

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620061

研究課題名(和文)ジグザグ型カーボンナノチューブの有機化学合成

研究課題名(英文)Synthetic approach toward zig-zag typed carbon nanotubes

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：我々はペリレンビスイミドをチューブ構造の“壁”を構成するユニットとして用いることで、有機合成化学的にカーボンナノチューブを合成しようと考えた。

モデル基質として単量体を用いて反応条件の検討を行った結果、メタフェニレン架橋ペリレンビスイミド2量体が高収率で得られた。得られた2量体について、さまざまな酸化的縮環反応の検討を行った。最終的には酸化剤とプロトン酸を混合して用い、低収率ながら完全縮環ペリレンビスイミド2量体の合成に成功した。単結晶X線結晶構造解析の結果から分子全体の平面性が極めて高いことが明らかとなり、多量体をチューブ状構造にできた場合には滑らかな壁を構築できることが強く期待できた。

研究成果の概要(英文)：We have tried to synthesize zig-zag typed carbon nanotubes based on the perylene bis-imide (PBI) by a bottom up organic synthetic method. At first, we have synthesized m-phenylene-bridged PBI dimer by the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. The structure was confirmed by single crystal X-ray diffraction analysis. Next, its oxidative ring closure reactions were attempted. Finally we have obtained completely flat benzene-fused PBI dimer in quite low yield. The structure obtained was also confirmed by single crystal X-ray diffraction analysis. Now we are trying to make oligomeric PBI arrays to form cyclic structure by intramolecular coupling reaction.

研究分野：有機合成

キーワード：カーボンナノチューブ クロスカップリング ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

導電性高分子に代表される π 共役系化合物は、現在のフレキシブル材料の根幹をなす化合物群であり、現代有機合成化学の力量が遺憾なく発揮されるターゲットである。有効な π 共役を達成することにより、導電性の向上、吸収や発光特性（電子状態）の制御、レドックス活性の利用など、様々な機能性を生み出す。しかしながら、単純に伸長した π 共役は、パリエルズ転位という物理的要請により π 共役の非局在化に限界があるという潜在的な特性が避けられない。すなわち、 π 共役系を連結しても、部分的な芳香族性が勝ったり、結合交替が生じたりするために、ある程度で π 共役は伸びなくなる宿命にある。この大前提のもと、これまで様々な工夫によって有効な π 共役長を拡張しようとする試みがなされている。たとえば大きな共役系を持つ化合物を連結（多量化）あるいは縮合させることによって2次元的に π 共役系を大きくすることである。しかしながらこれらは一般に難溶性であったり特殊で複雑な分子となったりするため、系統的な研究や体系だった戦略が立てられていない。グラフェンやカーボンナノチューブ(CNT)のように炭素材料でありながら半導体的・金属的性質を示すものもあるが、合成デザインできるまでには至っておらず、分子として扱えるレベルには達していない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、結合交替のない化合物の創製という夢の機能の実現に取り組んだ。具体的には、これまでに全く合成例のないシクラセンの合成に挑戦した。これは、閉殻系では構造中にベンゼン環を一つも描けず、「末端」もないため無限につながる π 共役系となり、結合交替は起こらないと予想されるため、このままの構造では開殻系になる。

ごく最近、Jasti、伊丹、山子、磯部らによって相次いでシクロパラフェニレン(CPPあるいはカーボンナノリング)の合成が相次いで報告されたが、これらは基本的に π 共役系が伸びない。CPPは“アームチェア型”CNTの基本ユニットであり、いまだ“zig-zag型”の報告例は磯部らの一例のみである(ただしこの例でも共役が繋がっていない)。理論上、共役したシクラセンは開殻系になるはずである(Org. Lett. 2010, 9, 5449)が、これを実験的に明らかにする。すなわち、シクラセンの合成方法と設計指針を確立し、またその材料の特長を活かした素子の開発および高効率の近赤外発光材料の合成を目指した。

得られる π 共役系化合物は π 電子が完全に非局在化し、このため近赤外光を吸収し、赤外発光することも期待された。現在までに、このような性質を示す分子性の有機材料は存在しない。非常にチャレンジングではある

