

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685030

研究課題名(和文)オリゴアセン類の合理的合成ルートの探索と物性評価

研究課題名(英文)Rational Synthesis and Properties Evaluation of Oligoacene Derivatives

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) 22,700,000円、(間接経費) 6,810,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼン環が直鎖状に縮合した芳香族化合物は、一般にアセンと呼ばれる。合理的な合成ルートは、オリゴアセンキノンを前駆体としてキノン部位に置換基を導入して還元する方法である。世界最大のオリゴアセンキノンであるノナセンキノン(ベンゼン環9個)の合成に成功し、これとアニリンの脱水縮合によってキノンジイミンを得た。ヒドラジンで還元反応を試み、1100 nmあたりまで伸びた吸収スペクトルを得た。これとは別に、ペンタセン2量体の合成にも成功した。世界でも3例目、結晶構造が得られたのは2例目である。電荷輸送能が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Acenes are typical aromatic hydrocarbons composed of linearly fused benzene rings and of contemporary interest from a practical standpoint as functional organic materials. One of the rational synthetic routes to the oligoacene is that the reduction of the oligoacene quinone after introduction of substituents at the ketone parts. We have already succeeded in synthesis of the largest oligoacenequinone, nonacenequinone (9 benzene rings), and in its transformation to the quinoneimine with anilines. Reduction of the imine gave the UV-vis absorption spectrum up to 1100 nm. We have also succeeded in synthesis of a directly linked pentacene dimer. We are trying to make FET devices based on it.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：アセン ナノ材料 合成化学

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、また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近年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、すなわち一次元方向に π 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。例えば、アンソニーらは、中央のベンゼン環にアセチレン基を導入して安定化した、環が7つ縮合したヘプタセンを合成し、その吸収スペクトルの吸収極大が 800 nm 以上になることを示している(Anthony, et al. JACS, 2005)。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、ヘプタセン以上の報告はほとんど無く、当時合成が報告されていた最大のアセンは、ノナセンである(Miller, et al. JACS, 2009)。この理由として、大きな π 共役系が平面状であることから π - π スタックにより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。

2. 研究の目的

これまでにない大きな π 共役系をもつオリゴアセンの合成戦略および合成ルートを確認し、その物性を厳密に原子レベルで構造解析・評価する。ヘプタセン以上のオリゴアセンについては、理論上、開殻系(いわゆるシングレットビラジカル)であることが予見されており、実際の合成のよって明確な証拠を提示する。今回挑戦するオリゴアセンの合理的な合成ルートの一つは、オリゴアセンキノンを前駆体として、キノン部位に置換基を導入して還元する方法である。申請者はすでに、これらの化合物の合成を念頭に置き、世界最大のオリゴアセンキノンであるノナセンキノンの合成に成功している。申請者は、5,11,16,22 位に電子求引性の置換基を導入することで、溶解性と安定性を確保し、化合物の単離・同定に至った。同様の手法を用いて徐々にその π 共役系を1次元方向・2次元方向に拡張した分子を合成し、物性測定にも着手する。

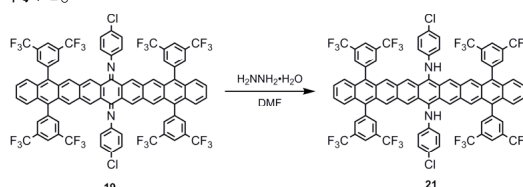
3. 研究の方法

オリゴアセンの合理的な合成ルートの一つは、オリゴアセンキノンを前駆体として、キ

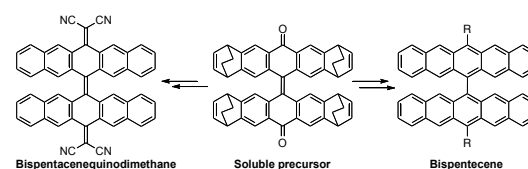
ノン部位に置換基を導入して還元する方法である。5, 11, 16, 22 位に電子求引性の置換基を導入することで、溶解性と安定性を確保し、すでに合成に成功している世界最大のオリゴアセンキノンであるノナセンキノンとアニリンとの脱水縮合によってイミンを合成し、これをヒドラジンで還元することによりノナセンの合成を目指す。また、得られたノナセンの電子物性や光化学特性を精査する。

