

平成 22 年 4 月 27 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20850030

研究課題名（和文） 窒素含有グラフェンシート構造体の開発

研究課題名（英文） Development of nitrogen-containing graphene sheets

研究代表者

高瀬 雅祥（TAKASE MASAYOSHI）

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90516121

研究成果の概要（和文）：ピロール縮環テトラチアフルバレン(TTF)誘導体を基本骨格に用い、このユニットを放射状に 3, 4, 6 個導入した分子の合成に成功した。合成した分子を適当な溶媒から析出させたところ、ファイバー、パーティクル状の超分子集合体を得られ、ヨウ素ドーブ下におけるその電気伝導度は、フィルム状のものとは桁高いことを明らかにした。同様の反応を二官能基化した TTF 誘導体を用いて行ったところ、有機溶媒に不溶性の物質が得られたことから、三次元的なポーラスネットワークが得られた物と思われる。

研究成果の概要（英文）：We have newly designed and synthesized tri-, tetra-, and hexa-substituted pyrrole-fused TTF derivatives. Self-assembly of these molecules gave fiber and particle structures from proper solutions and their electric conductivities under iodine vapor indicated higher than that of the film state by an order of magnitude. Similar reaction with ditopic TTF derivatives gave insoluble materials probably due to the formation of three-dimensional porous networks.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,716,000	396,000	2,112,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,916,000	756,000	3,672,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

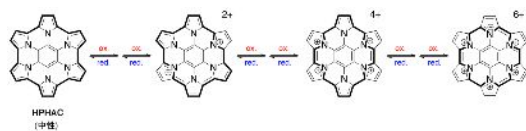
キーワード：グラフェン、含窒素グラフェン、 π 電子共役系、テトラチアフルバレン、超分子集合体

1. 研究開始当初の背景

近年の有機エレクトロニクス発展により、カーボンナノチューブやフラーレンを含めた「グラフェン類」の科学が「シリコン」に変わる次世代材料として、その構造の発見以降、最近再び注目を集めている。これは、

これら化合物が炭素を含む「有機物」でありながらも、通常の有機化合物では示さない物性を示す事が、最近の解析手法の発達により明らかにされつつあるからである。しかしながら、このような構造体を通常の化学反応を用いて構築する方法は全く知られていない。

このような背景のもと研究代表者は、本研究開始前の前職期間において、種々の多核芳香環化合物の合成とその物性評価に関する研究を行ってきた。その多くは炭素原子だけからなる比較的大きな π 電子共役系化合物を用いたものであったが、その中で、ピロールを基本サブユニットに用いた新規 π システム (Scheme 1、HPHAC: hexapyrrolohexaazacoronene) の創製に成功した。このHPHAC骨格は、結合に関与しない不對電子対を π システム内部にある窒素原子上に有する新規な骨格であり、比較的低い酸化電位を有しながらも、安定で可逆的な酸化還元特性を示すことなどを各種測定により明らかにしている。またその一方で、中性種のみならず、ジカチオン種の単結晶構造解析にも成功しており、酸化状態の変化における芳香族性の変化に関する知見を得ている。



Scheme 1. HPHAC structure and its possible resonances for the oxidized states.

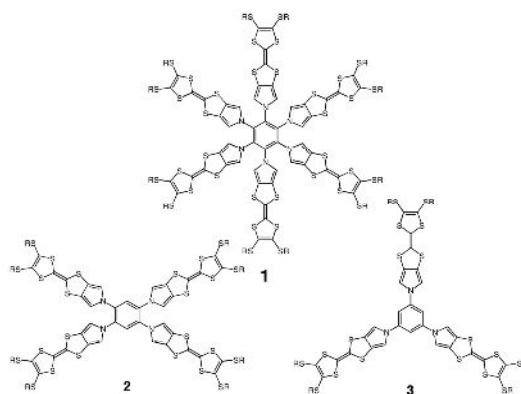
しかしながら、これまでに得られている化合物は、HPHAC骨格の周辺部位にアール基を導入した誘導体のみであり、 π - π スタック等の分子間の重なりを全く有していない物であった。つまり、有機エレクトロニクスへの応用を指向する上で重要な、分子間相互作用に由来した機能発現が可能な誘導体の合成はまだ達成していない状況であった。

2. 研究の目的

このような研究背景を受け本研究課題では、まだ詳細な物性評価が行われていないHPHAC骨格およびその類縁骨格を有する π 共役系化合物の合成と溶液中の物性を解明すること、ならびにこれら分子が形成する超分子集合体の物性評価を行うことを目的とした。その中でも、HPHAC骨格の安定な酸化還元特性に着目し、種々の置換基数の異なる誘導体を合成し、それら化合物から得られる超分子集合体のモルフォロジーと電導性の物性相関の解明を主な研究目的とした。

3. 研究の方法

Scheme 1 に示すような母骨格のHPHACは、有機溶媒への溶解性が非常に低いのみならず、その高いHOMO準位のため、空气中で容易に酸化されることが分かっている。このため、本研究課題においては代表的な有機 π ドナーの一つであるテトラチアフルバレン(TTF)とピロールとを縮環させ、これを基本



Scheme 2. Structures of star-shaped pyrrole-fused TTF derivatives 1-3.