が、有機合成化学的にデザインし高い溶解性を確保した、無限に π 共役の続く化合物の合成という観点から、よりシンプルな分子で、拡張 π 共役系化合物の新しい設計指針や設計哲学を示すことにより、質的に異なる全く新しい革新的材料の創発を目指した。

3. 研究の方法

曲面状の化合物を合成するためには、どの段階で環状化して芳香族化するかが極めて重要である。あらかじめ電子求引性置換基を導入したオレフィンとビスジエンとのDiels-Alder反応を検討する。さらにリング状分子から、より「壁」のある分子の合成を目指し、ペリレンビスイミドのベイエリアの反応性を利用してベルト状化合物を経由し、最後は酸化によって共役系を完成させる。「壁」ができることでより内部空間が有効に利用できるようになるため、フラレン類との錯形成の精査も予定した。超分子化による高次構造の形成にも挑戦する。

4. 研究成果

ペリレンビスイミドはペリレンの上下にイミド(OC-NH-CO部)をもつ平面性の高い多環芳香族炭化水素であり、近年ではn型の有機半導体材料として盛んに研究されている。ペリレンビスイミドを共有結合で連結したオリゴマーの研究はいくつか知られているが、4量体以上の報告はほとんど無い。我々はペリレンビスイミドをチューブ構造の“壁”を構成するユニットとして用いることで、有機合成化学的にカーボンナノチューブを合成しようと考えた。現在はまだ最終ターゲットの合成にはいたっていないが、フェニレン架橋することによりペリレンビスイミドアレイを合成することに成功した。

まずはモデル基質である化合物**1**を用いて反応条件の検討を行った(図1)。検討の結果、図1に示す条件においてメタフェニレン架橋ペリレンビスイミド2量体**2**が高収率で得られた。また、単結晶X線構造解析により**2**を構造決定した(図2)。

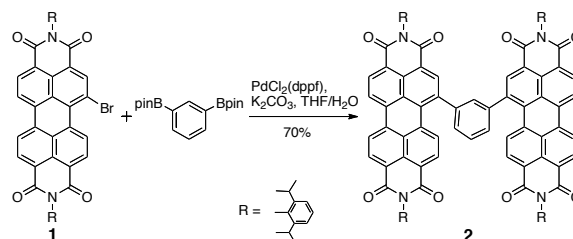


図1 メタフェニレン架橋ペリレンビスイミドの合成

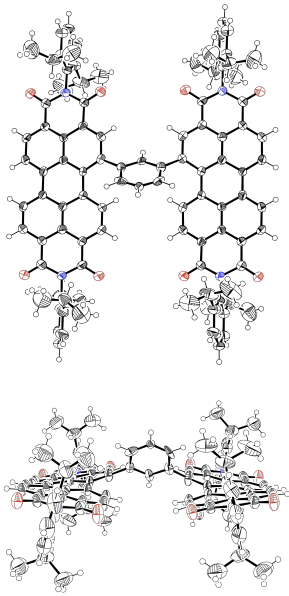


図2 メタフェニレン架橋ペリレンビスイミド2量体の結晶構造

2は室温において複数のアトロプ異性体が存在しており、温度可変¹H NMRによりその挙動の考察を行った。さらに、得られた2量体について、さまざまな酸化縮環反応の検討を行った(図3)。その結果、興味深いことに光照射によって第一縮環反応は容易に進行するが、第二縮環反応は起こらず、縮環反応を完了するにはさらに条件を検討する必要があることが分かった。最終的には酸化剤とプロトン酸を混合して用い、低収率ながら完全縮環ペリレンビスイミド2量体の合成に成功した。単結晶X線結晶構造解析の結果から分子全体の平面性が極めて高いことが明らかとなり(図4)、多量体をチューブ状構造にできた場合には滑らかな壁を構築できることが強く期待できた。

