

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21685005

研究課題名（和文） 単結合多重連結による原子欠損グラフェンモデルの合成

研究課題名（英文） Chemical synthesis of graphene model molecules with atomic defects

研究代表者

磯部 寛之（ISOBE HIROYUKI）

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30302805

研究成果の概要（和文）：近年、ナノカーボンに対する次世代材料としての期待が高まっている。しかし、構造が多様であること、トップダウン式構造改変が困難なことから、明確な分子構造をもつナノカーボンの供給は不可能であるのが現状である。このため、有機合成手法を活用し、ボトムアップ式に分子構造の明確な巨大 π 共役分子をつくりだす研究が、大きな注目を集めている。本研究では「原子欠損グラフェン」という最近電子顕微鏡構造解析により見いだされた新しい π 電子共役系をもつ分子群に着想を得た新たな π 共役分子の設計・合成を行った。

研究成果の概要（英文）：Recently, the studies for bottom-up production of discrete large π -conjugated molecules are focused much attention. In this research, we designed and synthesized new π -conjugated molecules inspired by new π -conjugated molecular species, "graphene with atomic defects", which had been found by electronic microscope analysis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2010年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	18,000,000	5,400,000	23,400,000

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： π スタック・クリセン・多環式芳香族化合物・有機エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

近年、フラーレンやカーボンナノチューブ、グラフェンなど、有限のグラファイト構造をもつ分子性物質「ナノカーボン」に対する次世代材料としての期待が高まっている。最近では、この新しい π 共役系の特質を探る探索型研究から、期待される物性・特性をつくりだすという目標追求型研究への移行が強く望まれている。このような要請に対し、現在、物理学・物理化学分野の研究者を中心にして、カーボンナノチューブやグラフェンをトップダウン式に構造改変し、望みの物性・特性

を得ようとする研究が始まっている。しかし、カーボンナノチューブやグラフェンの構造多様性に加え、トップダウン式構造改変では「望みの構造をつくりだす」ことが困難であるために、明確な分子構造をもつナノカーボンの供給は不可能であるのが現状である。このため、有機合成手法を活用し、ボトムアップ式に分子構造の明確な巨大 π 共役分子をつくりだす研究が、大きな注目を集めている。こうした研究は、ヘキサベンゾコロネンを初めとしたクラウス・ミュレンらの先駆的な研究に例を見るように、有限グラファイト構造

の特質の理解のみならず、材料科学分野での波及効果の高い新しい物質供給法として大きな成果を挙げている。古くは多環式芳香族炭化水素の化学として研究されてきた分野が、現在改めて「ナノカーボン化学」として注目され、有機合成化学・構造有機化学に深く根ざした研究が求められているのである。

2. 研究の目的

本研究は、「原子欠損グラフェン」という最近電子顕微鏡構造解析により見いだされた新しい π 電子共役系をもつ分子群の設計・合成とその特性研究に基づく機能探索を行なうものである。芳香族カップリング反応という近年発展著しい結合生成反応を鍵反応とすることで、平面 π 共役分子を複数の単結合により連結し、アニュレン骨格を中央に配した π 共役分子を構築するものである。機能性物質開発へと展開することを念頭に、構造欠損をもつ巨大 π 共役分子の特異的な物性・特性を見いだすことを期待した。

3. 研究の方法

本研究遂行にあたっては、主に次の3つの研究項目についての検討を進めた：[項目 1]新しい分子設計に基づく原子欠損グラフェンモデル分子の合成、[項目 2]新分子の物性、特性研究による特異的物性探索、[項目 3]新分子の反応性研究に基づく分子設計拡張。研究初期には、項目1を重点的に検討することで、一連の分子群合成のための基礎骨格の構築手法を探索した。

4. 研究成果

(1) ハロゲン化クリセンの新規合成法開発

ジグザグ型に縮環したフェナセン類が、直線構造を持つペンタセンなどのアセン類と比べ高い安定性を有することが報告され、新たな材料として注目されている。しかし、フェナセン類は合成法が乏しいという問題点があった。このような中、われわれは市販のトリフルオロエタノール誘導体 **1** から短工程でジハロクリセン ([4]フェナセン) 誘導体 **3** を合成する方法を開発した (図 1)。市販試薬 **1** をベンゼン環上に臭素置換基を持つジフルオロアルケン **2a** に変換後、マジック酸を作用させることで、一工程で環化、アルキル転位、脱水素芳香族化が進行し、クリセン誘導体 **3a** が比較的高い収率で得られることを見いだした。この方法は、他のハロゲンや位置置換体 (**3b-e**) にも適応できる一般性の高い手法である。さらに X 線結晶構造解析により、ハロゲンの導入によってクリセンを π スタック型の結晶構造に制御できることも見いだした。(Org. Lett. 2009, 11, 4026)

