

様 式 C - 7 - 1

令和 2 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	
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

20H02711

3．研究課題名

特異な電子状態を発現するナノカーボンの設計と創成

4．研究期間

令和 2 年度～令和 4 年度

5．領域番号・区分

-

6．研究実績の概要

本研究課題『特異な電子状態を発現するナノカーボンの設計と創成』は、実空間での原子配置が一義的に確定できるナノカーボン構造の構築を目指し、分子レベルの構造としては依然として完全に制御できない一連のナノカーボン化合物群を、有機合成化学的にボトムアップ手法で構造明確な分子として合成する。非常に単純なsp²炭素シートであるペリレンを鈴木-宮浦クロスカップリングにより二重1,8-ナフタレン架橋することで、距離と角度を完全に固定する対面型ペリレン二量体(ブチグラファイト分子:面間距離3.3 Å)の合成に成功し、結晶構造を明らかにし、強制的に近接した距離におかれたペリレン同士の電子的相互作用を電気化学測定などで明らかにしている。二重架橋(シクロファン)の形成により、単結晶でなくとも溶液中や薄膜中でも任意のメディアで常に平行にスタックした二量体構造を達成でき、100%効率の一重項分裂が期待できるため、今年度は分光測定すべく大量合成した。さらに1,8-ナフタレン架橋コロネンの二種類の積層二量体回転異性体(syn体およびanti体)の合成にも成功し、それぞれの単結晶に基づく計算から正孔移動度を予想し、これらについて実測するために単離手法を確立した。構成単位である炭素シートの性質およびシート間相互作用について本質的理解を獲得し、距離や配向の制御・固定を結晶中・溶液中で達成し、単結晶FETによるデバイス測定によって構造と電荷移動度の相関関係を実測により明らかにしつつある。

更なる巨大π共役系として、側鎖によって主骨格をツイストしないヘキサリレンを構築することに成功し、30年ぶりに振動のないオリゴリレンの分子長記録を更新した。最長波長は近赤外領域に突入している。

7．キーワード

有機合成 有機半導体 ナノカーボン 曲面π共役系

8．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	1,8-ナフタレン架橋コロネンについては分離方法を確立し、FET測定するための結晶化条件を探索中である。また、1,8-ナフタレンユニットで架橋するのと同じ二面間距離になることが分かっているフェロセンを用いてそのシクロペンタジエニル環のπ拡張の簡便な方法を確立した。その結果、架橋ユニットとしてフェロセンを導入したペリレンイミド二量体の合成に成功した。鉄(II)イオンを中心とする回転運動の制御が可能となり、その光学特性について理論計算によって明らかにした。その結果、H会合体の相互作用の化合物でありながら長波長シフトすることを発見し、新たな分子設計指針を得た。 更なる巨大π共役系として、側鎖によって主骨格をツイストしないヘキサリレンを構築することに成功し、30年ぶりに振動のないオリゴリレンの分子長記録を更新した。最長波長は近赤外領域に突入している。同じく近赤外吸収をもつπ拡張ローダミンの合成に成功し、蛍光量子収率12%で800 nm以上の波長領域で蛍光を発することを達成した。以上はいずれも今年度の研究計画通りに進行しており、概ね順調に進展している。

3 版

9. 今後の研究の推進方策

R2年度は、1,8-ナフタレン架橋コロネンの二種類の積層2量体回転異性体(syn体およびanti体)の合成にも成功し、その単離にも成功している。R3年度は正孔移動度を実測する。エキサイマー(励起二量体)発光も観測されたため励起状態の挙動を探索する。

R2年度は、架橋ユニットとしてフェロセンを導入したペリレンイミド二量体の合成に成功した。鉄(II)イオンを中心とする回転運動の制御が可能となり、その光学特性について理論計算によって明らかにした。その結果、H会合体の相互作用の化合物でありながら長波長シフトすることを発見し、新たな分子設計指針を得た。以上の知見に基づきR3年度は炭素シートの構成ユニットとして新たにコラニユレンを導入し、曲面 π 共役系炭素シートの電子状態を探索する。構成単位である炭素シートの性質およびシート間相互作用について本質的理解を獲得しつつ、距離や配向の制御・固定を結晶中・溶液中で達成し、単結晶FETによるデバイス測定によって構造と電荷移動度の相関関係を実測により明らかにする。

10. 研究発表(令和2年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計5件(うち査読付論文 5件/うち国際共著論文 1件/うちオープンアクセス 2件)

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 有
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)	国際共著 -

1. 著者名 Kurosaki Ryo, Matsuo Kyohei, Hayashi Hironobu, Yamada Hiroko, Aratani Naoki	4. 巻 49
2. 論文標題 A Directly-linked Cyclic Pyrene Tetramer as a Back-to-back Receptor for Two Fullerenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 892 ~ 895
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200233	査読の有無 有
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)	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Hironobu, Hieda Nao, Yamauchi Mitsuaki, Chan Yee Seng, Aratani Naoki, Masuo Sadahiro, Yamada Hiroko	4. 巻 26
2. 論文標題 Visible - Light - Induced Heptacene Generation under Ambient Conditions: Utilization of Single - crystal Interior as an Isolated Reaction Site	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 15079 ~ 15083
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002155	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 Yamada Hiroko, Aratani Naoki, Mei Peifeng, Kurosaki Ryo, Matsumoto Akinobu	4. 巻 53
2. 論文標題 One-Pot Synthesis of a Cyclic Pyrene Octamer from Two Bifunctionalized Pyrene Monomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 344 ~ 347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0040-1705950	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 Zhu Juanjuan, Hayashi Hironobu, Chen Meng, Xiao Chengyi, Matsuo Kyohei, Aratani Naoki, Zhang Lei, Yamada Hiroko	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Evaluation of Charge Transport Property of Ethynylene - Bridged Anthracene Oligomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2100024 ~ 2100024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202100024	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

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 藤田隆一・松尾恭平・林宏暢・山田容子・荒谷直樹
2. 発表標題 2,2'-直接結合ペリレン二量体の合成と光物性
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ 2020
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
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム (第0回)
4. 発表年 2020年

3 版

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 二重付加反応によるキラルフラーレンC70の合成と光物性
3．学会等名 2020年web光化学討論会
4．発表年 2020年

1．発表者名 黒崎 澪 ・ 畑中 美穂 ・ 山田 容子 ・ 荒谷 直樹
2．発表標題 高歪み環状ピレン3 量体の特異な光物性
3．学会等名 2020年web光化学討論会
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 π 拡張フェロセンの合成と物性
3．学会等名 日本化学会第101春季年会
4．発表年 2021年

1．発表者名 黒崎 澪、山田 容子、荒谷 直樹
2．発表標題 5,9-直接結合型環状ピレン多量体の合成
3．学会等名 日本化学会第101春季年会
4．発表年 2021年

1. 発表者名 林 宏暢, 山口 淳一, 實宝 秀幸, 塩足 亮隼, 大伴 真名歩, 荒谷 直樹, 大淵 真里, 杉本 宜昭, 佐藤 信太郎, 山田 容子
2. 発表標題 炭素原子17 個分の幅を有するアームチェア型グラフェンナノリボンの基板上合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口 淳, 林 宏暢, 實宝 秀幸, 塩足 亮隼, 大伴 真名歩, 荒谷 直樹, 大淵 真理, 杉本 宜昭, 山田 容子, 佐藤 信太郎
2. 発表標題 N = 17アームチェアエッジグラフェンナノリボンの電子状態評価
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021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

-