4. 研究成果

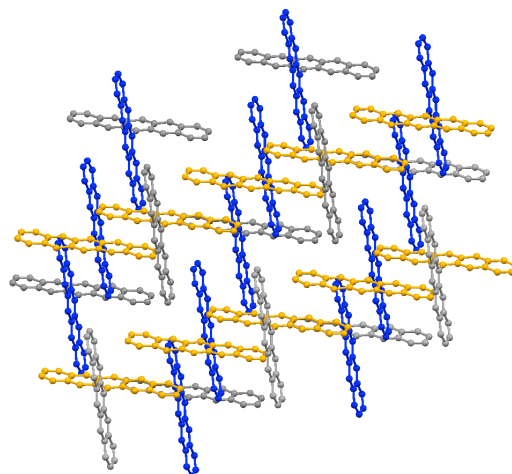
当初想定していたオリゴアセンの合理的な合成ルートは、オリゴアセンキノンを前駆体としてキノン部位に置換基を導入して還元する方法である。世界最大のオリゴアセンキノンであるノナセンキノンの合成に成功し、これとアニリンの脱水縮合によってキノンジイミンを得た。これは安定に単離できた。予備的にはヒドラジンで還元反応を試み、1100 nm あたりまで伸びた吸収スペクトルを得た。



また、アセンの途中に酸素原子を導入した拡張キサントンの合成にも成功し、これも 1000 nm 程度まで吸収スペクトルを確認した。これとは別法になるビスクロ化合物の逆ディールスアルダー反応を利用したペンタセン2量体の合成にも挑戦し、直接結合型ペンタセン2量体の合成に成功した。世界でも3例目、結晶構造が得られたのは2例目である。

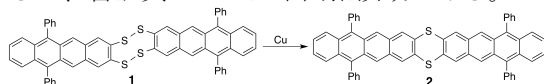


結晶中では直交する2つのペンタセン平面が分子間でスタックして2次元的なネットワークを形成し、電荷輸送能が期待できる。



更に同じ前駆体からテトラシアノビスペンタセンキノジメタンの合成に初めて成功した。

さらに、偶然にもテトラセン縮環1, 3-ジチオール-2-オンの加水分解によりテトラチアビステトラセンが生成することを発見し、ここから金属銅を用いた脱硫反応によるビステトラセノジチインの合成に成功した。これは2電子酸化によって形式的にはノナセンと等π構造となり、これは即ち新規含硫黄アセンである。含素アセンや含ホウ素アセンは非常に活発に合成研究がなされているが、含硫黄アセンは未開拓領域である。



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 29 件)

- ① A 1,3-Phenylene-Bridged Hexameric Porphyrin Wheel and Efficient Excitation Energy Transfer along the Wheel, H.-W. Jiang, S. Ham, N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, Chem. Eur. J., 2013, 19, 13328. (査読有)
- ② Regioselective fabrications of a Möbius aromatic [28]hexaphyrin palladium(II) complex, T. Yoneda, N. Aratani, A. Osuka, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2013, 17, 665. (査読有)
- ③ Synthesis and properties of boron complexes of [14]triphyrins (2.1.1), D. Kuzuhara, Z. Xue, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, N. Aratani, H. Yamada, Chem. Commun., 2013, 49, 8955. (査読有)
- ④ Synthesis and Crystal Structures of 5,15-Bis(triisopropylsilylethynyl)-tetrabenzoporphyrins, K. Takahashi, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, J. Photopolym. Sci. Technol., 2013, 26, 213. (査読有)
- ⑤ A soluble bispentacenequinone precursor for creation of directly 6,6'-linked bispentacenes and a tetracyano-bispentacenequinodimethane, K. Tanaka, N. Aratani, D. Kuzuhara, S. Sakamoto, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, H. Yamada, RSC Advances, 2013, 3, 15310. (査読有)
- ⑥ η^5 -Cyclopentadienyliron(II)-[14]Triphyrin (2.1.1) Sandwich Compounds: Synthesis, Characterization, and Stable Redox Interconversion, Z. Xue, D. Kuzuhara, S. Ikeda, Y. Sakakibara, K. Ohkubo, N. Aratani, T. Okujima, H. Uno, S. Fukuzumi, H. Yamada, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 7306. (査読有)
- ⑦ Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes, K. Naoda, H. Mori, N. Aratani, B. S. Lee,