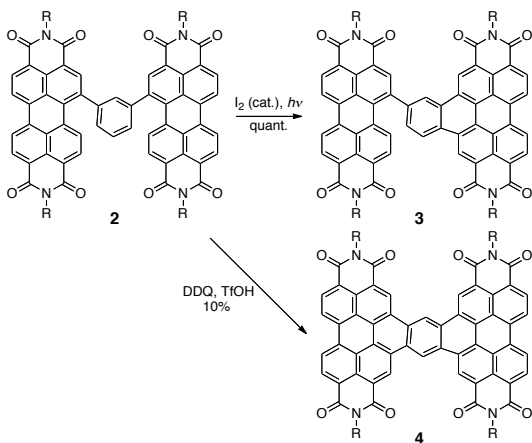


図3 縮環反応の検討

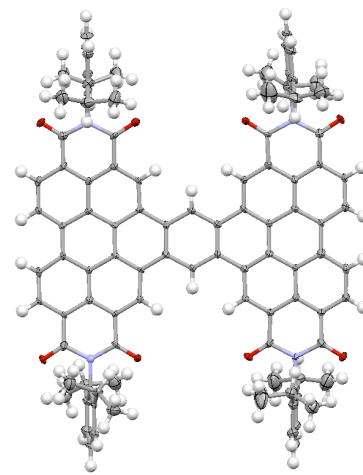


図4 縮環ペリレンビスイミド2量体のX線結晶構造

次に、上の条件を用いてペリレンビスイミドオリゴマーの合成を行った(図5)。反応生成物の質量分析の結果により8量体に相当するピークまでを確認できた(図6)。

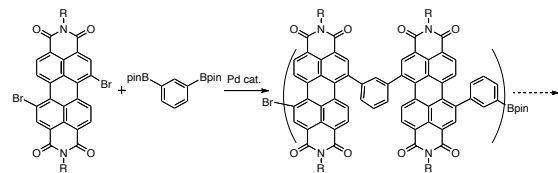


図5 多量化反応

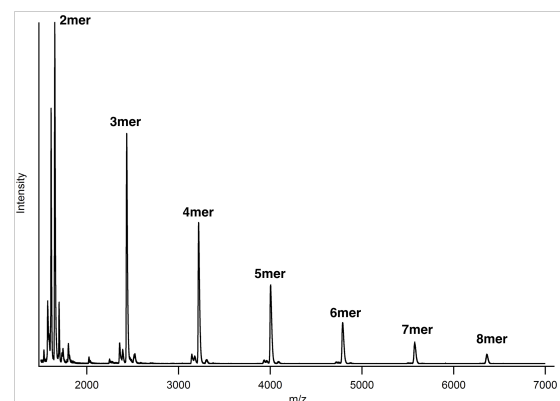


図6 図5の反応の質量分析の結果

2量体から4量体までの化合物の単離を行った。現在、分子内環化による環状化合物の単離を目指し研究を続けている。

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8件)

