

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288038

研究課題名(和文) 明確な構造をもつ分子性グラフェンを用いたモデル研究

研究課題名(英文) Synthesis and Photophysical Properties of Discrete Molecular Graphenes

研究代表者

荒谷 直樹 (Aratani, Naoki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：60372562

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼン環3つ分拡張したヘキサペリヘキサベンゾコロネン(NBC)の合成に、多置換ピレンからわずか2ステップで合成を達成した。また、ジチアノナセン前駆体の合成に成功し、2電子酸化によって共役系をつなげ芳香族性の発現することに挑戦した。実際にはテトラセンから優先的に酸化されアセンのジカチオンになった。ナフタレン置換ピレンを合成し、強力な酸化条件による縮環反応により、これまで全く合成例のないペリペンタセンをテトラベンゾ体として初めて単離することに成功した。

研究成果の概要(英文)：On the basis of transition-metal catalyzed coupling reaction, we have prepared a tetrabenzoperipentacene and a fused pyrene trimer. These structures are considered as nano-graphene models. Oxidative ring closure reaction of a tetranaphthylpyrene derivative allowed synthesis of the all-56-carbon conjugative tetrabenzoperipentacene. From the X-ray structure, it is revealed that three molecules make a triple-layered cluster via π -stacking manner in which each layer rotates by 120° , considered as a petit π -graphite.

研究分野：有機合成化学

キーワード：アセン 有機半導体 結晶

1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環が直鎖状に縮合した芳香族化合物は、一般にオリゴアセンと呼ばれる。オリゴアセンは小さな HOMO-LUMO ギャップを有し、通常高い発光特性を示すことから有機半導体の材料や有機色素として非常に注目を集めている。例えばペンタセンは有機 EL や有機電界効果トランジスタ(OFET)などに利用されることが世界中で注目され、その研究が進められている。オリゴアセンの一つの特徴として、その環の数が増加するにしたがって、すなわち次元方向に 共役平面が広がることにより、その吸収・蛍光が大きく長波長シフトすることが挙げられる。アンソニーらは、ベンゼン環にエチニル基を導入して安定化した、環が9つ縮合したノナセンを合成している(Anthony, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011)。しかしながら驚くべきことに、オリゴアセンはこのようにシンプルな有機化合物であるにもかかわらず、ヘキサセン以上の報告はほとんど無く、ノナセンについては構造が確定している報告は上述の例があるのみである。この理由として、大きな平面 共役系が - スタックすることで溶媒への溶解性が著しく低くなる点、また小さな HOMO-LUMO ギャップをもつことから光・酸素や熱に対して不安定となる点が考えられる。当然、より大きなオリゴアセンの合成が世界中で試みられているが、まだ合成が完了したという報告はなく、非常にチャレンジングな研究課題である。

一方、ベンゼン環が2次元シート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)と呼ばれる。PAH も広い 共役平面と小さな HOMO-LUMO ギャップを有することから、おもに有機半導体材料として非常に注目を集めている。ドイツの Müllen らは、一連の拡張型コロネンを合成し、その会合挙動や基板上のパターンニングについて研究している。(K. Müllen, et al. *Chem. Rev.*, 2007)。しかしながら、結局のところ、トランジスタ特性を測定することはあっても、グラフェンモデルとしてグラフェンの真の性質に迫る研究は展開されていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、「斬新な機能性 共役系の構築」を目指し、真のグラフェンモデルの研究として、「グラフェン性」を示す分子の科学を直球で探究する。

溶解性と安定性を意識しながら「構造が明確である」ことにこだわり、分子として扱うことができるグラフェンを手に入れるために、平面 共役系を徐々に大きくしていく。その吸収スペクトルは可視域全域から近赤外領域まで吸収すると予想している。堅牢な新しい骨格をもつ多環芳香族化合物を基軸とした平面状化合物の合成研究を展開し、機能評価する。