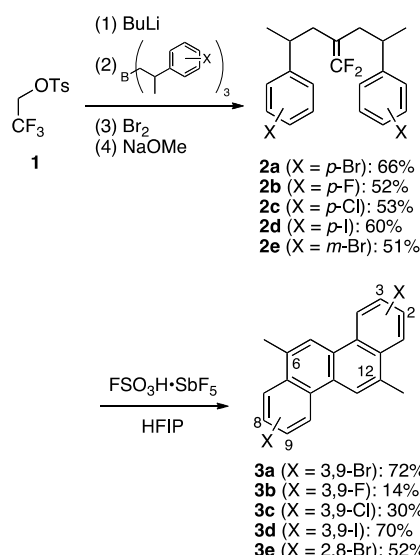


図 1 ハロゲン化クリセン **3a-e** の短工程合成法

(2) ジシラン二重架橋芳香環二量体の開発

アントラセンは 1963 年にその単結晶において初めての有機エレクトロルミネセンスが観測され、有機小分子の正孔・電子輸送材料としての可能性が示された物質である。しかし、これまで、アントラセン誘導体の OLED のキャリア輸送材料としての報告はほとんどない。われわれは、OLED のキャリア輸送材料の新規分子デザインとしてアントラセンを 2 本のジシランで架橋した分子、ジシラン二重架橋アントラセン二量体 (^{Si}DPBA) を開発した (図 2)。^{Si}DPBA は固体、溶液中でユニークな階段状構造を有し、OLED のキャリア輸送材料として両極性かつ高い特性を示す事を明らかにした。(Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 7239)

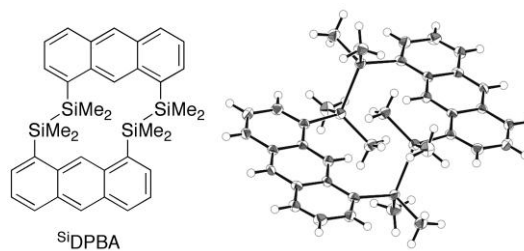
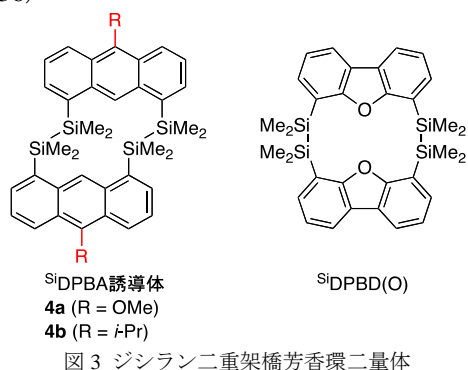


図 2 ジシラン二重架橋アントラセン二量体 ^{Si}DPBA の構造式 (左) と結晶中における階段状の分子構造 (右)

また、^{Si}DPBA の更なる誘導化の検討としてアントラセン環の 10 位にメトキシ基およびイソプロピル基を導入した誘導体 **4a,b** (図 3) を合成し、階段状の *anti* 型異性体に加え、U 字状の *syn* 型異性体も混合物として得られる事を見出し、これに由来した分子内エキシマー発光を観測した。(Chem. Asian J. 2011, 6, 554)

さらに、このジシラン二重架橋という分子設計を複素芳香環であるジベンゾフランに適用し、ジシラン二重架橋ジベンゾフラン二量体 (SiDPBD(O) , 図3) を合成した。 SiDPBD(O) は高い三重項エネルギーを持ち、りん光 OLED の発光層ホスト材料として有用である事を明らかにした. (*Org. Lett.* **2012**, *14*, 1636)



