

様 式 C - 7 - 1

平成 3 0 年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	1 4 6 0 3
研究 代表者	部局	先端科学技術研究科		
	職	准教授		
	氏名	荒谷 直樹		

1．研究種目名

基盤研究(B)(一般)

2．課題番号

17H03042

3．研究課題名

空間を立体的にデザインする新規3次元 π 共役系化合物の構築

4．研究期間

平成 2 9 年度～令和元年度

5．領域番号・区分

-

6．研究実績の概要

本研究課題では、「斬新な機能性立体 π 共役系の構築」を目指し、構造の明確な、分子として取り扱うことのできる真に新しいナノカーボンマテリアルの科学を探究する。これまでにない巨大な立体的 π 共役系をもつ多環芳香族炭化水素(PAH)の合成戦略および合成ルートを確立し、その物性を厳密に原子レベルで構造解析・評価する。これが同時に π 共役系に囲まれた「空間」をデザインしていることを意識し、層間あるいは閉じた空間など、壁の内側の空間も利活用する。ベンゼン環からナノグラフェンをボトムアップ的に合成することが盛んに研究されている。本研究では更に進んで、世界でまだ誰も提唱していない分子性グラファイトを有機化学的に合成する。

これまで合成に成功しているペリレン(C20ユニット)からヘキサベンゾコロネン(C24ユニット)へと π 共役平面を拡大したユニットを、1,8-ナフタレン架橋により共有結合的に積層した。生成した2種類のatropisomerはbucky prepを用いてsyn体anti体として分離した。結晶構造解析にも成功し、特にanti体においてはこれまでの炭素シートにはない角度のついた重なり方をしており非常に興味深い。今後、原子レベルで構造の明確な分子性グラファイトを用いてグラフェン層間へのリチウムイオンの挿入脱離を調査し、その酸化還元性能を評価する。さらに、層間に金属カリウムを貫入させ、カリウムグラファイトのモデル化合物として還元能力などを調べる。

さらにチューブ状分子の合成にも着手した。これまでにほとんど合成例のないzigzag型カーボンナノチューブのボトムアップ合成に挑戦した。縦方向にベンゼン環を導入してシクラセン共役系を回避し、安定性を確保している。ピレンの反応性を利用して環状8量体まで合成に成功した。最後は酸化によって共役系を完成させる予定である。

7．キーワード

有機化学 物性 アセン 有機半導体 分子性グラフェン

8．現在までの進捗状況

区分

(1) 当初の計画以上に進展している。

理由

巨大な環状化合物であるピレン8量体(分子式C160H128)を、ピレンモノマーから1ステップで一気に合成することに成功し、単結晶X線構造解析にも成功した。残りはただ酸化縮環ステップのみである。

2 版

9. 今後の研究の推進方策

分子性カーボンナノチューブの合成まであと1ステップのところまで到達している。今後は環状ピレン8量体合成のスケールアップと酸化的縮環反応の条件検討をする。予備的な検討では単純な酸化剤では縮環が進行しなかったため、大量合成による前駆体の確保ののち各種酸化剤を検討する。

10. 研究発表（平成30年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著論文 3件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kuzuhara Daiki, Kawatsu Shinsuke, Furukawa Wataru, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 2018
2. 論文標題 Synthesis of [14]Oxatriphyrins(2.1.1) and Their Transformation into Ethane-Bridged Oxatriphyrins by Boron Complexation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2122 ~ 2129
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ejoc.201800309	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 Mei Peifeng, Matsumoto Akinobu, Hayashi Hironobu, Suzuki Mitsuharu, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 8
2. 論文標題 1,3-Phenylene-bridged naphthalene wheels synthesized by one-pot Suzuki-Miyaura coupling and the complex of the hexamer with C60	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 20872 ~ 20876
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c8ra03601b	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 Liu Chunchen, Sandoval-Salinas Maria Eugenia, Hong Yongseok, Gopalakrishna Tullimilli Y., Phan Hoa, Aratani Naoki, Heng Tun Seng, Ding Jun, Yamada Hiroko, Kim Dongho, Casanova David, Wu Jishan	4. 巻 4
2. 論文標題 Macrocyclic Polyradicaloids with Unusual Super-ring Structure and Global Aromaticity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem	6. 最初と最後の頁 1586 ~ 1595
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chempr.2018.03.020	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 該当する