グラフェンは酸化によってグラフェンオ

キサイド(GO)を与え、これも触媒作用などで活発に研究されているが、実のところバルクのグラフェンではどの位置が酸素化されているか、未だにはっきりしていない。本研究で得られる分子性グラフェンによってどこがどのように酸素化されているかを明確に示す。また、分子性グラフェンと金属との反応で、金属(イオン)サンドイッチ錯体の合成に挑戦する。これにより、例えばカリウムグラファイトのモデル研究となる。

3. 研究の方法

縮合芳香環の単純な伸長は化学的な安定性を失わせるため、長波長に吸収をもつ化合物を合成・単離するためには注意が必要である。具体的には酸化に対して不安定にならないように、HOMO のエネルギー準位(あるいは第一酸化電位)に注目する。

ベンゼン環が6個八ニカム状に縮合した基本骨格であるコロネンは、側鎖の置換基の工夫によって液晶性を示し、有機 EL や FET などに利用され、その研究が進められている。拡張した PAH はさらに高性能の電子物性が期待される。また、堅牢な骨格を有していることから、蛍光を発する可能性がある。さらに、バルクのグラファイトのもつ特徴は、その大きな表面積によってガスや不純物を効率よく吸着したり、センサーとして働いたりすることである。拡張コロネン単結晶の表面積とガス吸着能を調査する。目的の化合物以外が生成したときにもそれに注目し、反応の新たな可能性について柔軟に対応する。これらの合成・精製手段を効率よく活用し、可能な限りすべての化合物について X 線構造解析によって構造を明確にする。

金属を挟まずに架橋によって拡張コロネンの対面型 2 量体を得た場合、 - 相互作用の解明やエキサイマーの化学など純粋科学的な側面にとどまらず、FET や非線形光学効果を利用した光通信デバイスなど応用面でも非常に重要な研究課題となる。シクロファンの合成化学的研究は国内外の研究者によって力強く進められ、最近では不斉配位子や非線形光学材料への応用もなされている。特に[2.2]及び[3.3]パラシクロファンの場合、ベンゼン環同士の空間を介した電子的相互作用が強く、物性に大きく影響する。意外なことにピレン・ペリレン・コロネン・ポルフィリンなどのシクロファンについてはほとんど報告がないか、全くない。当然、その光物性についてもほとんど未知である。

さらに、化学的安定性を十分に有するこれらの拡張コロネンは太陽光に含まれるスペクトルのうち、これまで利用できなかった低いエネルギーを獲得することができるため、可視光吸収を利用して、高効率な光捕集・励起子伝達・エネルギー移動が可能な人工光合成アンテナ系を創製し、化学エネルギーへの変換系との有機的な結合法も探索する。

4. 研究成果

ベンゼン環3つ分拡張したヘキサペリヘキサベンゾコロネン(NBC)の合成に、多置換ピレンからわずか2ステップで合成を達成した。ここで、鍵となるのは化合物の溶解性・反応性である。特に溶解性は化合物の同定にも影響するので非常に重要である。メトキシ基の場合は各種溶媒に対して難溶性であり、C3 および C6 置換基の場合は易溶性となった。

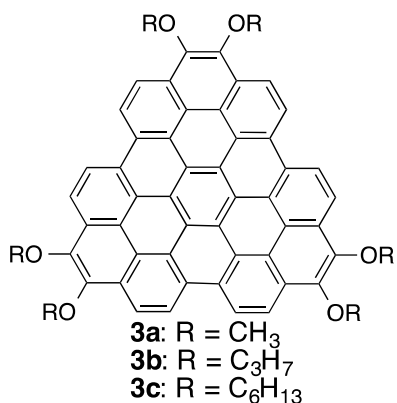


図1 拡張ヘキサベンゾコロネン

例えば、グラフェンは可視光全域を吸収するために黒色を示す。NBC はオレンジ色を示す化合物であり、「グラフェン性」を示すにはまだ炭素数が足りないことを表している。

