

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22185

研究課題名(和文)分極構造をもつアズレン縮環グラフェンナノリボンの合成と物性評価

研究課題名(英文)Synthesis and physical evaluation of polyazulene-doping graphene-nano-ribbons

研究代表者

高須 清誠(Takasu, Kiyosei)

京都大学・薬学研究科・教授

研究者番号：10302168

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)：多環芳香族炭化水素(PAH)は複数の芳香環が縮環した炭化水素である。広い共役系内に非局在化した電子に由来する、可視領域での発光特性や固体状態での電気伝導性といった性質を持つ。本研究では、歪んだ分子を利用するという戦略に基づいたPAHの新規合成法の開発に取り組んだ。特に、ヘテロプロペランに適切な反応条件を設定することにより歪みの解放を含む反応を引き起こし、非交互炭化水素や複素芳香族化合物、スピロ環式PAHに変換できることを示した。また、多段階の化学変換を経ることにより、連続アズレン環構造を有するナノグラフェンの合成を行い、その性質の解明に成果を挙げた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

格子欠陥を高密度にグラフェンやグラフェンナノリボン(GNR)に導入する技術は、それらの機能を劇的に向上もしくは変化させることに直結する。我々が創製したアズレン含有GNRの基礎的性質を調べたかぎり、ベンゼン環のみからなるGNRと様々な点で異なる性質が明らかとなった。我々が開発した「10電子環状反応による新たなアズレン環構築法」は簡便であることから、今後は原料の種類を変えて、幅・長さ・エッジ構造の異なる連結アズレンを格子欠陥とするGNRを合成し機能を明らかにするとともに、医薬利用を含めたナノデバイスへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have unique properties such as luminescence in the visible region and electrical conductivity in the solid state, which are derived from delocalized π -electrons in a broadly conjugated system. In this study, we have developed new synthetic methods for PAHs based on the strategy of utilizing distorted molecules. In particular, we have shown that heteropropanes can be converted into non-alternative hydrocarbons, heteroaromatic compounds, and spirocyclic PAHs by inducing reactions involving the release of strain under appropriate reaction conditions. Through multi-step transformations, nanographene with continuous azulene ring structure was synthesized and its properties were successfully elucidated.

研究分野：有機化学

キーワード：多環芳香族炭化水素 精密有機合成 アズレン 蛍光 ナノグラフェン

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、炭素原子が正六角形に連結したベンゼン環が格子状に並んだ二次元シート構造をもつ物質で、2004年に初めて分離された。グラフェンの物性研究から優れた電子移動性、熱伝導性、透明性、機械的強度、耐熱性が次々と明らかになり、新素材として導電材料やガスセンサーなどへの応用研究が爆発的に広がっている(図1)。トランジスタなどの半導体材料として特に注目されるのは、グラフェンを細く切断した帯状のグラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれる物質です。これは適切なバンドギャップをGNRが有するためである。バンドギャップ値の制御には、GNRの構造中に格子欠陥を含ませることで可能となる。また、GNRの性質はその幅や長さにより異なることが知られているが、エッジ構造の違いでも構造強度や酸化還元反応活性が変わり、特徴ある性質を示すことが示唆されている。