- ①. 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. (selected as Frontispiece) 査読有, DOI: 10.1002/chem.201406384
- ②. 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. (selected as Back Cover Picture) 査読有, DOI: 10.1039/c4cc10104a
- ③. A kinetically protected pyrene: molecular design, bright blue emission in the crystalline state and aromaticity relocation in its dicationic species, Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 10956. (selected as Inside Cover Picture) 査読有, DOI: 10.1039/c4cc03645j
- ④. Synthesis and Solid-State Structures of a Tetrathiafulvalene-Conjugated Bistetracene, M. Yamashita, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 6309. 査読有, DOI: 10.1002/chem.201304997
- ⑤. Synthesis and optical reactivity of 6,13- α -diketoprecursors of 2,3,9,10-tetraalkylpentacenes in solution, films and crystals, S. Katsuta, H. Saeki, K. Tanaka, Y. Murai, D. Kuzuhara, M. Misaki, N. Aratani, S. Masuo, Y. Ueda, H. Yamada, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 986. 査読有, DOI: 10.1039/c3tc31824a
- ⑥. 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. (selected as Frontispiece) 査読有, DOI: 10.1002/chem.201302361
- ⑦. 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, doi.org/10.2494/photopolymer.26.213
- ⑧. A soluble bispentacenequinone precursor for creation of directly 6,6'-linked bispentacenes and a tetracyanobipentacenequinodimethane, K. Tanaka, N. Aratani, D. Kuzuhara, S. Sakamoto, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, H. Yamada, *RSC Advances*, 2013, 3, 15310. 査読有, DOI: 10.1039/c3ra41914b
- [学会発表] (計 20 件)
- ①. 川ノ上貴裕・鈴木充朗・林宏暢・葛原大軌・荒谷直樹・山田容子, アントラセンの α -ジケトン型光前駆体を連結したフラレン誘導体の合成と性質, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日-29 日, 日本大学理工学部 (千葉県船橋市)
- ②. 松本彬伸・荒谷直樹・山田容子, ピレンラジカルカチオンおよびジカチオンの生成と物性, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日-29 日, 日本大学理工学部 (千葉県船橋市)
- ③. 浅田徹・荒谷直樹・山田容子, ジケトピロロピロール多量体の合成と物性, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日-29 日, 日本大学理工学部 (千葉県船橋市)
- ④. 田本彬・荒谷直樹・山田容子, 縮環ピレン 3 量体の合成と構造解析, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日-29 日, 日本大学理工学部 (千葉県船橋市)
- ⑤. N. Aratani, Exploration of Photophysical Properties of Designed Multi- π -conjugated Systems, 8th Asian Photochemistry Conference 2014, 2014 年 11 月 10-13 日 Trivandrum, India
- ⑥. 青竹 達也・鈴木 充朗・葛原 大軌・荒谷 直樹・山田 容子, 光と熱により電子構造の制御可能な BODIPY の合成と蛍光消光メカニズムの解明, 2014 年光化学討論会, 2014 年 10 月 11-13 日, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ⑦. 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, 2014 年 9 月 7-9 日, 東北大学 (宮城県仙台市)
- ⑧. 松本彬伸・鈴木充朗・葛原大軌・荒谷直樹・山田容子, テトラベンゾペリペンタセンの合成と物性, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7-9 日, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市)
- ⑨. 山下正貴・鈴木充朗・葛原大軌・荒谷直樹・山田容子, TIPS エチニル基を有するテトラセン縮環 TTF の合成と物性, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7-9 日, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市)
- ⑩. T. Aotake, M. Suzuki, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, PHOTOACTIVATABLE BODIPY FLUOROPHORES HAVING ANTHRACENE α -DIKETONE AS A PHOTOSWICH UNIT, The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, 2014 年 7 月 13-18 日, Bordeaux, France

- ⑪. 勢造恭平, 荒谷直樹, 山田容子, π 共役系拡張フルオロン型化合物の合成および物性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)
- ⑫. 山下正貴, 鈴木充朗, 葛原大軌, 荒谷直樹, 山田容子, テトラセノ 1,3-ジチオール-2-オンの合成と反応性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)
- ⑬. 児島満, 荒谷直樹, 山田容子, ベンゼン架橋ペリレンビスイミドアレイの合成, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)
- ⑭. 坂口三佳, 葛原大軌, 荒谷直樹, 山田容子, 近赤外吸収を有するキノキサリン縮環ポルフィセンの合成, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)
- ⑮. 松本彬伸, 荒谷直樹, 山田容子, ペリペンタセン骨格の合成法の開拓, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)
- ⑯. 田本彬, 荒谷直樹, 山田容子, 縮環ピレン 3 量体の合成と物性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)
- ⑰. 荒谷直樹・児島満・勢造恭平・田本彬・松本彬伸・山田容子, 高効率の光捕集を目指す新しいナノカーボンマテリアル群の創製, 新学術領域「人工光合成」第 2 回公開シンポジウム, 2013 年 10 月 26-27 日, 立命館大(朱雀キャンパス)(京都府京都市)
- ⑱. 青竹 達也・葛原 大軌・荒谷 直樹・山田 容子, 光及び熱により段階的に制御可能な発光特性を有する BODIPY の合成と分光特性, 2013 年光化学討論会, 2013 年 9 月 11-13 日, 愛媛大学(愛媛県松山市)
- ⑲. 山下 正貴・葛原 大軌・荒谷 直樹・山田 容子, テトラセン縮環 TTF の合成と物, 第 24 回基礎有機化学討論会, 2013 年 9 月 5-7 日, 学習院大学(東京都豊島区)
- ⑳. 青竹 達也・荒谷 直樹・山田 容子, ビスペンタセンラジカルの合成研究, 第 24 回基礎有機化学討論会, 2013 年 9 月 5-7 日, 学習院大学(東京都豊島区)

[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、印刷中
 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 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

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