D. Kim, A. Osuka, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 9856. (査読有)

⑧ Kinetically Blocked Stable Heptazethrene and Octazethrene: Closed-Shell or Open-Shell in the Ground State? Y. Li, W.-K. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. T. López Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casada, J. Ding, J. Wu, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 14913. (査読有)

⑨ Calix[4]pyrroles bearing proximally meso-meso linking straps: synthesis and anion binding properties, J.-Y. Park, K. Skonieczny, N. Aratani, A. Osuka, D. T. Gryko, C.-H. Lee, Chem. Commun., 2012, 48, 8060. (査読有)

⑩ Facile Synthesis of meso-Arylamino- and Alkylaminosubporphyrins, M. Kitano, S. Hayashi, T. Tanaka, N. Aratani, A. Osuka, Chem. Eur. J., 2012, 18, 8929. (査読有)

⑪ An Electron-Deficient Porphyrin Tape, H. Mori, T. Tanaka, N. Aratani, B. S. Lee, P. Kim, D. Kim, A. Osuka, Chem. Asian J., 2012, 7, 1811. (査読有)

⑫ Rational Synthesis of A_2B -type meso-Triarylsupporphyrins, T. Tanaka, M. Kitano, S. Hayashi, N. Aratani, A. Osuka Org. Lett., 2012, 14, 2694. (査読有)

⑬ Direct meso-Alkynylation of Porphyrins Doubly Assisted by Pyridyl Coordination, S. Anabuki, S. Tokuji, N. Aratani, A. Osuka, Org. Lett., 2012, 14, 2778. (査読有)

⑭ Effective meso Fabrications of Subporphyrins, M. Kitano, S. Hayashi, T. Tanaka, H. Yorimitsu, N. Aratani, A. Osuka, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 5593. (査読有)

⑮ Synthesis of A_2B_6 -Type [36]Octaphyrins: Copper(II)-Metalation-Induced Fragmentation Reactions to Porphyrins and N-Fusion Reactions of meso-(3-Thienyl) Substituents, H. Mori, N. Aratani, A. Osuka, Chem. Asian J., 2012, 7, 1340. (査読有)

⑯ Directly Linked Corrole Oligomers via Facile Oxidative 3-3' Coupling Reaction, S. Hirabayashi, M. Omote, N. Aratani, A. Osuka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2012, 85, 558. (査読有)

⑰ Aromatic-to-Antiaromatic Switching in Triply Linked Porphyrin (Bis-rhodium(I)) Hexaphyrin Hybrids, T. Tanaka, N. Aratani, A. Osuka, Chem. Asian J., 2011, 7, 889. (査読有)

⑱ A doubly 2,6-pyridylene-bridged porphyrin-perylene-porphyrin triad, S. Ikeda, N. Aratani, A. Osuka, Chem. Commun., 2012, 48, 4317. (査読有)

⑲ 1,4-Phenylene-Bridged Hexaphyrin Dimers, H. Mori, N. Aratani, A. Osuka,

Eur. J. Org. Chem., 2012, 1913. (査読有)
⑳ A *meso*-Spiro[Cyclopentadiene-Isoporphyrin] from a Phenylethynyl Porphyrin Platinum(II) Pincer Complex, S. Anabuki, H. Shinokubo, N. Aratani, A. Osuka, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 3174. (査読有)

㉑ Synthesis and Properties of Hybrid Porphyrin Tapes, T. Tanaka, B. S. Lee, N. Aratani, M.-C. Yoon, D. Kim, A. Osuka, Chem. Eur. J., 2011, 17, 14400. (査読有)

㉒ Rearrangements of a [36]Octaphyrin Triggered by Nickel(II) Metalation: Metamorphosis to a Directly *meso*- β -Linked Diporphyrin, Y. Tanaka, H. Mori, T. Koide, H. Yorimitsu, N. Aratani, A. Osuka, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 11460. (査読有)

㉓ A Hexameric Porphyrin Triangle Constructed by Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reaction, J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, Chem. Lett., 2011, 40, 902. (査読有)