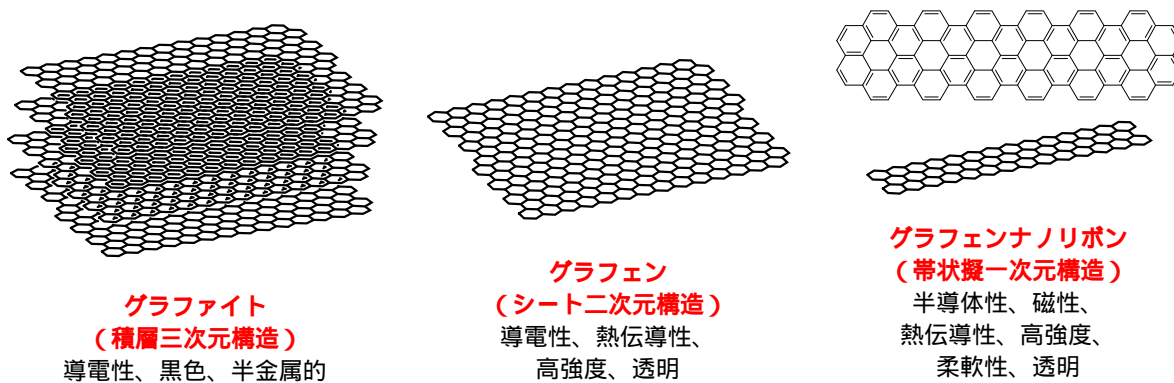


図1 グラファイト、グラフェン、グラフェンナノリボンの構造と性質

正六角形のベンゼン環が二次元シート状に連結した化合物をグラフェンという(発見者らは2010年のノーベル化学賞を受賞)。グラフェンが上下方向に積層した物質をグラファイトと呼び、鉛筆の芯などに含まれる。グラフェンを細長く切り出したものをグラフェンナノリボン(GNR)と呼び、未来材料として期待される。すべての化合物は、ベンゼン環が蜂の巣状(ハニカム状)に連結している。

2. 研究の目的

本研究では、GNRの構造中にベンゼン環と異なる芳香環を部分的に組み入れた新しいGNRを創製することを計画しました。アズレンと呼ばれる非ベンゼノイド芳香環に注目し、これを格子欠陥として高密度に複数個組み込んだGNRを設計した(図2)。これまでアズレンを含んだGNRは理論計算で高機能性を持つことが予見されていたが、その構造を精密に合成する方法が限られており、アズレンを含むGNRの精密合成は困難とされていた。

本研究グループは薬学研究科に所属し、新たな医薬資源としての機能を探索するために、合成困難とされている構造を持つ分子に焦点をあてた有機合成研究をしているが、その研究の途上でフルオランテンと呼ばれる多環芳香族化合物の合成法を発見した¹。薬学ではあまり扱わないものの、その成果を基盤としてGNRという材料化学の世界に挑戦することとし、将来的には、このようなナノ材料が細胞をコーティングするナノ薄膜や生体内発電などに関わる導電性物質として薬学分野で扱う医療材料としても期待できるだろうとも考え、GNRの精密有機合成法の開発を検討することとした。