近年グラフェンへのドーピングモデルとしてホウ素や窒素をアセンやPAHに導入する試みが盛んに研究されている。しかしながら、含硫黄アセンはこれまでにアントラセンしかなく、しかも十分には研究されていない。その他の PAH に至っては全く研究例がない。原理的に4個の炭素を2個の硫黄で置き換えると電荷が発生する。大きな共役系で電荷を分散することにより、吸収スペクトルの長波長シフトがおこり、また、電子スピンは理論上、開殻系(いわゆるシングレットピラジカル)となることが予見されている。申請者は図2に示すジチアノナセン前駆体の合成に成功し、2電子酸化によって共役系をつなげ芳香族性の発現することに挑戦した。

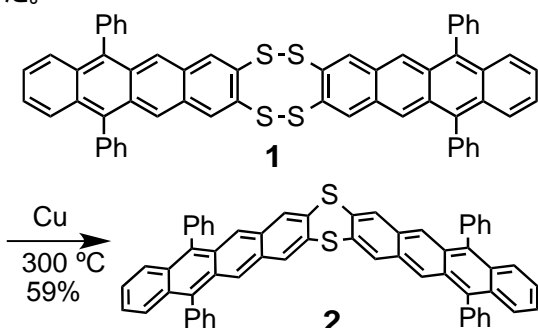


図2 テトラチアビステトラセン1からジチアノナセン2の合成スキーム

今回挑戦する PAH の合理的な合成ルートと上述の研究から、これまで全く研究例のない含硫黄 PAH の合成に挑戦した(図3)。

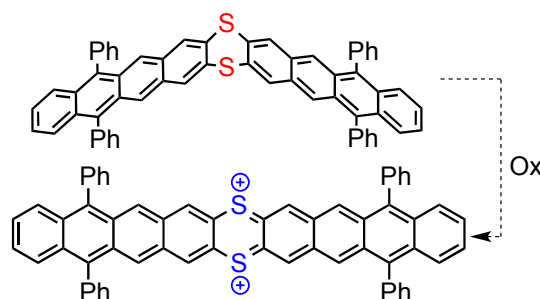


図3 ジチア PAH の合成スキーム

この場合は共役平面がジカチオンとなるため、様々な物性変化が予想されたが、実際にはテトラセンから優先的に酸化されアセンのジカチオンになった。

ナフタレン置換ピレンを合成し、強力な酸化条件による縮環反応により、これまで全く合成例のないペリペンタセンをテトラベンゾ体として初めて単離することに成功した。単結晶の作成にも成功し、小さい骨格ながら既に「ナノグラファイト」様の重なり方を示していることを明らかにした(図4)。溶液の蛍光発光(φ=37%)、異様に小さいストークスシフト(-10 cm⁻¹)などの特長があるが、電気化学測定において5電子の可逆な酸化波を観測できたことは特筆に値する。

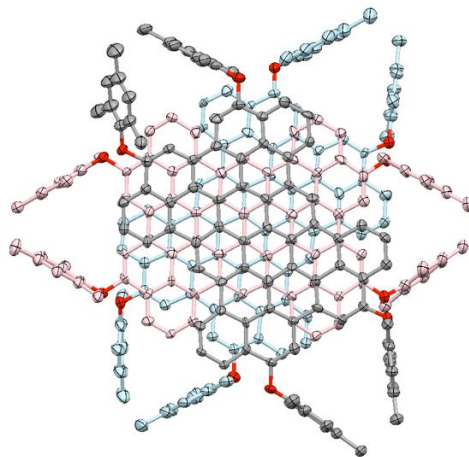


図4 テトラベンゾペリペンタセンの結晶構造

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20件)

1. Rearrangement of an aniline linked perylene bisimide under acidic conditions and visible to near-infrared emission from intramolecular charge-transfer state of its fused derivatives

