量な有機デバイスへの応用の範囲は飛躍的に広がる。

3. 研究の方法

ベンゼン環から平面型ナノグラフェンをボトムアップ的に合成することが盛んに研究されている。一方で、ヘテロ元素を導入するなどで曲面をもたせたグラフェン型分子は特異な物性を得られることが徐々に明らかにされ、ホットな研究領域になりつつある。本研究では、炭素シートを曲げることで溶解性が向上することに着目する。効果的に5員環を導入することで曲面と電子受容性を同時に獲得する戦略に基づき、ポウル型分子であるコラニユレンの縮環多量体の合成により、新規有機 n 型半導体化合物群を開発する。

具体的には、鈴木-宮浦クロスカップリングとそれに続く酸化的縮環反応を利用してこれを繰り返すことにより、炭素原子 20 個からなる曲面をもつコラニユレン同士を縮環してポウル構造を複数有する分子性グラフェンを合成する。

フラレン C60 は、1 分子で 6 個の電子を受け取ることができ、コラニユレンも 4 個まで受け取ることが知られている。コラニユレンをベースとした本目的分子は効果的に LUMO が下がり、また分子間の重なりも大きいことが期待できる。置換基の導入方法が限られる C60 と異なり修飾が容易であることから、デザイン性が高く原子レベルで構造の明確な分子性グラファイトを用いて、優れた酸化還元特性や n 型半導体特性に基づく電子材料の開発を目指す。

4. 研究成果

本研究期間中に、以下の成果を得た。難溶性オリゴリレンの直接ホウ素化およびそのカップリング反応による誘導体化、フラレン C70 に対する二重付加反応による分子構造のキラル化およびキロプティカル特性化、を通じて、平面状および球状電子系への置換基導入による機能化を達成した。いずれも母骨格は代表的な難溶性 PAH であるが、今後の大発展への足掛かりとなる成果である。特に、その難溶性からこれまで基質として扱われることのなかったテリレン、クアテリレンを溶けないまま直接ホウ素化することで可溶化・官能基化することは今までにない、独創的なアイデアである。三つ以上のナフタレンユニットをもつオリゴリレンは、その初合成から 50 年以上経つにもかかわらず、合成の困難性および極端に低い溶解度のために、これまでほとんど研究されていない。難溶性テリレンおよびクアテリレンに対して直接置換基を導入する反応は現在までに例が無く、すなわち後修飾による誘導体化は未報告であった。そこで本研究では、反応の位置選択性、溶解性、応用性を鑑みて、Ir 触媒による直接ホウ素化反応を用い、難溶性テリレンおよびクアテリレンの可溶性誘導体化に挑戦し、高選択・高収率で四置換体を得

た。さらに、テトラホウ素化テリレンとメシチレンとの Suzuki-Miyaura クロス カップリング反応に成功し、ホウ素化オリゴリレンの合成中間体としての有用性を実証した。この結果は、種々の機能性オリゴリレン誘導体への非常に有望な経路を提供する。次に、曲面 共役系であるコラニュレンの置換基導入によって 共役系を拡張し、当初の狙い通りフラレン展開図としての曲面 共役系の創出を達成した。具体的には、コラニュレンから炭素 10 個分拡張することで、吸収スペクトルと蛍光量子収率を劇的に制御することに成功し、更に 炭素 20 個分の拡張では、単体では見られない電荷移動型の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを見出した。とくに はこれまでの 曲面化合物では見落とされてきた特性であり、今後の分子設計に大きなインパクトを与える発見である。研究期間全体を通して、非常にシンプルな炭素シート状化合物の分子設計から様々な特性を引き出すことができ、当初の目標を達成するのみならず、更にすすんだ予想外の成果が得られた。現在新規化合物 5 つの単結晶構造と合わせて論文執筆中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Xue Songlin, Kuzuhara Daiki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 21
2. 論文標題 Synthesis of a Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt and Its Ability To Bind Fullerene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2069 ~ 2072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b00329	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 Kurosaki Ryo, Hayashi Hironobu, Suzuki Mitsuharu, Jiang Julong, Hatanaka Miho, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 10
2. 論文標題 A remarkably strained cyclopyrenylene trimer that undergoes metal-free direct oxygen insertion into the biaryl C-C σ -bond	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6785 ~ 6790
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC01777A	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 Xue Songlin, Kuzuhara Daiki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 58
2. 論文標題 Control of Aromaticity and cis / trans Isomeric Structure of Non Planar Hexaphyrin(2.1.2.1.2.1) and Metal Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12524 ~ 12528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201906946	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 Kuzuhara Daiki, Nakaoka Haruka, Matsuo Kyohei, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 23
2. 論文標題 2,7,12,17-Tetra(2,5-thienylene)-substituted porphycenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 898 ~ 907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500743	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 Kurosaki Ryo, Suzuki Mitsuharu, Hayashi Hironobu, Fujiki Michiya, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 55
2. 論文標題 Torsional chirality generation based on cyclic oligomers constructed from an odd number of pyrenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9618 ~ 9621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC03123E	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 Kuzuhara Daiki, Furukawa Wataru, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 24
2. 論文標題 Cyclic butadiyne-linked porphyrin(2.1.2.1) oligomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 489 ~ 497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619501931	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 Kano Haruka, Uehara Keiji, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 16
2. 論文標題 Direct borylation of terylene and quaterylene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 621 ~ 627
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.16.58	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 Kurosaki Ryo, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 49
2. 論文標題 A Directly-linked Cyclic Pyrene Tetramer as a Back-to-back Receptor for Two Fullerenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 892 ~ 895
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200233	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 -

