

平成28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 特別研究員奨励費 4. 研究期間 平成28年度～平成29年度

5. 課題番号

1	6	J	0	5	2	8	1
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名 ピレンを鍵骨格とする斬新なナノカーボンマテリアルの開拓

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
	マツモト アキノブ	物質創成科学研究科	特別研究員(DC2)
	松本 彬伸		

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

分子性グラフェンでの検討を行う前に、まずより単純な構造である多環芳香族炭化水素の酸化状態における電子状態の解明に着手した。多環芳香族炭化水素は分子性グラフェンを構成するための重要な構成要素であり、得られた知見は、分子性グラフェンの電子状態・反応性を解明するうえで重要な情報になると考えられる。特に、多環芳香族炭化水素化合物の中でもペリレンに着目して研究を行った。

結合位置が異なる2種類のペリレン誘導体をそれぞれ合成した。ペリレン誘導体と酸化剤を反応させ、紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、それぞれ異なった吸収波形を示した。このことから、2種類のペリレン誘導体のラジカルカチオンおよびジカチオンは、異なる電子状態をとっていることが確認された。

また、ペリレン誘導体1のジカチオン体の単結晶X線構造解析に成功した。中性状態とジカチオン状態の結合距離を基にHOMA値を算出した結果、中性状態では2つのナフタレン部位に芳香族性が寄与し、ジカチオン状態ではその芳香族性はアントラセン骨格に変化したことを実験事実として明らかにした。一方で、ペリレン誘導体2のDFT計算によって、ジカチオン状態はフェナントレンの電子状態をとっていることが示唆された。

これらの結果から、酸化に伴う芳香族性のエリアのシフトは、他の多環芳香族炭化水素でも十分に起こりうると考えられる。これらの知見は、分子性グラフェンの酸化種の安定性や化学修飾を行う際の反応メカニズム予測することができるだけでなく、新規機能性を有した多環芳香族炭化水素の合成や有機エレクトロニクス材料を開発する上での設計指針としての十分な役割を果たすと考えられる。

10. キーワード

- | | | | |
|----------------|----------------|---------|---------|
| (1) 分子性ナノグラフェン | (2) 多環芳香族化合物 | (3) 酸化種 | (4) 安定性 |
| (5) 芳香族性 | (6) カーボンナノチューブ | (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)

目標に掲げる多環芳香族炭化水素(PAH)にもとづく斬新なナノカーボンマテリアルの創製に向けて、当該年度は精力的にPAHの酸化種を制御する研究およびその知見を活かした高次構造体の構築に取りかかっていた。ピレンやベリレン誘導体の反応性を制御することで、安定な酸化種の生成が行えることを見出した。また、結合位置の違いによっても、その電子状態が大きく異なることを実験的に証明することができた。特に、単結晶構造解析による緻密な議論によって、PAHの2電子酸化種について新たなClar則の適用事例を実験事実として実証することに成功した。また、これらの研究成果は、第一著者として国際論文を2報報告し、うち1報は扉絵を獲得した。国際会議でもポスター発表を行うことができた。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

今後、これらの得られた知見をもとに、最大の目標であるナノカーボンチューブの完全有機合成に向けて、研究を展開していく予定である。ピレンの置換位置と反応性について精査しながら、ワンポット合成、ステップワイズ合成と順に合成ルートを探索していく。反応を進めていく上で、置換基や触媒など条件を絞り込み最適なものを見つけ出していく作業がこの分子を構築する上で重要な工程であると考えている。効果的な環状化方法の確立のために、確実なプロセスを踏みながら、研究を行っていく予定である。また、ナノカーボンチューブの合成が成功したなら、ホスト分子としての性能や有機半導体特性についても調査を行っていく予定である。

13. 研究発表 (平成 28 年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計 (2) 件 / うち査読付論文 計 (2) 件 / うち国際共著論文 計 (0) 件 / うちオープンアクセス 計 (0) 件

著者名		論文標題				
Akinobu Matsumoto, Mitsuharu Suzuki, Hironobu Hayashi, Daiki Kuzuhara, Junpei Yuasa, Tsuyoshi Kawai, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Aromaticity Relocation in Perylene Derivatives upon Two-Electron Oxidation to Form Anthracene and Phenanthrene				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chemistry - A European Journal	有	VOL.22	2 0 1 6	14462-14466	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201602188						
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				
Akinobu Matsumoto, Mitsuharu Suzuki, Hironobu Hayashi, Daiki Kuzuhara, Junpei Yuasa, Tsuyoshi Kawai, Naoki Aratani, Hiroko Yamada		Studies on Pyrene and Perylene Derivatives upon Oxidation and Application to a Higher Analogue				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Bulletin of the Chemical Society of Japan	有	VOL.90	2 0 1 7	667-677	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20160337						
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 (2) 件 / うち招待講演 計 (0) 件 / うち国際学会 計 (1) 件

発表者名		発表標題	
松本彬伸・荒谷直樹・山田容子		拡張したペリレンビスイミド誘導体の合成と物性	
学会等名	発表年月日	発表場所	
第27回基礎有機化学討論会 2016, ポスター発表	2016年09月01日 ~ 2016年09月03日	広島国際会議場 広島	

(課題番号: 16J05281)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(3/5)

発表者名	発表標題	
Akinobu Matsumoto*, Mitsuharu Suzuki, Daiki Kuzuhara, Hironobu Hayashi, Naoki Aratani, and Hiroko Yamada	Synthesis of a 56 All-Carbon Conjugated Tetrabenzoperipentacene	
学会等名	発表年月日	発表場所
SICC9(9th Singapore International Chemistry Conference), ポスター発表(国際学会)	2016年12月11日 ~ 2016年12月14日	シンガポール, NUS University Town

〔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(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	出願年月日	国内・外国の別

〔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 : -

17. 備考

--