

様 式 C - 7 - 1

令和元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 共役系化合物の構築

4．研究期間

平成29年度～令和元年度

5．領域番号・区分

-

6．研究実績の概要

多環芳香族炭化水素（PAH）は半導体や発光材料として有用な化合物であり、グラフェンやカーボンナノチューブなどナノカーボン材料の部分構造であることから、有機エレクトロニクス材料への応用が期待されており、近年盛んに研究されている。

今年度は高い蛍光量子収率を有するピレンの特性を活かして、効率的な共役拡張を伴った大環状分子の開発に挑戦した。ジプロモピレンを原料とし、ニッケルを用いた山本反応により一連の環状ピレンCPnをワンポットでの合成に成功した。環状オリゴマーのみが得られていることを高分解能質量分析により19量体まで確認した。この中で環状3～8量体は単離に成功し、特性評価の結果、共役拡張による吸収スペクトルの長波長シフトが確認できた。さらに、それぞれの環サイズに応じて独自の化学を明らかにした。

立体的な組み合わせから生成が難しいと考えられていた環状3量体CP3の単離に成功し、単結晶X線構造解析により高度に歪んだ構造であることを明らかにした。また、一連の環状ピレンの蛍光は、ジクロロメタン中で約460 nmの青色の発光を示すが、CP3のみは特に長波長化した599 nmのオレンジ色の発光を示した。CP3は通常堅牢な平面分子であるピレンが外向きに反るほどの束縛があり、ピレン間の強力な電子的相互作用を引き起こし、これまでに報告された全ピレン系発光団の中で最も長波長シフトした。さらに、CP3は室内光下で一重項酸素と反応し、時間経過とともに481 nmの水色発光を示す化合物に定量的に変化することを見出した。生成物の単結晶X線構造解析より、炭素-炭素結合間に酸素原子が挿入したCP3Oであることを明らかにした。これは、高歪みを解消するエネルギーが反応の駆動力であり、金属を用いないビアリールの炭素-炭素単結合開裂による直截的な酸素の挿入の初めての例である。

7．キーワード

有機化学 複合材料・物性 アセン 有機半導体 ナノグラフェン

8．現在までの進捗状況

区分
理由
令和元年度が最終年度であるため、記入しない。

1 版

9. 今後の研究の推進方策

令和元年度が最終年度であるため、記入しない。

10. 研究発表（令和元年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著論文 1件／うちオープンアクセス 0件）

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 -

1. 著者名 Kurosaki Ryo, Hayashi Hironobu, Suzuki Mitsuharu, Jiang Julong, Hatanaka Miho, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 10
2. 論文標題 A remarkably strained cyclopyrenylene trimer that undergoes metal-free direct oxygen insertion into the biaryl C-C -bond	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6785 ~ 6790
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9SC01777A	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 Xue Songlin, Kuzuhara Daiki, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 58
2. 論文標題 Control of Aromaticity and cis / trans Isomeric Structure of Non Planar Hexaphyrin(2.1.2.1.2.1) and Metal Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12524 ~ 12528
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201906946	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 Yamauchi Mitsuaki, Yokoyama Kosuke, Aratani Naoki, Yamada Hiroko, Masuo Sadahiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Crystallization Induced Emission of Azobenzene Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 14173 ~ 14178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201908121	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 Kuzuhara Daiki, Nakaoka Haruka, Matsuo Kyohei, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 23
2. 論文標題 2,7,12,17-Tetra(2,5-thienylene)-substituted porphycenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 898 ~ 907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500743	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 Kurosaki Ryo, Suzuki Mitsuharu, Hayashi Hironobu, Fujiki Michiya, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 55
2. 論文標題 Torsional chirality generation based on cyclic oligomers constructed from an odd number of pyrenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9618 ~ 9621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC03123E	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 Hayashi Hironobu, Kato Yuki, Matsumoto Akinobu, Shikita So, Aizawa Naoya, Suzuki Mitsuharu, Aratani Naoki, Yasuda Takuma, Yamada Hiroko	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis of Anthracene Derivatives with Azaacene Containing Iptycene Wings and the Utilization as a Dopant for Solution Processed Organic Light Emitting Diodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 15565 ~ 15571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903476	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 版

