

平成27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) (一般)

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

現在もっともホットな研究対象の一つであるグラフェンのモデル研究として、構造の明確な、分子として扱うことが可能な“グラフェン性”を示す化合物「ナノグラフェン」の科学を探究している。

ナフタレン置換ピレンを合成し、強力な酸化条件による縮環反応により、これまで全く合成例のないペリペンタセンをテトラベンゾ体として初めて単離することに成功した。単結晶の作成にも成功し、小さい骨格ながら既に「ナノグラファイト」様の重なり方を示していることを明らかにした。溶液の蛍光発光 ($\Phi=37\%$)、異様に小さいストークスシフト (~ 10 cm) などの特長があるが、電気化学測定において5電子の可逆な酸化波を観測できたことは特筆に値する。

また、ピレンの修飾位置を調整し、4,5-ジプロモ9,10-ジアルコキシピレンからわずか2ステップでsp²炭素48個からなる分子性ナノグラフェンの合成に成功した。結晶構造を確認したところ、 π 平面がカラム状をなし、トランスファー積分も十分大きい状態であった。そこで固体中でフラーレンC60と錯体を形成させようと共結晶の作成を試みた。幸運にも単結晶が得られ、解析したところ、予想に反してナノグラフェン分子とフラーレンが相分離し、交互貫入型の構造をとっていた。ドナーのみ、アクセプターのみが積層するというエントロピー的は一見不利な会合が形成できたことは面白い。光発生キャリアーとキャリアー伝達に優れた構造をしているのではないかと考え、TRMC法で電荷移動度を見届けたところ、 $\Phi \Sigma \mu$ が 6.0×10^{-4} cm² V⁻¹ s⁻¹ と有機物としては非常に大きい値であった。さらにフラーレンC70との共結晶を作成したところ、C60とほとんど同じ格子定数を示す単結晶が得られた。フラーレンのサイズの違いによる物性の変化を調べる予定でいる。

更にペリレンの対面型2量体及び3量体の合成に成功した。

10. キーワード

(1) 有機半導体

(2) 分子デバイス

(3) アセン

(4) グラフエン

(5) 超分子

(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 2)

11. 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)

もともとの研究計画によって進めていた縮環ピレン 3 量体とテトラベンゾペリペンタセンの合成と物性探索に加えて、あらたに 1,8-ナフタレン架橋ペリレン 2 量体および 3 量体の合成に成功し、それぞれの単結晶を得ることに成功した。その結晶構造からは共有結合で構成された初めての分子性グラファイトとも呼べる分子の姿を見ることができた。これまでの分子性グラフェンの科学に加え、今後新しく分子性グラファイトの科学を展開することが、世界に先駆けて可能となる。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

もともとの研究計画にあるように、「分子性酸化グラフェン」、含硫黄オリゴアセン、含硫黄グラフェンの合成に挑戦する。これに加えて「分子性グラファイト」の科学を展開し、インターカレーションやエキサイマー特性について精査する。今後も化合物の同定に可能な限り X 線単結晶構造解析を利用し、原子レベルで明確な議論を心掛ける。

(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27年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(13)件/うち査読付論文 計(13)件/うち国際共著論文 計(8)件/うちオープンアクセス 計(1)件

著 者 名		論 文 標 題				
C. Wang, T. Okabe, G. Long, D. Kuzuhara, Y. Zhao, N. Aratani, H. Yamada and Q. Zhang		A Novel D-pi-A Small Molecule with N-heteroacene as Acceptor Moiety for Photovoltaic Application				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Dyes and Pigments		有	122	2015	231-237	該当する
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.dyepig.2015.06.029						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
M. Yamashita, H. Hayashi, Naoki Aratani and 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	国際共著
Tetrahedron Lett.		有	56	2015	3804-3808	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.tetlet.2015.04.080						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
C. Wang, M. Yamashita, B. Hu, Y. Zhou, J. Wang, J. Wu, F. Huo, P. S. Lee, N. Aratani, H. Yamada and Q. Zhang		Synthesis, Characterization and Memory Performance of Two Organic Small Molecules through Donor-acceptor Design				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Asian J. Org. Chem.		有	4	2015	646-651	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/ajoc.201500087						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
C. Quinton, M. Suzuki, Y. Kaneshige, Y. Tatenaka, C. Katagiri, Y. Yamaguchi, D. Kuzuhara, N. Aratani, K. Nakayama and H. Yamada		Evaluation of semiconducting molecular thin films solution-processed via the photoprecursor approach: the case of hexyl-substituted thinoanthracenes				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
J. Mater. Chem. C		有	3	2 0 1 5	5995-6005	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c5tc00794a						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, H. Hayashi, N. Aratani and H. Yamada		Tetrabenzoperipentacene: Stable Five-Electron Donating Ability and a Discrete Triple-Layered β -Graphite Form in the Solid State				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Angew. Chem. Int. Ed.		有	54	2 0 1 5	8175-8178	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/anie.201502466						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
M. Kojima, H. Hayashi, T. Aotake, S. Ikeda, M. Suzuki, N. Aratani, Daiki Kuzuhara and H. Yamada		Indolizino[5,6-b]quinoxaline Derivatives: Intramolecular Charge Transfer Characters and NIR Fluorescence				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Chem. Asian J.		有	10	2 0 1 5	2337-2341	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/asia.201500597						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
D. Kuzuhara, S. Miyake, H. Moriyama, Y. Tamura, N. Aratani and H. Yamada		Facile synthesis of indolizino[3,4,5-ab]isoindoles by an acid-induced cyclization of 1,2-di(1H-pyrrol-2-yl)benzenes				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Tetrahedron Lett.		有	56	2 0 1 5	5564-5567	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.tetlet.2015.08.044						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
C. Wang J. Zhang G. Long N. Aratani* H. Yamada* Y. Zhao Qichun Zhang		Synthesis, Structure, and Air-stable N-type Field-Effect Transistor Behaviors of Functionalized Octaazanonacene-8,19-dione				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Angew. Chem. Int. Ed.		有	54	2 0 1 5	6292-6296	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/anie.201500972						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
Zilong Wang, Jianwei Miao, Guankui Long, Peiyang Gu, Junbo Li, Naoki Aratani, Hiroko Yamada, Bin Liu, and Qichun Zhang		Full Characterization and Photoelectrochemical Behavior of Pyrene-fused Octaazadecacene and Tetrazaaoctacene				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Chem. Asian J.		有	11	2 0 1 6	482-485	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/asia.201501276						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
Jing Zhang, Chengyuan Wang, Guankui Long, Naoki Aratani, Hiroko Yamada, Qichun Zhang		Fusing N-heteroacene analogues into one "kinked" molecule with slipped two-dimensional ladder-like packing				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Chem. Sci.		有	7	2016	1309-1313	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C5SC03604F						
オープンアクセス						
オープンアクセスとしている (また、その予定である)						

著 者 名		論 文 標 題				
Pan Hu, Sangsu Lee, Tun Seng Herng, Naoki Aratani, Théo P. Gonçalves, Qingbiao Qi, Xueliang Shi, Hiroko Yamada, Kuo-Wei Huang, Jun Ding, Dongho Kim, and Jishan Wu		Toward Tetraradicaloid: The Effect of Fusion Mode on Radical Character and Chemical Reactivity				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
J. Am. Chem. Soc.		有	138	2016	1065-1077	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/jacs.5b12532						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
Gaole Dai, Jingjing Chang, Jie Luo, Shaoqiang Dong, Naoki Aratani, Bin Zheng, Kuo-Wei Huang, Hiroko Yamada and Chunyan Chi		Z-Shaped Pentaleno-Acene Dimers with High Stability and Small Band Gap				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Angew. Chem. Int. Ed.		有	55	2016	2693-2696	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/anie.201508919						
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						

著 者 名		論 文 標 題				
Yong Ni, Sangsu Lee, Minjung Son, Naoki Aratani, Masatoshi Ishida, Animesh Samanta, Hiroko Yamada, Young-Tae Chang, Hiroyuki Furuta, Dongho Kim, and Jishan Wu		A Diradical Approach towards BODIPY-Based Dyes with Intense Near-Infrared Absorption around $\lambda = 1100$ nm				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Angew. Chem. Int. Ed.		有	55	2016	2815-2819	該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/anie.201511151						
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						

〔学会発表〕 計(16)件ノうち招待講演 計(3)件ノうち国際学会 計(7)件

発 表 者 名		発 表 標 題	
D. Kuzuhara, K. Takahashi, N. Yamada, Y. Yamaguchi, M. Suzuki, N. Aratani, K. Nakayama and H. Yamada		Synthesis of Benzoporphyrin-Diketopyrrolopyrrole Conjugates and Application for Organic Solar Cells	
学 会 等 名		発表年月日	発表場所
227th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)		2015年05月24日 ~ 2015年05月28日	Chicago (USA)

発 表 者 名		発 表 標 題	
Masataka Yamashita, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani, Alejandro Briseno, Lei Zhang and Hiroko Yamada		Synthesis and Properties of Silylethynyl-Substituted Tetracene-Fused TTFs	
学 会 等 名		発表年月日	発表場所
ISNA16 (国際学会)		2015年07月05日 ~ 2015年07月10日	Madrid (Spain)

発 表 者 名		発 表 標 題	
Akira Tamoto, Naoki Aratani and Hiroko Yamada		Structure analysis and physical properties of fused pyrene trimers	
学 会 等 名		発表年月日	発表場所
ISNA16 (国際学会)		2015年07月05日 ~ 2015年07月10日	Madrid (Spain)

発 表 者 名	発 表 標 題	
Akinobu Matsumoto, Mitsuharu Suzuki, Daiki Kuzuhara, Hironobu Hayashi, Naoki Aratani and Hiroko Yamada	Synthesis and Physical Properties of a Tetrabenzoperipentacene	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
ISNA16(国際学会)	2015年07月05日 ~ 2015年07月10日	Madrid (Spain)

発 表 者 名	発 表 標 題	
D. Kuzuhara, K. Takahashi, N. Yamada, Y. Yamagichi, N. Aratani, K. Nakayama and H. Yamada	Benzoporphyrin Diketopyrrolopyrrole Conjugates based Organic Solar Cells	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
12th International Symposium on Functional pi-electron systems (国際学会)	2015年07月19日 ~ 2015年07月24日	Seattle, USA

発 表 者 名	発 表 標 題	
浅田徹, 荒谷直樹, 山田容子	近赤外吸収ジケトピロロピロール多量体の合成と光物性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2015光化学討論会	2015年09月09日 ~ 2015年09月11日	大阪市立大学(大阪府大阪市)

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量体の光学特性と機能開拓	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2015光化学討論会	2015年09月09日 ~ 2015年09月11日	大阪市立大学(大阪府大阪市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
山下 正貴, 荒谷 直樹, Burnett Ned, Zhang Lei, Briseno Alejandro, 山田容子	イミドナフタレン縮環TTFの合成と物性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第26回基礎有機化学討論会	2015年09月24日 ~ 2015年09月26日	愛媛大学(愛媛県松山市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
松本 彬伸, 荒谷 直樹, 山田 容子	ピレンおよびペリレン酸化種の物性と芳香族性の変化	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第26回基礎有機化学討論会	2015年09月24日 ~ 2015年09月26日	愛媛大学(愛媛県松山市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
岡部 拓也, 葛原 大軌, 荒谷 直樹, 山田 容子	新規n型有機半導体材料を志向した非平面構造を有するボルフィセン二量体の合成	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第26回基礎有機化学討論会	2015年09月24日 ~ 2015年09月26日	愛媛大学(愛媛県松山市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
高橋功太郎, Bowen Shan, 葛原大軌, 鈴木充朗, 荒谷直樹, 小金澤智之, Qian Miao, 山田容子	可溶性テトラベンゾボルフィリンの溶液塗布による有機薄膜トランジスタ特性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第26回基礎有機化学討論会	2015年09月24日 ~ 2015年09月26日	愛媛大学(愛媛県松山市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
Kotaro Takahashi, Bowen Shan, Xiaomin Xu, Daiki Kuzuhara, Mitsuharu Suzuki, Naoki Aratani, Tomoyuki Koganezawa, Qian Miao and Hiroko Yamada	Solution-processed organic field-effect transistors of soluble tetrabenzoporphyrins	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2015 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)	2015年11月29日 ~ 2015年12月04日	Boston, USA

発 表 者 名	発 表 標 題	
A. Matsumoto, A. Tamoto, T. Murayama, N. Aratani, H. Yamada	From Nanographene to Molecular Graphite	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
The 3rd Tokyo Tech-Rutgers ICC Meetings (招待講演) (国際学会)	2016年01月13日 ~ 2016年01月13日	奈良先端大 (奈良県生駒市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
村山 智寿・荒谷 直樹・山田 容子	対面型ペリレン二量体の合成と物性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第96春年会	2016年03月24日 ~ 2016年03月27日	同志社大学 (京都府京田辺市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
浅田 徹・荒谷 直樹・山田 容子	ピチオフェン架橋ジテピロピロールオリゴマーの光物性と電気化学特性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第96春年会	2016年03月24日 ~ 2016年03月27日	同志社大学 (京都府京田辺市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
荒谷直樹・松本彬伸・田本彬・村山智寿・山田容子	ビレンに基づく分子性グラフェンの構築と電子物性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
3D活性サイト科学 第三回成果報告会(招待講演)	2016年03月07日 ~ 2016年03月09日	名古屋工業大学(愛知県名古屋市)

(図書) 計(0)件

著 者 名	出 版 社		
書 名	発行年	総ページ数	

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(1)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
有機化合物及びその利用	荒谷直樹 山田容子 山本達也 井内俊文 青竹達也	同左	特許、特願2016-011879	2016年01月25日	国内

(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. 科研費を使用して開催した国際研究集会

(国際研究集会) 計(0)件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

16.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1)国際共同研究：国際共同研究である

共同研究相手国	相手方研究機関			
シンガポール	National University of Singapore	Nanyang Technological University	-	-
USA	University of Massachusetts, Amherst	-	-	-
デンマーク	Aarhus University	-	-	-
香港	香港中華大学	-	-	-
ドイツ	University Tübingen	-	-	-
-				

17.備考

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 有機光分子科学研究室
http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/Yamada_Research_Group/index.html