(3) 有機 EL の両極性キャリア輸送材料シクロナフチレンの開発

ナフタレンは初めて両極性の電荷輸送能を持つ事が示された有機分子であるが、その不安定性から、有機電子材料として用いられる事は無かった。われわれは、ナフタレンを環状に連結する事で、この電子輸送能と可視光領域での透明性を維持したまま、高い安定性を実現できることに着目し、 $[n]$ シクロ-2,7-ナフチレン ($[n]$ CNAP) を合成した。市販のジブromonaftalenから単工程での合成法、環員数に依存した有機溶媒への溶解性の違いを利用した精製法を開発し、 $[n]$ CNAP ($n = 5, 6, 7$) を単離する事に成功した (図4)。TGA測定から、 $[n]$ CNAP は高い熱安定性を持つ事を明らかにした ($T_d = 539^\circ\text{C}$ ($n = 5$), 638°C ($n = 6$), 603°C ($n = 7$))。 $[n]$ CNAP ($n = 6, 7$) を OLED のキャリア輸送材料として用いたところ、いずれも両極性のキャリア輸送材料として機能し、汎用される材料である α -NPD や Alq_3 を凌駕する高い輸送能を示した. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5323; *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2010**, *E66*, o2515)

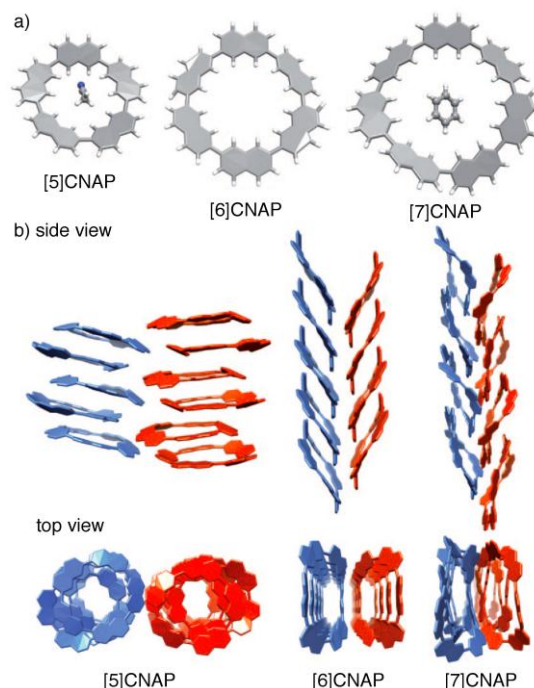


図4 CNAP の単結晶中における構造, a) 単分子構造, b) パッキング構造

(4) 錯視的構造を有する環状多環式芳香族化合物の合成

物体を二次元の線画により表現することは、科学技術にとって非常に重要なものである。平面六角形の線画によるベンゼンの表現など、構造式による化学構造の記述は化学において不可欠なものとなっている。しかし、二次元の線画は時に立体として実現する事ができない物体の表現となる事がある。「Penrose の階段」はそのような実現不可能な物体の1つである。われわれは、 $[4]$ ヘリセンを単結合で多重連結したシクロビス $[4]$ ヘリセン **5** が「Penrose の階段」分子となっている事を見出した (図5)。結晶構造から得られたシクロビス $[4]$ ヘリセン **5** の同分子中の2つのヘリセン部位のヘリシティは共通しており、 (P,P) もしくは (M,M) であった。 (P) -型のヘリセンは右巻きのらせんであるから、 (P,P) の分子では、2つのらせん階段を下降したにも関わらず一周して元に戻る事になってしまう。2つのヘリセン部位自体が傾いている事からこの奇妙な状態が説明できる事は明らかであるが、平面の構造式で表すことで化学者に向けた「だまし絵」となる点は興味深い。また、錯視的構造を持つだけでなく、この分子が溶液中、動的な会合挙動を示す事も明らかにした. (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6048; *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2012**, *E68*, o1239)

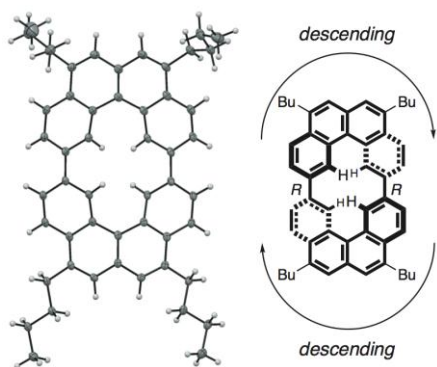


図5 錯視的な構造を持つシクロビス[4]ヘリセン **5**, 単結晶中での構造 (左) と構造式による表現 (右)