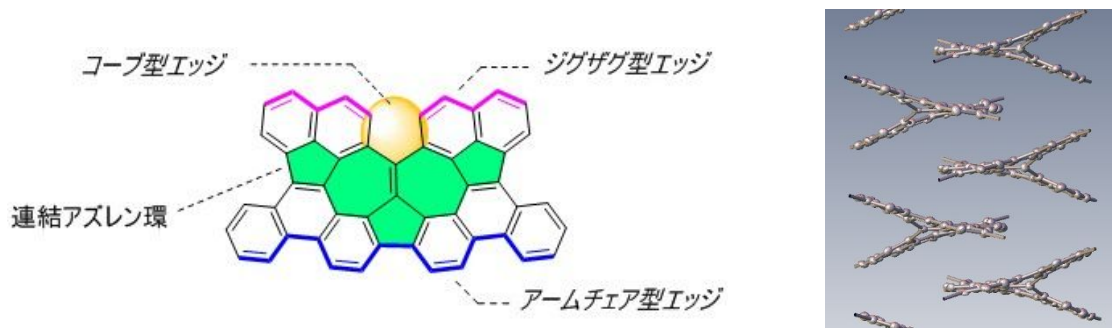


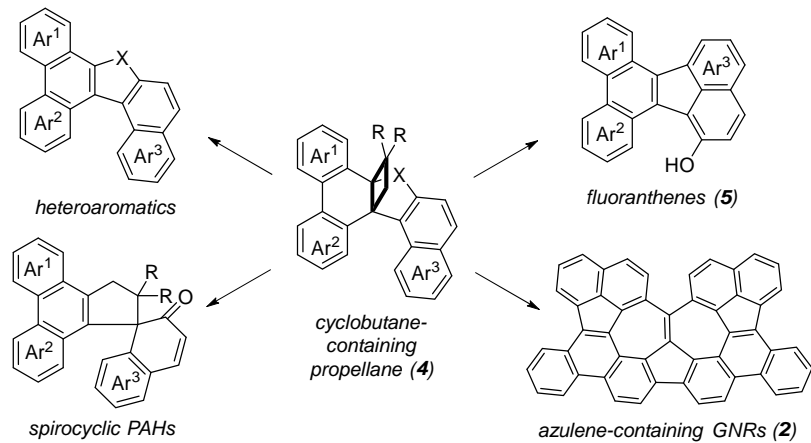
図2 連結アズレン環を有するグラフェンナノリボン

連結したアズレン環をグラフェンナノリボンの中心に配置することで、ひとつの分子内に異なるエッジ構造をもつグラフェンナノリボン (GNR) が創製できた。左図は結晶状態での構造。コブ型エッジに由来するらせんキラリティがある。

3. 研究の方法

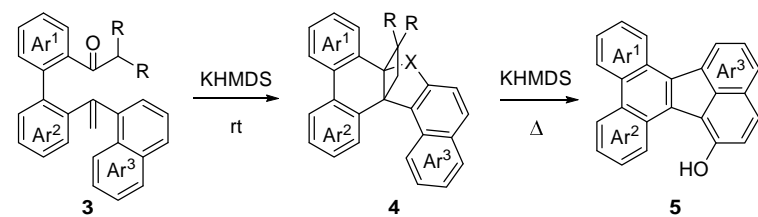
アズレン含有多環芳香族炭化水素の合成は限られ、アズレン環の数や位置の精密制御の研究例も報告されておらず、実験的な物性解明への大きな障害となっている。我々はこれまでに、小員環のひずみ解消を駆動力とする独自合成反応を基盤に種々の多環芳香族炭化水

図3. 分子ひずみを活用した多環芳香族炭化水素類の合成



素 (PAHs) および複素環類縁体の合成法を開発してきた (図3)¹⁻³。このカギとなるのは、カリウムヘキサメチルジラジド (KHMDs) が促進するピアリール化合物 3 から縮環シクロブタン化合物 4 を経

図4. KHMDsによる縮環シクロブタンおよびフルオランテンの合成



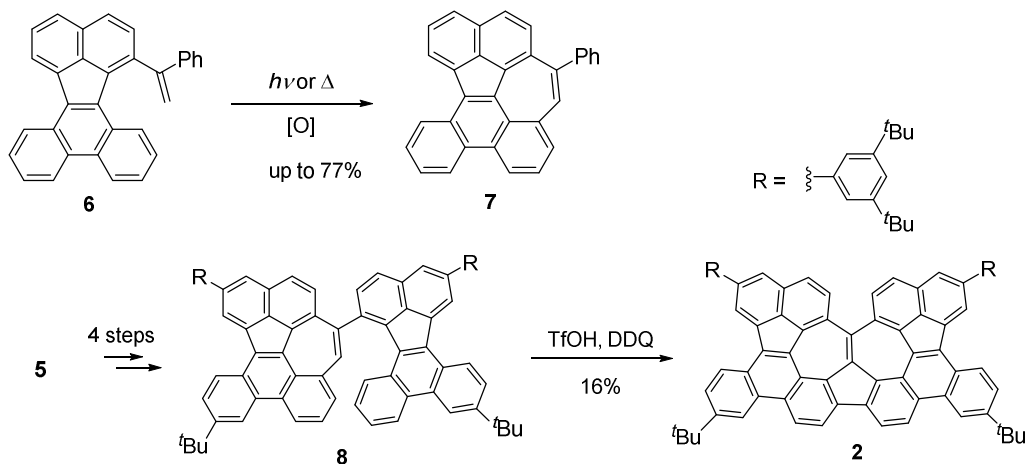
る官能基化フルオランテン 5 の独自の新規合成法であった (図4)^{1,4}。フルオランテン 5 を出発物として、アズレン含有 GNRs の合成を行った。合成品の性質について実験科学、計算科学の両面から解析した。