1. 著者名 Yamada Hiroko, Aratani Naoki, Mei Peifeng, Kurosaki Ryo, Matsumoto Akinobu	4. 巻 53
2. 論文標題 One-Pot Synthesis of a Cyclic Pyrene Octamer from Two Bifunctionalized Pyrene Monomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 344 ~ 347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0040-1705950	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 Zhu Juanjuan, Hayashi Hironobu, Chen Meng, Xiao Chengyi, Matsuo Kyohei, Aratani Naoki, Zhang Lei, Yamada Hiroko	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Evaluation of Charge Transport Property of Ethynylene Bridged Anthracene Oligomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2100024 ~ 2100024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202100024	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 該当する

1. 著者名 Matsuo Kyohei, Toda Natsuki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 23
2. 論文標題 Synthesis and Properties of the Doubly Oxonium-Embedded Picenes as Electron-Deficient Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3986 ~ 3990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01188	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 Kano Haruka, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Kato Kosaku, Yamakata Akira, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 -
2. 論文標題 Buckyball as an Electron Donor in a Dyad of C60 and Xanthene Dye	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202100276	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12件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 黒崎湊・畑中美穂・荒谷直樹・山田容子
2. 発表標題 高歪み[3]シクロ-1,8-ピレニレンの合成と炭素-炭素結合開裂反応
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒谷直樹
2. 発表標題 ユニークな構造をもつ 拡張ピレンの合成と物性
3. 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加納春華・荒谷直樹・山田容子
2. 発表標題 ユニークな構造をもつ 拡張ピレンの合成と物性C70への二重付加反応によるキラルフラレンの創製
3. 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒谷直樹
2. 発表標題 ユニークな構造をもつピレン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒崎 澗・山田 容子・荒谷 直樹
2. 発表標題 2つのナノ空間をもつ環状ピレン多量体による分子認識
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加納春華・藤木道也・山田容子・荒谷直樹
2. 発表標題 C70への二重付加反応によるキラルフラレーンの合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryo Kurosaki, Naoki Aratani, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Structure-based Unique Properties of Cyclo-1,8-pyrenylenes
3. 学会等名 ISNA18
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Peifeng Mei, Naoki Aratani, and Hiroko Yamada
2. 発表標題 Facile Synthesis of Cyclic π -Conjugated Compounds by Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction
3. 学会等名 ISNA18
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加納春華・藤木道也・山田容子・荒谷直樹
2. 発表標題 二重付加反応によるキラルフラレンC70の合成と光物性
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 黒崎 澗・畑中 美穂・山田 容子・荒谷 直樹
2. 発表標題 高歪み環状ピレン3 量体の特異な光物性
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 黒崎 澗、山田 容子、荒谷 直樹
2. 発表標題 5,9-直接結合型環状ピレン多量体の合成
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 森本 裕詞、松尾 恭平、山田 容子、荒谷 直樹
2. 発表標題 拡張フェロセンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科有機光分子科学研究室
https://mswebs.naist.jp/LABS/env_photo_greenmat/index.html

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
---------	---------