㉔ Synthesis of a Diimidazolylporphyrin Pincer Palladium Complex, J. Yamamoto, T. Shimizu, S. Yamaguchi, N. Aratani, H. Shinokubo, A. Osuka, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2011, 15, 534. (査読有)

㉕ Möbius Aromatic [28]Hexaphyrin Phosphonium Adducts, M. Inoue, T. Yoneda, K. Youfu, N. Aratani, A. Osuka, Chem. Eur. J., 2011, 17, 9028. (査読有)

㉖ Porphyrin-hexaphyrin hybrid tapes, T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, Chem. Sci., 2011, 2, 1414. (査読有)

㉗ Synthesis of Carbazole-Containing Porphyrinoids by a Multiple Annulation Strategy: A Core-Modified and π -Expanded Porphyrin, C. Maeda, T. Yoneda, N. Aratani, M.-C. Yoon, J. M. Lim, D. Kim, N. Yoshioka, A. Osuka, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 5691. (査読有)

[学会発表] (計 31 件)

① 荒谷直樹, Development of Large Photofunctional Porphyrin Arrays, SAMA セミナー 平成 25 年 6 月 27 日 分子研

② N. Aratani, J. Song, H. Shinokubo, A. Osuka, Development of Large Photofunctional Porphyrin Arrays, JST-PRESTO International Joint Symposium on Photo-Science Leading to a Sustainable Society: Environment, Energy, Functional Materials, March 2013, Ritsumeikan Univ.

③ 荒谷直樹, 光機能性巨大ポルフィリンアレイの構築、奈良先端未来開拓コロキウム 平成 24 年 12 月 7 日 奈良先端科学技術大学院大学

④ 荒谷直樹・直田耕治・田中隆行・森裕貴・Dongho Kim・大須賀篤弘、縮環ヘキサフィリ

ンの合成と光物性、2012 年光化学討論会 平成 24 年 9 月 12-14 日 東京工業大学

⑤ N. Aratani, T. Tanaka, J. Song, H. Shinokubo, D. Kim, A. Osuka, Hybrid Porphyrin Tapes: Creation of Multi-Porphyrinic Systems with Large Two-Photon Absorption Properties, International Symposium on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), July 1-6, 2012, Jeju, Korea.

⑥ N. Aratani, J. Song, T. Tanaka, H. Shinokubo, A. Osuka, Development of Large Photofunctional Porphyrin Arrays, JST-PRESTO International Joint Symposium on Photo-Science Leading to a Sustainable Society: Environment, Energy, Functional Materials, March 2012, Yokohama.

⑦ 荒谷直樹, 巨大ポルフィリンアレイの有機合成と機能開拓、日本化学会第 92 春季年会 日本化学会進歩賞受賞講演 平成 24 年 3 月 26 日 慶応大学

⑧ 荒谷直樹・宋建新・穴吹翔馬・忍久保洋・大須賀篤弘、巨大ポルフィリンアレイの合成と光物性、高分子討論会 平成 23 年 9 月 28-30 日 岡山大学

⑨ 荒谷直樹・宋建新・穴吹翔馬・忍久保洋・大須賀篤弘、パラジウム架橋ポルフィリン多量体の合成と光物性、2011 年光化学討論会 平成 23 年 9 月 6-8 日 宮崎大学

⑩ N. Aratani, J. Song, H. Shinokubo, A. Osuka, Novel Fullerene Receptors based on Multi-Porphyrin Arrays, The first symposium on "Carbon Nanoforms", June 2-3 2011, Toledo, Spain.

⑪ N. Aratani, J. Song, H. Shinokubo, A. Osuka, Construction of Multi-porphyrin Arrays via Pd-catalyzed Coupling Reactions, 219th Meeting of the Electrochemical Society, May 2011, Montréal, Canada.

[図書] (計 1 件)

① 荒谷直樹・大須賀篤弘、化学同人、 π 電子を操るポルフィリン科学 (未来材料を創出する π 電子系の科学-新しい合成・構造・機能化に向けて) (日本化学会編)、2013, 第 II 部、6 章、84-90.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/Yamada_Research_Group/index.htm
1

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