4. 研究成果⁵

5 から誘導したスチリル基を持つフルオランテン誘導体 6 を基質とし、酸化環化反応でのアズレン環の構築を検討した (図5)。スチルベンの光環化反応と類似の条件において、中程度の収率ながら所望のアズレン 7 が得られた。この環化反応は熱条件でも進行し、マイクロ波照射条件にて DDQ を加え 250 °C に加熱したところ、目的物 7 が 40% の収率で得られた。青色 LED 照射下で反応を行うと、77% の好収率で 7 を得ることができた。このようなアズレン形成法の報告はなく、種々の実験結果と理論計算から光誘起 10π電子環状反応によって反応が進行していると解釈される。同様の方法でフルオランテン 5 から 4 工程で 8 を合成した。化合物 8 から目的

のナノグラフェンを得るには、5員環と7員環を追加で構築すれば良い。残念ながら、8から光環化反応によって7員環を構築し2を得ることはできなかった。一方、8からDDQとTfOHを用いるScholl反応では、5員環と7員環を一挙に構築することができ、低収率ながら目的物2を単離することに成功した(図5)。8の光環化反応が進行しなかったのは、反応すべき二重結合がアズレン環構造の共役系に組み込まれ、安定化を受けているためだと推察される。

図5. 10 π 電子環状反応-酸化によるアズレン環の構築



2の単結晶について、X線結晶構造解析を行った(図6)。その3次元構造に注目すると、分子下部は平面性が高く、2はこの部位同士が積み重なるようにパッキングしていた。その π - π 間の距離は最短部分で3.3 Åとかなり短く、強い分子間相互作用が示唆された。一方で分子上部は大きく曲がらせん状構造を持っており、らせん不斉に由来するエナンチオマー同士が交互に積層していた。らせんを構成する末端の環同士の角度は46.9°であり、通常のコブエッジのもの⁶(38°)より大きい点が特徴的であった。

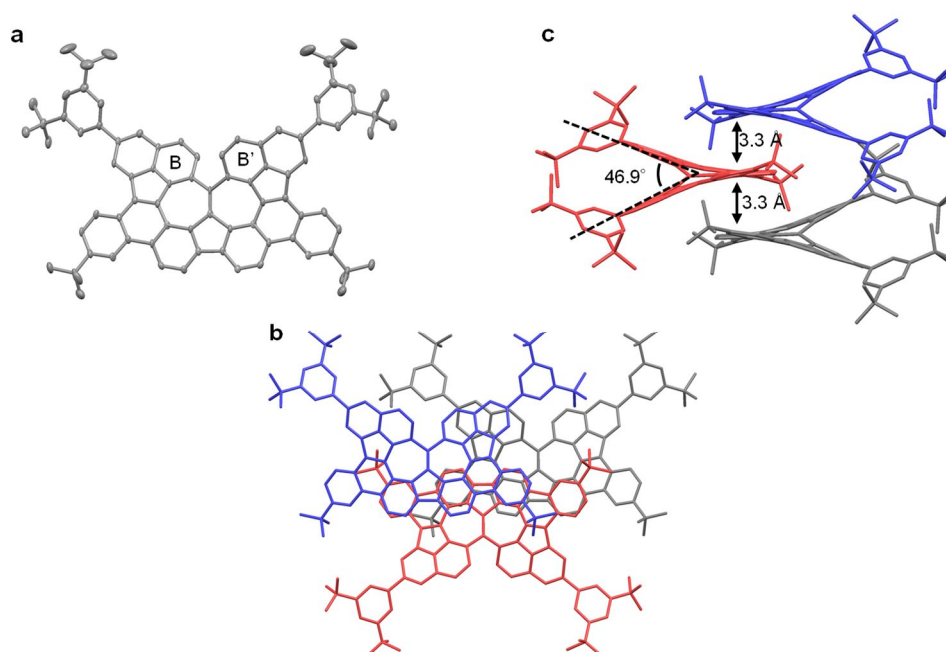


図6 .(a) 2の結晶構造. 水素原子は省略 .(b) 結晶のパッキングを上部からみた図 .(c) 結晶のパッキングを横からみた図 .