(5) 有限長単層カーボンナノチューブ分子 [4]シクロクリセニレンの合成

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、発見以来、特異な構造からさまざまな期待と注目を集めてきている。これまでとくに電子顕微鏡による構造観察が進んでいるが、その分子構造や特性に関する構造化学的理解が乏しいのが現状である。一方で最近ではシクロパラフェニレン (CPP) の合成によりアームチェア型最短 SWNT モデルの合成が実現され、SWNT の要素構造を化学的手法により作り出す手法が注目されてきている。しかし、らせん型の SWNT モデルの構築はより複雑な設計を要するため合成が達成されていなかった。われわれは、クリセンを構造要素とすることでらせん型 SWNT モデルの構築が可能であることに着目し、[4]シクロ-2,8-クリセニレン ([4]CC) の合成を達成した (図 6)。[4]CC のクリセン環は室温下では回転せず、鏡像異性体を含め 6 種類の回転異性体の混合物として存在した。6 種類の異性体の完全な分離、構造決定に成功し、初めての光学活性らせん型有限長 SWNT 分子 ((*P*)/(*M*)-(12,8)-[4]CC, (*P*)/(*M*)-(11,9)-[4]CC) の合成・完全構造決定を実現した。さらに、合成の際に不斉源としてコレステロール誘導体を添加することで、最大 17% の鏡像体過剰率で (*P*)-型の異性体を優先的に合成できることも見出した。 (*Nat. Commun.* **2011**, *2*, doi: 10.1038/ncomms1505)

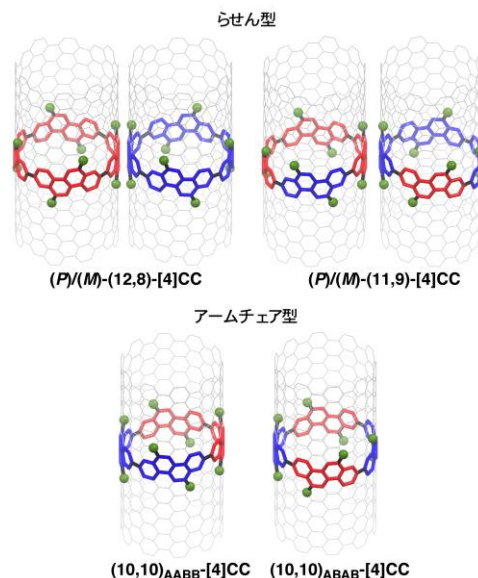


図6 得られた6つの有限長 SWNT, 色付きの部分が [4]CC の骨格に相当する

また、[4]CC の各異性体間での異性化の速度を詳細に解析したところ、活性化パラメータは、 $\Delta H^\ddagger = 25 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = +5.2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ という値が実験的に得られ、充分高い異性化障壁を持つことで [4]CC の各異性体が単離可能であったことが分かった。量子化学計算を用いて回転の遷移状態構造を計算したところ、楕円状の分子構造が得られ、そのエネルギーも実験的に得られた値に類似していた (図 7)。このことから、[4]CC の回転障壁は、環構造の歪みに由来することが明らかとなった。ビリアル化合物のアトロプ異性はこれまでオルト位の立体反発によるものが良く知られてきているが、[4]CC のアトロプ異性はこれとは異なる新たな原理に由来するものであることを明らかにした。さらに、[4]CC が異性化により様々なカイラル指数の有限長 SWNT となる性質を利用し、各温度における異性体存在比から、初めて実験的にナノチューブのカイラル指数と安定性に関する知見を得る事にも成功した。 (*Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1550)

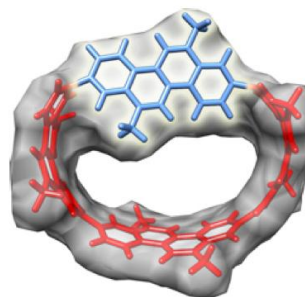


図7 計算により得られた (*P*)-(12,8)-[4]CC から (*P*)-(11,9)-[4]CC への異性化の遷移状態構造

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 15 件)

