

平成26年度科学研究費助成事業 実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

2. 研究機関名

奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名

基盤研究(B)

4. 研究期間

平成26年度～平成28年度

5. 課題番号

2	6	2	8	8	0	3	8
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名

明確な構造をもつ分子性グラフェンを用いたモデル研究

7. 研究代表者

研究者番号								研究代表者名	所属部局名	職名
6	0	3	7	2	5	6	2	アラタニ ナオキ	物質創成科学研究科	准教授
								荒谷 直樹		

8. 研究分担者

[illegible]

9. 研究実績の概要

合理的な「分子性グラフェン」（拡張型ヘキサベンゾコロネン）の合成ルート確立とその物性の探索を目的とし、多置換ピレンからわずか2ステップで拡張型ヘキサベンゾコロネンの合成を達成した。ここで、鍵となるのは化合物の溶解性・反応性であることが予想された。特に溶解性は化合物の同定にも影響するので非常に重要であった。メトキシ基の場合は各種溶媒に対して既に難溶性であったため、溶解性を確保するために長鎖アルキル基を導入しこの問題を解決した。

バルクのグラファイトのもつ特徴が分子性グラフェンでどう現れるかが調査するため、まずは単結晶の作成とキャリア移動度の測定に挑戦した。拡張型ヘキサベンゾコロネン単体では溶媒を含む単結晶が得られ、マイクロ波を用いた電導度測定では移動度は得られなかった。そこで、電子アクセプターとしてフラーレンC60を混ぜて単結晶を作成したところ、幸運なことにドナーとアクセプターが分離積層型で単結晶となった。マイクロ波分光によって有機物としては最高クラスの移動度が得られたため、現在過渡吸収分光解析を進めている。また、別の合成ルートでテトラベンゾペリベンタセンの合成にも成功し、ベータグラファイト型の結晶構造を得た。5電子ものの蓄電能力があることを確認した。さらにはこれまで全く研究例がない含硫黄PAHの合成にも挑戦し、骨格の構築には成功した。

今後は、モデル反応として拡張ヘキサベンゾコロネンと金属リチウムとの錯体化を試みる。また、本研究で得られる分子性グラフェンを酸化し、どこがどのように酸素化されているかを原子レベルで明確にする。得られた「分子性酸化グラフェン」を用いた触媒反応にも挑戦する。

10. キーワード

(1) 有機半導體

(2) 分子デバイス

(3) アセン

(4)

(5)

(6)

(7)

(8)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

 $(1 \ / \ 1 \ 0)$

11. 現在までの達成度

(区分) (1) 当初の計画以上に進展している。

(理由)

合理的な「分子性グラフェン」(拡張型ヘキサベンゾコロネン) の合成ルート確立とその物性の探索を目的とし研究をスタートしたが、すでに多置換ピレンからわずか 2 ステップで拡張型ヘキサベンゾコロネンの合成を達成した。化合物の溶解性を確保するために長鎖アルキル基を導入し、各種測定や成膜性に全く支障がないほど有機溶媒に溶解、かつ単結晶の作成も可能である絶妙な溶解性を達成できた。

バルクのグラファイトのもつ特徴が分子性グラフェンでどう現れるか調査するため、まずは単結晶の作成とキャリア移動度の測定に挑戦した。絶妙な溶解度が達成されたおかげで拡張型ヘキサベンゾコロネンの単結晶が得られ、マイクロ波を用いた電導度測定が可能となった。電子アクセプターとしてフラーレン C60 を混ぜて単結晶を作成したところ、幸運なことにドナーとアクセプターが分離積層型で単結晶となった。すなわちドナー性の平面分子がπスタックによって電荷のキャリアパスを形成した。望外にも、マイクロ波分光によって有機物としては最高クラスの移動度が得られた。また、別の合成ルートでテトラベンゾペリベンタセンの合成にも成功し、天然には存在しない、ベータグラファイト型の結晶構造を得た。丁寧に電気化学測定を行った結果、5 電子もの蓄電能力があることを確認した。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

今後は、バルクのグラファイトのもつ特徴が分子性グラフェンでどう現れるか、モデル反応として拡張ヘキサベンゾコロネンと金属リチウムとの錯体化を試みる。また、本研究で得られる分子性グラフェンを酸化し、どこがどのように酸素化されているかを原子レベルで明確にする。得られた「分子性酸化グラフェン」を用いた触媒反応にも挑戦する。含硫黄 PAH の合成にも挑戦し、2 電子酸化体の構造解析を試みる。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

(使用計画)

13.研究発表(平成26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(4)件 うち査読付論文 計(4)件

著 者 名		論 文 標 題				
Masataka Yamashita, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Synthesis and Solid-State Structures of a Tetrathiafulvalene-Conjugated Bistetracene				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
Chem. Eur. J.		有	20	2	014	6309-6314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201304997						

著 者 名		論 文 標 題				
Akinobu Matsumoto, Mitsuharu Suzuki, Daiki Kuzuhara, Junpei Yuasa, Tsuyoshi Kawai, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		A kinetically protected pyrene: molecular design, bright blue emission in the crystalline state and aromaticity relocation in its dicationic species				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
Chem. Commun.		有	50	2	0 1 4	10956-10958
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C4CC03645J						