そのほか、合成したアズレン含有ナノグラフェンの性質を精査したところ、常温で安定なキラリティを有しており、Cove edge に由来する特徴ある湾曲 π 構造をしていることを明確にした。エナンチオマーを単離し、ラセミ化障壁についても明らかにした。また、2 は溶液中で会合挙動を示し、電気化学的にもその会合に由来する性質を明らかにすることができた。以下に明らかにした特徴をまとめる。

ひとつのGNR構造中に、コープ型エッジ、アームチェア型エッジ、ジクザグ型エッジを併せ持つ点

コープ型エッジが従来のベンゼン型GNRのそれより狭くひずんでおり、GNR全体が「うねり」を持つらせん型非平面 π 構造を示す点

合成したGNRが溶液状態において、分子同士で会合している点

GNR中に含まれるアズレン部分の芳香族性が、本来のアズレンより芳香族性が弱い点

以上のように本研究では、独自の反応を開発することで連結したアズレン環を含むGNRの合成に成功するとともに、その基礎的性質を調べた結果、アズレン環が特徴的なエッジ構造や格子欠陥をもつGNRの鍵となることを明らかとなった。ほかに、化合物 1 およびその他のアズレン含有GNRsの合成についても検討を加えたが、現在のところまだ研究途上である。

参考文献

1. Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Yamada, K.; Takasu, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3327–3330.
2. Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Tsubaki, K.; Takasu, K. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7994–8002.
3. Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Takasu, K. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7563–7567.
4. Nagamoto, Y.; Yamaoka, Y.; Fujimura, S.; Takemoto, Y.; Takasu, K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1008–1011.
5. Ogawa, N.; Yamaoka, Y.; Takikawa, H.; Yamada, K.; Takasu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**.
6. Liu, J.; Li, B. W.; Tan, Y. Z.; Giannakopoulos, A.; Sanchez-Sanchez, C.; Beljonne, D.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097–6103.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Ogawa Naoki, Yamaoka Yousuke, Takikawa Hiroshi, Takasu Kiyosei	4. 巻 21
2. 論文標題 Synthesis of Polycyclic Spirocarbocycles via Acid-Promoted Ring-Contraction/Dearomative Ring-Closure Cascade of Oxapropellanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 7563 ~ 7567
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b02835	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 Ogawa Naoki, Yamaoka Yousuke, Takikawa Hiroshi, Yamada Ken-ichi, Takasu Kiyosei	4. 巻 142
2. 論文標題 Helical Nanographenes Embedded with Contiguous Azulene Units	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 13322 ~ 13327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c06156	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4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Naoki Ogawa, Yousuke Yamaoka, Hiroshi Takikawa, Kiyosei Takasu
2. 発表標題 Graphene Nanoribbons Embedded Polyazulene Framework
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyosei Takasu, Kazuma Sugimoto, Shun Fujimura, Ken-ichi Yamada, Hiroshi Takikawa, Yousuke Yamaoka
2. 発表標題 KHMDS-Promoted Enolate-Olefin Metathesis
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Process Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyosei Takasu
2. 発表標題 New Horizons of Chemistry of 4-Membered Carbocycles
3. 学会等名 2019 Designing Molecules Workshop and Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小川直希, 山岡庸介, 瀧川紘, 高須清誠
2. 発表標題 オキサプロペランを経る多様な多環芳香族炭化水素の合成
3. 学会等名 第45回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 小川直希, 高須清誠	4. 発行年 2021年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 5
3. 書名 月刊化学	

〔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
---------	---------