- (1) 2,11-Dibromo-5,8-dibutyl[4]helicene, Isobe, H.; Matsuno, T.; Hitosugi, S.; Nakanishi, W. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2012**, E68 (4), o1239. doi: 10.1107/S1600536812013141 査読有
- (2) Atropisomerism in a belt-persistent nanohoop molecule: Rotational restriction forced by macrocyclic ring strain, Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Isobe, H. *Chem. Asian J.* **2012**, 7 (7), 1550-1552. doi: 10.1002/asia.201200187 査読有
- (3) Synthesis of disilanyl double-pillared bisdibenzofuran with a high triplet energy, Nakanishi, W.; Shimada, Y.; Taka, H.; Kita, H.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2012**, 14 (6), 1636-1639. doi: 10.1021/ol3003964 査読有
- (4) Iridium-catalyzed direct borylation of phenacenes, Hitosugi, S.; Nakamura, Y.; Matsuno, T.; Nakanishi, W.; Isobe, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53 (9), 1180-1182. doi: 10.1016/j.tetlet.2011.12.106 査読有
- (5) Bottom-up synthesis of finite models of helical (*n,m*)-single-wall carbon nanotubes, Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Yamasaki, T.; Isobe, H. *Nat. Commun.* **2011**, 2 (10), doi: 10.1038/ncomms1505 (5 pages). 査読有
- (6) [6]Cyclo-2,7-naphthylene: A redetermination, Nakanishi, W.; Xue, J. Y.; Yoshioka, T.; Isobe, H. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, E67 (7), o1762-o1763. doi: 10.1107/S1600536811023427 査読有
- (7) Illusory molecular expression of "Penrose stairs" by an aromatic hydrocarbon, Nakanishi, W.; Matsuno, T.; Ichikawa, J.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (27), 6048-6051. doi: 10.1002/anie.201102210 査読有
- (8) [*n*]Cyclo-2,7-naphthylenes: Synthesis and isolation of macrocyclic aromatic hydrocarbons having bipolar carrier transport ability, Nakanishi, W.; Yoshioka, T.; Taka, H.; Xue, J. Y.; Kita, H.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (23), 5323-5326. doi: 10.1002/anie.201101314 査読有
- (9) Electron mobility in a mercury-mediated duplex of triazole-linked DNA (^{TL}DNA), Isobe, H.; Yamazaki, N.; Asano, A.; Fujino, T.; Nakanishi, W.; Seki, S. *Chem. Lett.* **2011**, 40 (3), 318-319. doi: 10.1246/cl.2011.318 査読有
- (10) Double-pillaring strategy for silacyclophanes: Synthesis and structures of disilanyl double-pillared bisanthracenes, Nakanishi, W.; Hitosugi, S.; Shimada, Y.; Isobe, H. *Chem. Asian J.* **2011**, 6 (2), 554-559. doi: 10.1002/asia.201000543 査読有
- (11) 1,8-Diiodoanthracene, Nakanishi, W.; Hitosugi, S.; Piskareva, A.; Isobe, H. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2010**, E66 (10), o2515. doi: 10.1107/S1600536810035191 査読有
- (12) Disilanyl double-pillared bisanthracene: A bipolar carrier transport material for organic light emitting diode devices, Nakanishi, W.; Hitosugi, S.; Piskareva, A.; Shimada, Y.; Taka, H.; Kita, H.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (40), 7239-7242. doi: 10.1002/anie.201002432 査読有
- (13) Nanometer-size fluorous fullerene vesicles in water and on solid surfaces, Homma, T.; Harano, K.; Isobe, H.; Nakamura, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (9), 1665-1668. doi: 10.1002/anie.200904659 査読有
- (14) In vivo gene delivery by cationic tetraamino fullerene, Maeda-Mamiya, R.; Noiri, E.; Isobe, H.; Nakanishi, W.; Okamoto, K.; Doi, K.; Sugaya, T.; Izumi, T.; Homma, T.; Nakamura, E. *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* **2010**, 107 (12), 5339-5344. doi: 10.1073/pnas.0909223107 査読有
- (15) Concise synthesis of halogenated chrysenes ([4]phenacenes) that favor π -stack packing in single crystals, Isobe, H.; Hitosugi, S.; Matsuno, T.; Iwamoto, T.; Ichikawa, J. *Org. Lett.* **2009**, 11 (17), 4026-4028. doi: 10.1021/ol901693y 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- (1) 鎌田翔, 中西和嘉, 磯部寛之「ジシラン二重架橋によるカルバジール二量体の合成」日本化学会第93回春季年会 3A3-50 (滋賀, 2013年3月24日)
- (2) 鎌田翔, 中西和嘉, 磯部寛之「ジシラン二重架橋によるカルバジール二量体の合成」第23回基礎有機化学討論会 1P086 (京都, 2012年9月19日)
- (3) 一杉俊平, 中西和嘉, 山崎孝史, 磯部寛之「らせん型最短カーボンナノチューブのボトムアップ化学合成」第23回基礎有機化学討論会 A07 (京都, 2012年9月19日)
- (4) 一杉俊平, 中西和嘉, 山崎孝史, 磯部寛之「らせん型最短ナノチューブのボトムアップ化学合成」第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 1P-31 (仙台, 2012年9月5日)
- (5) Matsuno, T.; Nakanishi, W.; Ichikawa, J.; Isobe, H. "Illusory molecular expression of

