

様 式 F - 7 - 1

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（令和元年度）

			機関番号	1 4 6 0 3
所属研究機関名称 奈良先端科学技術大学院大学				
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 挑戦的研究（萌芽）

2．課題番号 19K22112

3．研究課題名 n型半導体特性を有する非平面グラフェンのボトムアップ合成

4．補助事業期間 令和元年度～令和2年度

5．研究実績の概要

申請者はこれまでPAHに対する置換基導入による機能化に取り組んでいる。すでに、難溶性オリゴリレンの直接ホウ素化およびそのカップリング反応による誘導体化、[70]フラーレンに対する二重付加反応による分子構造のキラル化およびキロプティカル特性化を通じて、平面状および球状π電子系への置換基導入による機能化を達成した。いずれも母骨格は代表的な難溶性PAHであるが、今後の大発展への足掛かりとなる成果である。特に、その難溶性からこれまで基質として扱われることのなかったテリレン、クアテリレンを溶けないまま直接ホウ素化することで可溶化・官能基化することは今までにない、独創的なアイデアである。三つ以上のナフタレンユニットをもつオリゴリレンは、その初合成から50年以上経つにもかかわらず、合成の困難性および極端に低い溶解度のために、これまでほとんど研究されていない。難溶性テリレンおよびクアテリレンに対して直接置換基を導入する反応は現在までに例が無く、すなわち後修飾による誘導体化は未報告である。そのため置換基の導入は、通常リレン骨格を生成する前に行う必要があるが、オリゴリレン骨格合成時の過酷な条件に耐えなければならないため、その種類は非常に限定されている。そこで本研究では、反応の位置選択性、溶解性、応用性を鑑みて、Ir触媒による直接ホウ素化反応を用い、難溶性テリレンおよびクアテリレンの可溶性誘導体化に挑戦し、高選択・高収率で四置換体を得た。さらに、テトラホウ素化テリレンTB4とメシチレンとのSuzuki-Miyauraクロスカップリング反応に成功し、ホウ素化オリゴリレンの合成中間体としての有用性を実証した。この結果は、種々の機能性オリゴリレン誘導体への非常に有望な経路を提供する。

6．キーワード

有機化学 複合材料 ナノカーボン 曲面π電子系

7．現在までの進捗状況

区分	(2) おおむね順調に進展している。
理由	三つ以上のナフタレンユニットをもつオリゴリレンは、その初合成から50年以上経つにもかかわらず、合成の困難性および極端に低い溶解度のために、これまでほとんど研究されていない。難溶性テリレンおよびクアテリレンに対して直接置換基を導入する反応は現在までに例が無く、すなわち後修飾による誘導体化は未報告である。そのため置換基の導入は、通常リレン骨格を生成する前に行う必要があるが、オリゴリレン骨格合成時の過酷な条件に耐えなければならないため、その種類は非常に限定されている。そこで本研究では、反応の位置選択性、溶解性、応用性を鑑みて、Ir触媒による直接ホウ素化反応を用い、難溶性テリレンおよびクアテリレンの可溶性誘導体化に挑戦し、高選択・高収率で四置換体を得た。さらに、テトラホウ素化テリレンTB4とメシチレンとのSuzuki-Miyauraクロスカップリング反応に成功し、ホウ素化オリゴリレンの合成中間体としての有用性を実証した。この結果は、種々の機能性オリゴリレン誘導体への非常に有望な経路を提供する。

2 版

8. 今後の研究の推進方策

ベンゼン環から平面型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。一方で、ヘテロ元素を導入するなどで曲面をもたせたグラフェン型分子は特異な物性が得られることが徐々に明らかにされ、ホットな研究領域になりつつある。本研究では、炭素シートを曲げることで溶解性が向上することに着目する。効果的に5員環を導入することで曲面と電子受容性を同時に獲得する戦略に基づき、ポウル型分子であるコラニユレンの縮環多量体の合成により、新規有機n型半導体化合物群を開発する。

具体的には、鈴木-宮浦クロスカップリングとそれに続く酸化的縮環反応を利用してこれを繰り返すことにより、炭素原子20個からなる曲面をもつコラニユレン同士を縮環してポウル構造を複数有する分子性グラフェンを合成する。

9. 次年度使用が生じた理由と使用計画

新型コロナウイルスの影響による学会参加の中止、国際会議の中止、2020年3月以降の実質的な研究活動の中止による消耗品・備品の未発注などにより予定予算を消費しなかった。2020年度の研究活動再開と同時に実験の準備として消耗品の購入に充て、これらの予算は消化される。

10. 研究発表（令和元年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件／うち国際共著 0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 σ -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 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 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 -

2 版

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8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

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π拡張ピレンの合成と物性
3. 学会等名 第13回有機π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 ユニークな構造をもつπ拡張ピレンの合成と物性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π電子系シンポジウム
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 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
4. 発表年 2019年

2 版

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
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

-

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