- M. Kojima, A. Tamoto, N. Aratani, H. Yamada
Chem. Commun., 2017, 53, 5698-5701.
DOI: 10.1039/C7CC01520H
2. Studies on Pyrene and Perylene Derivatives upon Oxidation and Application to a Higher Analogue
A. Matsumoto, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada
Bull. Chem. Soc. Jpn. 2017, 90, 667-677.
doi.org/10.1246/bcsj.20160337
3. Semiconducting Self-assembled Nanofibers Prepared from Photostable Octafluorinated Bisanthene Derivatives
H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada
Chem. Eur. J., 2017, 23, 7000-7008. DOI: 10.1002/chem.201700080
4. Rylene Ribbons with Unusual Diradical Character
W. Zeng, H. Phan, T. S. Heng, T. Y. Gopalakrishna, N. Aratani, Z. Zeng, H. Yamada, J. Ding, J. Wu
Chem, 2017, 2, 81-92.
doi.org/10.1016/j.chempr.2016.12.001
5. Aromaticity Relocation in Perylene Derivatives upon Two-electron Oxidation to Form Anthracene and Phenanthrene
A. Matsumoto, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada
Chem. Eur. J., 2016, 22, 14462-14466. DOI: 10.1002/chem.201602188
6. Benzo[4,5]cyclohepta[1,2-b]fluorene: an isomeric motif for pentacene containing linearly fused five-, six- and seven-membered rings
X. Yang, X. Shi, N. Aratani, T. P. Gonçalves, K.-W. Huang, H. Yamada, C. Chi, Q. Miao
Chem. Sci., 2016, 7, 6176-6181.
DOI: 10.1039/c6sc01795a
7. Synthesis and Metalation of Doubly *o*-Phenylene-Bridged Cyclic Bis(dipyrin)s with Highly Bent Skeleton of Dibenzoporphyrin(2.1.2.1)
D. Kuzuhara, W. Furukawa, A. Kitashiro, N. Aratani, H. Yamada
Chem. Eur. J., 2016, 22, 10671-10678. DOI: 10.1002/chem.201601083
8. Bisanthra-thianthrene: synthesis, structure and oxidation properties
M. Yamashita, H. Hayashi, M. Suzuki, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada
RSC Adv., 2016, 6, 70700-70703.
DOI: 10.1039/c6ra13036d
9. Switching charge-transfer characteristics from p-type to n-type through molecular "doping" (cocrystallization)
J. Zhang, P. Gu, G. Long, R. Ganguly, Y. Li, N. Aratani, H. Yamada, Q. Zhang
Chem. Sci., 2016, 7, 3851-3856.
DOI: 10.1039/c5sc04954g
10. A laterally -expanded fluorone dye as an efficient near infrared fluorophore
K. Sezukuri, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada
Chem. Commun., 2016, 52, 4872-4875.
DOI: 10.1039/c6cc00237d
11. A Diradical Approach towards BODIPY-Based Dyes with Intense Near-Infrared Absorption around = 1100 nm
Y. Ni, S. Lee, M. Son, N. Aratani, M. Ishida, A. Samanta, H. Yamada, Y.-T. Chang, H. Furuta, D. Kim, J. Wu
Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 2815-2819.
DOI: 10.1002/anie.201511151
12. Z-Shaped Pentaleno-Acene Dimers with High Stability and Small Band Gap
G. Dai, J. Chang, J. Luo, S. Dong, N. Aratani, B. Zheng, K.-W. Huang, H. Yamada, C. Chi
Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 2693-2696.
DOI: 10.1002/anie.201508919
13. Toward Tetraradicaloid: The Effect of Fusion Mode on Radical Character and Chemical Reactivity
P. Hu, S. Lee, T. S. Heng, N. Aratani, T. P. Gonçalves, Q. Qi, X. Shi, H. Yamada, K.-W. Huang, J. Ding, D. Kim, J. Wu
J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 1065-1077.
DOI: 10.1021/jacs.5b12532
14. Fusing N-heteroacene analogues into one "kinked" molecule with slipped two-dimensional ladder-like packing
J. Zhang, C. Wang, G. Long, N. Aratani, H. Yamada, Q. Zhang
Chem. Sci., 2016, 7, 1309-1313.
DOI: 10.1039/c5sc03604f
15. Tetrabenzoperipentacene: Stable Five-Electron Donating Ability and a Discrete Triple-Layered -Graphite Form in the Solid State
A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada
Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 8175-8178.
DOI: 10.1002/anie.201502466
16. An electron-deficient tetrathiafulvalene-conjugated bistetracene
M. Yamashita, N. Aratani, H. Yamada
Tetrahedron Lett., 2015, 54, 3804-3808.
doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.04.080
17. Synthesis, Structure, and Air-