著 者 名		論 文 標 題						
Tatsuya Aotake, Mitsuharu Suzuki, Naoki Aratani, Junpei Yuasa, Daiki Kuzuhara, Hironobu Hayashi, Haruyuki Nakano, Tsuyoshi Kawai, Jishan Wu Hiroko Yamada		9,9'-Anthryl-Anthroxyl Radicals: Strategic Stabilization of Highly Reactive Phenoxyl Radicals						
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年			最初と最後の頁	
Chem. Commun.		有	51	2	0	1	5	6734-6737
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)								
10.1039/C4CC10104A								

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】			
Masataka Yamashita, Hironobu Hayashi, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		An electron-deficient tetrathiafulvalene-conjugated bistetracene			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Tetrahedron Letters		有	56	2 0 1 5	印刷中
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
なし					

(学会発表) 計(20)件 うち招待講演 計(3)件

発 表 者 名		発 表 標 題	
Daiki Kuzuhara, Haruka Nakaoka, Takuya Okabe, Mika Sakaguchi, Hiroyuki Saeki, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Synthesis of p-expanded porphycene derivatives toward organic electronics	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines 招待講演(招待講演)		2014年06月22日～2014年06月27日	Istanbul (Turkey)

発 表 者 名		発 表 標 題	
A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada		Novel synthetic strategy of a peripentacene skelton	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
NIMS conference 2014		2014年07月01日～2014年07月03日	つくば国際会議場エポカル(茨城県つくば市)

発 表 者 名		発 表 標 題	
T. Aotake, M. Suzuki, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada		Synthesis and oxidative properties of bisanthrathianthrene	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
NIMS conference 2014		2014年07月01日～2014年07月03日	つくば国際会議場エポカル(茨城県つくば市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
T. Aotake, M. Suzuki, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada	PHOTOACTIVATABLE BODIPY FLUOROPHORES HAVING ANTHRACENE α - DIKETONE AS A PHOTOSWICH UNIT	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry	2014年07月13日 ~ 2014年07月18日	Bordeaux (France)

発 表 者 名	発 表 標 題	
M. Kojima, N. Aratani, G. Yamada	Synthesis of Benzene-fused Perylene Bisimide Oligomers	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
Curved Organic Pi Molecules	2014年10月19日 ~ 2014年10月21日	京大化研(京都府宇治市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada	Synthesis and Physical Properties of a Tetrabenzoperipentacene	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
Curved Organic Pi Molecules	2014年10月19日 ~ 2014年10月21日	京大化研(京都府宇治市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
A. Tamoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada	Synthesis and physical properties of fused pyrene trimers	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
Curved Organic Pi Molecules	2014年10月19日 ~ 2014年10月21日	京大化研(京都府宇治市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
N. Aratani	Exploration of Photophysical Properties of Designed Multi- π -conjugated Systems	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
8th Asian Photochemistry Conference 2014 招待講演(招待講演)	2014年11月11日～2014年11月13日	Trivandrum (India)

発 表 者 名	発 表 標 題	
N. Aratani, A. Matsumoto, A. Tamoto, K. Sezukuri, M. Kojima, D. Kuzuhara, M. Suzuki, H. Yamada	Development of Large Photofunctional Multi-chromophoric Systems	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2014 International Conference on Artificial Photosynthesis	2014年11月24日～2014年11月28日	淡路夢舞台国際会議場(兵庫県淡路市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
荒谷直樹	光機能性巨大ポルフィリンアレイの創製	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第25回基礎有機化学討論会 招待講演(招待講演)	2014年09月07日～2014年09月09日	東北大学(宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
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	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第25回基礎有機化学討論会	2014年09月07日～2014年09月09日	東北大学(宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
坂口三佳・葛原大軌・山田容子・荒谷直樹	キノキサリン縮環ポルフィセンの合成および置換基効果の物性評価	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第25回基礎有機化学討論会	2014年09月07日～2014年09月09日	東北大学(宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
森康行・葛原大軌・鈴木充朗・荒谷直樹・山田容子	[14]トリフィリン(2.1.1)ルテニウム錯体の合成と反応性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第25回基礎有機化学討論会	2014年09月07日～2014年09月09日	東北大学(宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
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	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第25回基礎有機化学討論会	2014年09月07日～2014年09月09日	東北大学(宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
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	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2014年光化学討論会	2014年10月11日～2014年10月13日	北海道大学(北海道札幌市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
NAKAUCHI, Aki; SUZUKI, Mitsuharu; ARATANI, Naoki; YAMADA, Hiroko	Solution-Processable Photoprecursors of Hole-Transporting Materials for Multilayer Organic Photovoltaic Films	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第95春季年会	2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部(千葉県船橋市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
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ーレン誘導体の合成と性質	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第95春季年会	2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部(千葉県船橋市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
河津 信介・葛原 大軌・林 宏暢・荒谷 直樹・山田 容子	オキサトリフィリンおよび金属錯体の合成と物性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第95春季年会	2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部(千葉県船橋市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
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	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第95春季年会	2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部(千葉県船橋市)

発 表 者 名		発 表 標 題	
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	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第95春季年会		2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部(千葉県船橋市)

〔図書〕計(1)件

著 者 名		出 版 社	
荒谷直樹他		三共出版	
書 名 【発行確定】			総ページ数
光エネルギーによる物質変換の化学			印刷中
			2 0 1 5

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

〔取得〕計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.備考

最近の研究結果

http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/Yamada_Research_Group/publications.html

publications

http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/Yamada_Research_Group/publications_aratani.html