

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

新学術領域研究（研究領域提案型）

2．課題番号

19H04584

3．研究課題名

キラルフラレーンを鋳型とする不斉転写システムの構築

4．研究期間

令和元年度～令和２年度

5．領域番号・区分

2802

公募研究

6．研究実績の概要

フラレーンC70の二つの二重結合に置換基を付加して生成したキラルフラレーンは、ユニークな構造と電子特性のためにキラル有機電子材料として非常に魅力的である。しかし、キラルなフラレーンの光学特性、特に蛍光は電子移動によって消光するため分子デバイス特性としてこれまで全く注目されてこなかった。本研究では、名古屋大学の伊丹教授らによって開発されたフェニルボロン酸のフラレーンへの付加反応[3]を利用し、ビスホウ素化キサンテンのC70への二重付加により電子的にキラルなC70誘導体X70Aをわずか一段階で合成した。X70Aは単結晶X線構造解析によって構造決定した。フラレーンの6員環の1,3-位にキサンテンが二付加しており、キラルな構造になった。さらに、X70Aの光学分割にも成功し、それぞれのエナンチオマーのCD測定では700 nmまで伸びる対称形のスペクトルを得た。また、X70Aは深赤色から近赤外領域でC70よりも強い蛍光を示し、それぞれのエナンチオマーで鏡像の円偏光発光（CPL）が観測できた。CPLの強度を示す非対称要素g値は690 nmで、 $\pm 7.0 \times 10^{-3}$ であり、純粋な有機化合物かつ深赤領域としてはトップレベルの値であった。環状ピレン4量体CP4の向かい合う2つのピレンから成る平面で囲まれた空間を利用することにより、フラレーンの分子認識を達成した。CP4：PC61BM = 1：2と仮定した¹H NMRを用いた滴定実験からグローバル解析により、会合定数をK1 = 765 (±15) M⁻¹、K2 = 191 (±4) M⁻¹と算出した。CP4とC60の共結晶は、ピレンに挟まれたC60に対してさらにCP4が会合することで1次元に成長しており、超分子ポリマーを構築した。

7．キーワード

有機化学 複合材料・物性 キラル 有機半導体 フラレーン

8．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
すでに[70]フラレー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ロティカル特性化を通じて、球状 電子系への置換基導入による機能化を達成した。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、フラレーンの発光体としての利用は、n型半導体としての利用がほとんどであったフラレーンに、全く見逃されてきた視点である。また、環状ピレン4量体CP4の向かい合う2つのピレンから成る平面で囲まれた空間を利用することにより、フラレーンの分子認識を達成した。さらに、環状ピレン5量体CP5とPC71BMとの会合の様子を¹H NMRにより確認しており、キラル転写を達成できる目前まで条件がそろっている。

2 版

9. 今後の研究の推進方策

室温ではラセミ化する環状ピレン多量体の特長を活かし、キラルフラレーン(+)X70Aとラセミ化環状ピレン5量体との錯形成によって、環状ピレンのキラル転化を達成し、さらに得られたキラル環状ピレン5量体が提供する不斉環境を利用して高次フラレーンの不斉認識を達成する。

環状ピレン5量体は単体では溶液中で青色発光を示すが、錯化状態では蛍光波長の長波長シフト、あるいは蛍光消光する可能性がある。また円偏光発光は微妙な差異の検出に優れているためより顕著な影響があると考えられる。このようなゲスト分子としてのキラルフラレーンのセンシングを達成する。さらにキラル環状ピレン5量体との会合定数は(+)C76と(-)C76で異なることが予想され、共結晶化によってどちらか一方を優先的に取り込めば、素のフラレーンではほとんど例のない共結晶化による光学分割を達成できると考えられる。

10. 研究発表（令和元年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 1件／うち国際共著論文 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 -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 無
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 無
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 無
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 無
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 無
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 無
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 quaterylene	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 無
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13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 黒崎澤・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レーンの創製
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. 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142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

2 版

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. 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 ビ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

-