- “Penrose stairs” by an aromatic hydrocarbon and dynamic behaviors in solution” The Campus Asia Summer School 2012 (O-18) (仙台, 2012年8月22日)
- (6) 松野太輔, 中西和嘉, 市川淳士, 磯部寛之「錯視的構造を有する環状多環式芳香族化合物の合成と溶液中での動的挙動」日本化学会第92回春季年会 3K2-03(横浜, 2012年3月27日)
- (7) 一杉俊平, 中西和嘉, 山崎孝史, 磯部寛之「らせん型最短ナノチューブのボトムアップ化学合成」日本化学会第92春期年会 4E1-25 (横浜, 2012年3月28日)
- (8) Xue Jing, 中西和嘉, 吉岡知昭, 高秀雄, 北弘志, 磯部寛之「シクロ-2,7-ナフチレン:合成と有機 EL キャリア 輸送層への応用」第22回基礎有機化学討論会 1P124 (筑波, 2011年9月21日)
- (9) Xue Jing, 中西和嘉, 吉岡知昭, 高秀雄, 北弘志, 磯部寛之「シクロ-2,7-ナフチレン:合成と有機 EL キャリア 輸送層への応用」平成23年度化学系学協会東北大会 1P087 (仙台, 2011年9月18日)
- (10) 一杉俊平, 中西和嘉, アンナピスカリョーバ, 嶋田裕亮, 高秀雄, 北弘志, 磯部寛之「ジシラニル二重架橋ビスアントラセン:OLEDにおける両極性キャリア輸送材料」日本化学会第91春期年会 1E5-28 (日本化学会第91春期年会(2011)講演予稿集, 2011年3月11日)
- (11) 松野太輔, 中西和嘉, 磯部寛之「[4]ヘリセン環状二量体の合成と構造」平成22年度化学系学協会東北大会 1P057 (盛岡, 2010年9月26日)
- (12) 一杉俊平, 中西和嘉, アンナピスカリョーバ, 嶋田裕亮, 高秀雄, 北弘志, 磯部寛之「ジシラニル二重架橋ビスアントラセン:OLEDにおける両極性キャリア輸送材料」第21回基礎有機化学討論会 A31 (名古屋, 2010年9月11日)
- (13) 松野太輔, 中西和嘉, 磯部寛之「[4]ヘリセン環状二量体の合成と構造」高次 π 空間の創発と機能開発 第2回若手研究会 (筑波, 2010年7月15日)
- (14) 一杉俊平, 松野太輔, 岩本武明, 市川淳士, 磯部寛之「 π スタック型結晶構造をもつクリセン誘導体の合成法の開発」日本化学会第90春期年会 4G1-05 (大阪, 2010年3月29日)
- (15) 一杉俊平, 松野太輔, 岩本武明, 市川淳士, 磯部寛之「 π スタック型結晶構造をもつクリセン誘導体の合成法の開発」平成21年度化学系学協会東北大会 3P044 (福島, 2009年9月21日)

[図書] (計1件)

芳香族連結輪状分子シクロアリーレンの科学, 磯部寛之, 一杉俊平, 中西和嘉, 「CSJ Current Reviews 12」化学同人, pp54-60 (2012).

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 縮退系大環状化合物、並びに、その結晶及び製造方法

発明者: 磯部寛之・中西和嘉・吉岡知昭

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: 特許公開 2012-121861

出願年月日: 2010年12月10日

国内外の別: 国内

名称: 有機エレクトロニクス素子用材料、有機エレクトロニクス素子、照明装置、表示装置及び有機薄膜太陽電池素子

発明者: 高秀雄, 北弘志, 磯部寛之, 一杉俊平, 中西和嘉

権利者: コニカミノルタホールディングス株式会社

種類: 特許

番号: 国際公開 WO 2011/132493 A1

出願年月日: 2011年3月24日

国内外の別: 国際

[その他]

ホームページ等

<http://www.orgchem2.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

磯部 寛之 (ISOBE HIROYUKI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 30302805

(2)研究分担者

(3)連携研究者