1. 著者名 Xue Songlin, Kuzuhara Daiki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 57
2. 論文標題 [30]Hexaphyrin(2.1.2.1.2.1) as Aromatic Planar Ligand and Its Trinuclear Rhodium(I) Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9902 ~ 9906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00977	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 Uehara Keiji, Mei Peifeng, Murayama Tomohisa, Tani Fumito, Hayashi Hironobu, Suzuki Mitsuharu, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 2018
2. 論文標題 An Anomalous Antiaromaticity That Arises from the Cycloheptatrienyl Anion Equivalent	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4508 ~ 4511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201800769	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 Uehara Keiji, Mei Peifeng, Murayama Tomohisa, Tani Fumito, Hayashi Hironobu, Suzuki Mitsuharu, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 2019
2. 論文標題 Response to "The Seven-Membered Ring in Bis-Azuleno-Naphthalene is Non-Aromatic"	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 860 ~ 861
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201801766	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 Chen Wangqiao, Li Xinxiong, Long Guankui, Li Yongxin, Ganguly Rakesh, Zhang Mingtao, Aratani Naoki, Yamada Hiroko, Liu Ming, Zhang Qichun	4. 巻 57
2. 論文標題 Pyrene-Containing Twistarene: Twelve Benzene Rings Fused in a Row	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13555 ~ 13559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201808779	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 該当する

2 版

1. 著者名 Kawano Koki, Hayashi Hironobu, Yoshimoto Shinya, Aratani Naoki, Suzuki Mitsuharu, Yoshinobu Jun, Yamada Hiroko	4. 巻 24
2. 論文標題 An Ethynylene-Bridged Pentacene Dimer: Two-Step Synthesis and Charge-Transport Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 14916 ~ 14920
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201803002	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 Xie Daguan, Liu Yang, Rao Yutao, Kim Gakhyun, Zhou Mingbo, Yu Donghai, Xu Ling, Yin Bangshao, Liu Shubin, Tanaka Takayuki, Aratani Naoki, Osuka Atsuhiko, Liu Qingyun, Kim Dongho, Song Jianxin	4. 巻 140
2. 論文標題 meso-Triaryl-Substituted Smaragdyrins: Facile Aromaticity Switching	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16553 ~ 16559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b07973	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 該当する

1. 著者名 Xue Songlin, Kuzuhara Daiki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 21
2. 論文標題 Synthesis of a Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt and Its Ability To Bind Fullerene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2069 ~ 2072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b00329	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7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Naoki Aratani, Keiji Uehara, Peifeng Mei, Kohtaro Takahashi, Mitsuharu Suzuki, and Hiroko Yamada
2. 発表標題 Benzoporphyrin-conjugated Dyes with Near-Infrared Absorption
3. 学会等名 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE on PORPHYRINS & PHTHALOCYANINES (ICPP - 10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上原慧士・荒谷直樹・山田容子
2. 発表標題 特異な電子状態をもつ縮環アズレンの合成
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Peifeng Mei, Naoki Aratani, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Synthesis and Photophysical Properties of Fused Pyrene Oligomers
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Aratani, Erika Ikeda, Hiroko Yamada
2. 発表標題 N-doped Nano-graphenes
3. 学会等名 Japan-UK Symposium on 3D Active-site Science in London (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上原 慧士・荒谷 直樹・山田 容子
2. 発表標題 ナフタレン縮環アズレンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

2 版

1. 発表者名 佐藤 静香、林 宏暢、荒谷 直樹、山田 容子
2. 発表標題 屈曲した前駆体構造を利用した 環状化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒崎 澪・荒谷 直樹・山田 容子
2. 発表標題 キラル環状ピレン5量体の合成および光学特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

1 1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件 / うち取得0件）

1 2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1 3. 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			
中国	Funan Normal University	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

1 4 . 備 考

有機光子科学研究室

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