1. 著者名 Jeong Eunjeong, Takahashi Kohtaro, Rajagopal Shinaj K., Koganezawa Tomoyuki, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Suzuki Mitsuharu, Nguyen Thuc-Quyen, Yamada Hiroko	4. 巻 85
2. 論文標題 Orbital-Energy Modulation of Tetrabenzoporphyrin-Derived Non-Fullerene Acceptors for Improved Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 168 ~ 178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02386	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 Suzuki Mitsuharu, Terai Kengo, Quinton Cassandre, Hayashi Hironobu, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 11
2. 論文標題 Open-circuit-voltage shift of over 0.5 V in organic photovoltaic cells induced by a minor structural difference in alkyl substituents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1825 ~ 1831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sc04956h	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 Kuzuhara Daiki, Furukawa Wataru, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4. 巻 24
2. 論文標題 Cyclic butadiyne-linked porphyrin(2.1.2.1) oligomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 489 ~ 497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619501931	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 Kano Haruka, Uehara Keiji, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 16
2. 論文標題 Direct borylation of terrylene and quaterrylene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 621 ~ 627
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.16.58	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16件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1．発表者名 川村真由・林宏暢・荒谷直樹・山田容子
2．発表標題 エッジ修飾グラフェンナノリボン作製を目指した前駆体合成
3．学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4．発表年 2019年

1．発表者名 黒崎 澪・畑中美穂・荒谷直樹・山田容子
2．発表標題 高歪み[3]シクロ-1,8-ピレニレンの合成と炭素-炭素結合開裂反応
3．学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4．発表年 2019年

1．発表者名 荒谷直樹
2．発表標題 ユニークな構造をもつ 拡張ピレンの合成と物性
3．学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム（招待講演）
4．発表年 2019年

1．発表者名 加納春華・荒谷直樹・山田容子
2．発表標題 C70への二重付加反応によるキラルフラーレンの創製
3．学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4．発表年 2019年

1 版

1. 発表者名 荒谷直樹
2. 発表標題 ユニークな構造をもつピレン誘導体の合成と物性
3. 学会等名 日本学術振興会 情報科学用有機材料第 1 4 2 委員会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒崎 澪・山田 容子・荒谷 直樹
2. 発表標題 2つのナノ空間をもつ環状ピレン多量体による分子認識
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加納春華・藤木道也・山田容子・荒谷直樹
2. 発表標題 C70 への二重付加反応によるキラルフラレーンの合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荒谷 直樹・上原 慧士・松尾 恭平・山田 容子
2. 発表標題 アズレン置換オリゴリレンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森本 裕詞・松尾 恭平・山田 容子・荒谷 直樹
2. 発表標題 拡張フェロセンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊東 俊昭・荒谷 直樹・山田 容子
2. 発表標題 近赤外蛍光を指向した 共役拡張ローダミンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Peifeng Mei, Naoki Aratani, and Hiroko Yamada
2. 発表標題 Facile Synthesis of Cyclic π -Conjugated Compounds by Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Kurosaki, Naoki Aratani, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Structure-based Unique Properties of Cyclo-1,8-pyrenylenes
3. 学会等名 ISNA18 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 版

1. 発表者名 伊藤 達哉, 鈴木 充朗, Jeong Eunjeong, 小金澤 智之, 荒谷 直樹, 山田 容子
2. 発表標題 5,15-置換テトラベンゾポルフィリン誘導体の薄膜においてアルキル鎖長が分子配列および電荷キャリア輸送特性に与える影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ジョン ウンジョン, 鈴木 充朗, 荒谷 直樹, 山田 容子
2. 発表標題 熱前駆体法で成膜したテトラベンゾポルフィリン誘導体をアクセプター材料とするパルクヘテロジャンクション型有機太陽電池
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上 裕也・林 宏暢・荒谷 直樹・山田 容子
2. 発表標題 ジケトンとジアミンによる脱水縮合反応を用いた環状分子合成手法の開拓
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 戸田 夏木・松尾 恭平・荒谷 直樹・山田容子
2. 発表標題 ピリリウム環を組み込んだ縮合多環式芳香族化合物の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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

-

1 4 . 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
https://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/index.html