stable N-type Field-Effect Transistor Behaviors of Functionalized Octaazanonacene-8,19-dione

C. Wang, J. Zhang, G. Long, N. Aratani, H. Yamada, Y. Zhao, Q. Zhang
Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 6292-6296.

DOI: 10.1002/anie.201500972

18. An Optically- and Thermally-Switchable Electronic Structure Based on Anthracene-BODIPY Conjugate

T. Aotake, M. Suzuki, K. Tahara, D. Kuzuhara, N. Aratani, N. Tamai, H. Yamada
Chem. Eur. J., 2015, 21, 4966.

DOI: 10.1002/chem.201406384

19. 9,9'-Anthryl-Anthroxyl Radicals: Strategic Stabilization of Highly Reactive Phenoxy Radicals

T. Aotake, M. Suzuki, N. Aratani, J. Yuasa, D. Kuzuhara, H. Hayashi, H. Nakano, T. Kawai, J. Wu, H. Yamada
Chem. Commun., 2015, 51, 6734.

DOI: 10.1039/c4cc10104a

20. A kinetically protected pyrene: molecular design, bright blue emission in the crystalline state and aromaticity relocation in its dicationic species

A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada
Chem. Commun., 2014, 50, 10956.

DOI: 10.1039/c4cc03645j

〔学会発表〕(計 56 件)

1. Naoki Aratani

From Nanographene to Molecular Graphite
□Development of Pyrene and Perylene-based Large π -Conjugated Systems

9th Singapore International Chemistry Conference, Singapore, December 11-14, 2016

2. 荒谷直樹・村山智寿・松本彬伸・田本彬・山田容子

分子性グラファイトを志向した対面型ペリレン多量体の構築

第 27 回基礎有機化学討論会 広島国際会議場 平成 28 年 9 月 1 - 3 日 (広島県広島市)

3. Naoki Aratani

Exploration of Photophysical Properties of Designed Multi- π -conjugated Systems
8th Asian Photochemistry Conference 2014, Trivandrum, India, November 10-13, 2014

4. 荒谷直樹

光機能性巨大ポルフィリンアレイの創製

第 25 回基礎有機化学討論会 野副記念奨励賞受賞講演 東北大学 平成 26 年 9 月 7-9 日 (宮城県仙台市)

〔図書〕(計 1 件)

1. 荒谷直樹、三共出版、有機化学的アプローチによるアンテナ分子の合成研究 (複合系

の光機能研究会選書 2 『人工光合成：光エネルギーによる物質変換の化学』)、2015, 第 6 章、89-106.

編著者：石谷 治・野崎 浩一・石田 斉

共著者：井上晴夫・民秋 均・南後 守・神谷信夫・川上恵典・宮武智弘・荒谷直樹・酒井健・山内幸正・八木政行・稲垣伸二・前田和彦・森川健志・天尾 豊・工藤昭彦

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：有機化合物及びその利用

発明者：荒谷直樹、山田容子、青竹達也、井内俊文、山本達也

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016-011879

出願年月日：2016/1/25

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒谷直樹 (ARATANI, Naoki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：60372562

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし