

平成27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）

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

新学術領域研究（研究領域提案型）

4. 研究期間

平成27年度～平成28年度

5. 課題番号

1

5

H

0

0

8

7

6

6. 研究課題名

電荷非局在型色素に基づく光捕集システムの構築

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
60372562	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

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

9. 研究実績の概要

近赤外領域に吸収帯および発光をもつ化合物は、生体活動を可視化するためのイメージング材料の中でも生体の吸収が少ない領域（生体窓）を利用できるため、光を用いた生体非侵襲材料として望まれている。本研究では、 π 共役系の拡張と分子内電荷の非局在化を組み合わせることににより、キサントン系色素よりさらに長波長に吸収と発光を示す化学的に安定な新規近赤外吸収・発光分子の構築を目指した。

キサントン系色素であるフルオロンの π 共役系を拡張した分子1の合成は達成され、吸収スペクトル測定および発光スペクトル測定を行った結果、分子1のアニオン(1-A)は近赤外領域の778 nmを極大とする吸収および809 nmを極大とする蛍光を示すことを明らかにできた。フルオロンのアニオンと比較を行うと、それぞれ約250 nm長波長シフトしていることが示された。しかしながら、この分子1の脱プロトン化体は、室内光、酸素雰囲気下で速やかに退色し、またわずかな水分によっても求核攻撃を受けやすいことが明らかとなった。このため、13位にある求核攻撃を受けやすい炭素を、フェニル基の両オルトにフッ素を導入することで立体的に保護し、化学的な安定性の確保を検討した。アセトニトリル中、DBUにより脱プロトン化し、吸収・発光スペクトル測定を行った結果、アニオンF2-1-Aは分子1よりも若干長波長シフトし、近赤外領域の802 nmを極大とする吸収および837 nmを極大とする蛍光を示すことが明らかとなった。アニオン1-AとF2-1-Aについて安定性の評価を行った結果、F2-1-Aは1-Aと比較してDMSO溶液中、酸素雰囲気下、光照射条件において2倍程度安定であることが明らかとなった。

10. キーワード

(1) 人工光合成

(2) 近赤外吸収

(3) 近赤外発光

(4) 有機半導体

(5)

(6)

(7)

(8)

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)

人工光アンテナ分子を合成して、従来のアンテナ分子では不可能であった可視から近赤外領域までの高効率光捕集を達成することを目的とし、 π 拡張型フルオロンの合成に成功した。 π 共役系を高いアスペクト比を保ったままに拡張することによって、比較的少ない芳香環ユニット数で吸収波長の長波長化が可能であることを明らかにし、発表後すでに3件の共同研究（国内2件、国外1件）に繋がっている。有望な分子であり、国内特許も出願中である。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

いよいよ、中央のベンゼン環に硫黄と窒素を導入した、メチレンブルーの有機合成化学的改変をテーマとする。ヘテロ原子を導入することによって、 π 電子共役系の変化に対して分子が柔軟な対応をすることが予想される。更に基本的には水溶性で有り、カウンターアニオンを変化するだけでメディアに対する溶解度も劇的に変わるはずである。両サイドの置換基も変化させる。

13. 研究発表 (平成27年度の研究成果)

(雑誌論文) 計 (11) 件 / うち査読付論文 計 (11) 件 / うち国際共著論文 計 (5) 件 / うちオープンアクセス 計 (0) 件

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	2 0 1 5	3804-3808	—
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				
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	56	2 0 1 5	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				
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					

(課題番号: 15H00876)

(注) ・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

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				
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						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著 者 名		論 文 標 題				
Pan Hu, Sangsu Lee, Tun Seng Heng, Naoki Aratani, Théo P. Gonçalves, Qingbiao Qi, Xueliang Shi, Hiroko Yamada, Kuo-Wei Huang, Jun Ding, Dongho Kim, and Jishan Wu		Toward Tetradicaloid: 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	2 0 1 6	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						

著 者 名		論 文 標 題				
Kyohei Sezukuri, Mitsuharu Suzuki, Hironobu Hayashi, Daiki Kuzuhara, Naoki Aratani and Hiroko Yamada		A laterally π -expanded fluorone dye as an efficient near infrared fluorophore				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著
Chem. Commun.		有	52	2 0 1 6	4872-4875	—
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C6CC00237D						
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／うち招待講演 計 (3) 件／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, Brisenro 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ポ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ポ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	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ケトピロ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	ピ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