ユニットとして用いることにした。このユニットを用いたシート構造体の構築を検討する前に、ユニットの反応性に関する検討をまず始めに行った。具体的には、ベンゼン環に対し、3, 4, 6個放射状に導入した種々の誘導体1-3の合成を行い (Scheme 2)、特に1に関しては、中央のHPHAC骨格形成が可能かどうかの検討を行うことにした。一連の化合物の酸化還元特性について評価を行った。外周部には鎖長の異なる二種類アルキルチオ基を導入し、これら分子の特異な超分子集合体形成、ならびにその電導性能について評価を行うことにした。

4. 研究成果

ピロール縮環TTFのシート構造体の構築を検討する前に、ベンゼン環に対し、3, 4, 6個放射状に導入した種々の誘導体1-3の合成を行った。合成はピロール縮環TTFを水素化ナトリウムと反応させ、これをフルオロベンゼン類へ芳香族求核置換反応させることで目的とする1-3を25-64%で得た。外周部にはドデシルチオ基とブチルチオ基を導入した。

ベンゾニトリル中、酸化還元特性をサイクリックボルタモメトリー(CV)法を用いて調べたところ、いずれの分子も約-0.1 V(vs. Fc/Fc⁺)に低い可逆的な第一酸化電位を有しており、中央のベンゼン環を介したTTF間の共役がほとんど繋がっていないことが示唆された。そこで、1-3のジクロロメタン溶液中、酸化剤Fe(ClO₄)₃を滴下して吸収スペクトル変化を調べたところ、いずれの分子も中性→カチオンラジカル→ジカチオンへの段階的な変化を示し、カチオンラジカル種が分子内で非局在化しないことが分かった (Figure 1)。

また、カチオンラジカル状態の溶液を低温にし、UV-VIS-NIR, ESR測定を行ったところ、

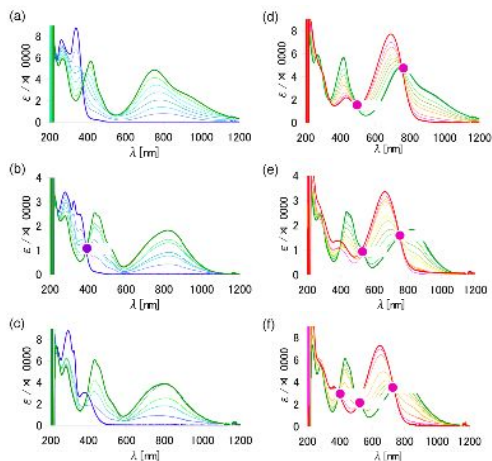


Figure 1. UV-VIS-NIR spectral changes upon incremental addition of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ in $\text{DCM}/\text{CH}_3\text{CN} = 2/1(\text{v}/\text{v})$: (a) $3 \rightarrow 3^{3+}$, (b) $2 \rightarrow 2^{4+}$, (c) $1 \rightarrow 1^{6+}$, (d) $3^{3+} \rightarrow 3^{6+}$, (e) $2^{4+} \rightarrow 2^{8+}$, (f) $1^{6+} \rightarrow 1^{12+}$.

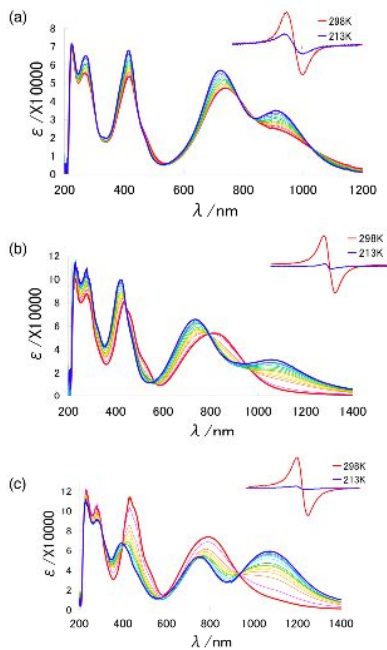


Figure 2. VT UV-VIS-NIR spectra in $\text{DCM}/\text{CH}_3\text{CN} = 2/1(\text{v}/\text{v})$ and ESR spectra (red: 298K → blue: 213K): (a) **3**, (b) **2**, and (c) **1**.

1, 3は室温、**2**は268K 付近において、ラジカル種由来のピークの減少が観測され、 π ダイマー形成が起こっていることが分かった。このことから、 π ダイマー形成能は $1 > 3 > 2$ の順であることを明らかにした (Figure 2)。

一方、富溶媒、貧溶媒の溶媒均一化によって超分子集合体の形成が確認された (Figure 3)。これら集合体にヨウ素をアクセプターとしてドープレ、酸化状態にした後、フィルム状態と事故集合体の電導性能を比較したところ、ファイバーやパーティクル状の形状を有する方がよりよい電導体となることが分かっ

た。XRD 測定の結果から、これらの形状を有する集合体からはラメラ構造に由来するピークが観測されており、フィルム状態と比べた高い電導性は、配向性の向上によるものであると結論づけられた。

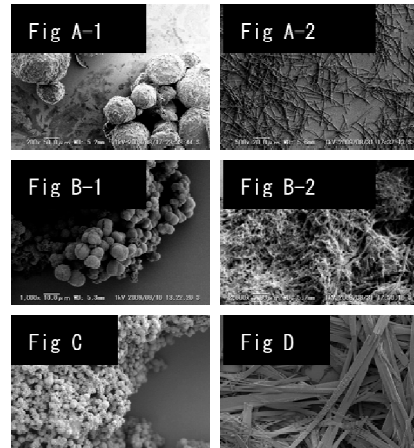
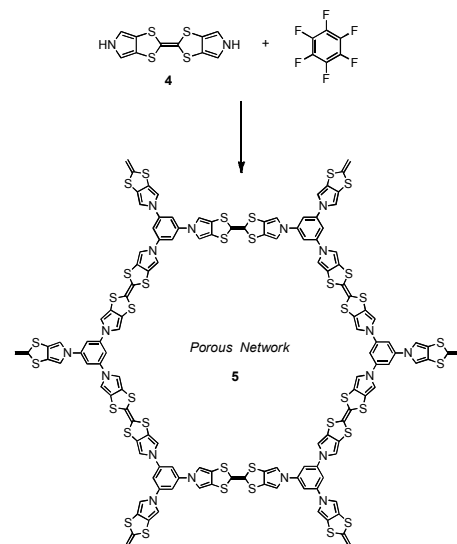


Figure 3. SEM pictures of **1-3**: A-1,2 (**3**), B-1,2 (**2**), and C-1,2 (**1**).

一方、本ユニットを用いたシート状構造体への試みとして、二官能性 TTF 誘導体を用いて同様の反応を行ったところ、あらゆる有機溶媒に不要の析出物が得られた。現在までに得られた構造体の詳細な構造についての明確な知見は得られていないが、三次元状に反応が振興したポーラスネットワークが得られた物であると考えられる。今後、引き続き構造の解析を行っていく予定である。



Scheme 3. Porous network **5** from ditopic TTF derivative **4**.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) Y. Honna, E. Isomura, H. Enozawa, M. Hasegawa, M. Takase, T. Nishinaga, M. Iyoda,
Synthesis of bitetrathiafulvalenes with FeCl₃-mediated homo-coupling of tetrathiafulvalenylmagnesium bromide and formation of nanostructures from bitetrathiafulvalenes having long alkylthio chains,
Tetrahedron Letters **2010**, *51*, 679-682. (査読有り)
- (2) M. Iyoda, T. Nishinaga, M. Takase,
Supramolecular Structures and Nanoassemblies of Oligothiophenes and Tetrathiafulvalenes (review),
Topics of Heterocyclic Chemistry **2009**, *18*, 103-118. (査読有り)

[学会発表] (計 14 件)

- (1) 吉田尚史・高瀬雅祥・西長亨・伊与田正彦
放射状ピロール縮環テトラチアフルバレン誘導体の合成と物性評価
日本化学会第 90 春季年会, 2010.3.26-29, 東大阪
- (2) 長谷山かほり・成田智幸・高瀬雅祥・西長亨・伊与田正彦
分子内 Bergmann 環化反応を用いる新規アセン骨格の構築
日本化学会第 90 春季年会, 2010.3.26-29, 東大阪
- (3) 赦徳力根・成田智幸・高瀬雅祥・西長亨・伊与田正彦
金基板への多点連結を形成させる十字型 π システムの合成
日本化学会第 90 春季年会, 2010.3.26-29, 東大阪
- (4) 藤尾隆史・高瀬雅祥・西長亨・伊与田正彦
星形ドナー・アクセプター π システムの構築
日本化学会第 90 春季年会, 2010.3.26-29, 東大阪
- (5) 吉田尚史・高瀬雅祥・西長亨・伊与田正彦
星型ピロール縮環テトラチアフルバレン誘導体の自己集合能とその導電性能
第 36 回有機典型元素化学討論会, 2009.12.10-12, 鳥取

(6) 高瀬雅祥

ナノグラフェンの合成と機能化
第 3 回有機 π 電子系シンポジウム (依頼講演), 2009.12.4-5, 別府

- (7) 吉田尚史・高瀬雅祥・西長亨・伊与田正彦
ピロール縮環テトラチアフルバレンを放射状に配置した分子の合成と性質
第 20 回基礎有機化学討論会, 2009.9.28-30, 群馬
- (8) 吉田尚史・高瀬雅祥・西長亨・伊与田正彦
星型ピロール縮環テトラチアフルバレン誘導体の合成と性質
日本化学会第 89 春季年会, 2009.3.27-30, 千葉
他、6 件。

[図書] (計 1 件)

- (1) M. Takase, M. Iyoda,
“Fully Conjugated Nano-Sized Macrocycles: Syntheses and Versatile Properties” in
Conjugated Polymer Synthesis – Methods and Reactions, Wiley-VCH, **2010**, 印刷中

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
高瀬 雅祥 (MASAYOSHI TAKASE)
首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 90516121
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし