

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		様々な π 共役化合物の一挙 π 拡張反応によるグラフェンナノリボン合成			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis of Graphene Nanoribbon through One-Shot π -Extension Reaction of Various π -Conjugated Compounds			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓)イトウ	名)ヒデト	研究期間 B	2014 ~ 2016 年
	漢字 CB	伊藤	英人	報告年度 YR	2016 年
	ローマ字 CZ	ITO	HIDETO	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋大学 講師			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>多環芳香族炭化水素 (PAH) やグラフェン類はそのユニークな構造的・電気的・光学的特徴から次世代有機エレクトロ材料への応用が期待されている。本研究ではこれら化合物群を合成するために、より単純で入手容易なπ共役化合物をテンプレートとした縮環π拡張 (APEX: Annulative π-Extension) 反応の開発とグラフェンナノリボン合成への展開を行った。</p> <p>1. 縮環π拡張反応(APEX反応)の開発 Pd触媒・オルトクロラニル・ジベンゾシロールπ拡張剤を合わせ用いることで、フェナントレン、ピレンといったPAHのK領域が選択的にπ拡張され、一連のナノグラフェンが効率的に合成できることを見出した (<i>Nature Commun.</i>, 2015, 6, 6012.; <i>Synlett</i>, 2016, 27, 2081.)。本反応は官能基化されていないPAHの不活性なC-H結合を直接変換できる全く新しい手法であり、論文掲載後大きな注目を浴びている (<i>Synlett</i>, 2016, 27, 2081の論文はSynlett Best Paper Award 2016を受賞)。</p> <p>2. 様々なπ共役テンプレートを用いたAPEX反応 開発したAPEX反応を用い、PAH以外の様々なテンプレート分子の探索を行った。その結果、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドールなどのヘテロ芳香環のAPEX反応に成功し、π拡張された含ヘテロπ拡張芳香環が一段階で得られた (<i>Org. Lett.</i> 2017, 19, 1930)。また、ジアリールアルキンを基質として用いると、ジアリールフェナントレン誘導体が効率的に得られる (<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2017, 129, 1381)。これらの生成物は有機エレクトロ材料分子に頻りに用いられている分子群である。</p> <p>3. グラフェンナノリボンの精密化学合成 ケイ素架橋フェナントレン誘導体を合成し、逐次的な APEX 反応すなわち APEX 重合反応によるグラフェンナノリボン (GNR) 合成を検討した。その結果期待どおり反応が進行し、数平均分子量 150,000 程度の cove 型 GNR の合成に成功した。本重合反応は C-H 結合直接アリール化を重合反応へ適用した珍しい例であるばかりか、モノマーユニット間が二箇所結合してつながる全く新しい重合反応であり、高分子学的にみても非常に興味深い。本成果は国内および国際特許申請を行っており (特願:2016-014380 (2016年1月28日)、PCT出願:PCT/JP2017/003037) 現在論文投稿準備中である。</p>					
キーワード FA	APEX 反応	ナノグラフェン	多環芳香族炭化水素	グラフェンナノリボン	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	One-shot K-region-selective Annulative π -Extension for Nanographene Synthesis and Functionalization							
	著者名 ^{GA}	K. Ozaki <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	<i>Nature Commun.</i>					
	ページ ^{GF}	6251	発行年 ^{GE}	2	0	1	5	巻号 ^{GD}	6
雑誌	論文標題 ^{GB}	Helically Twisted Tetracene: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties of Hexabenz[a,c,fg,j,l,op]tetracene							
	著者名 ^{GA}	Y. Yano <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	<i>Synlett</i>					
	ページ ^{GF}	2081~2084	発行年 ^{GE}	2	0	1	6	巻号 ^{GD}	27
雑誌	論文標題 ^{GB}	One-Step Annulative π -Extension of Alkynes with Dibenzosiloles Dibenzogermoles by Palladium/ <i>o</i> -chloranil Catalysis							
	著者名 ^{GA}	K. Ozaki <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>					
	ページ ^{GF}	1362~1364	発行年 ^{GE}	2	0	1	7	巻号 ^{GD}	56
雑誌	論文標題 ^{GB}	Annulative π -Extension (APEX) of Heteroarenes with Dibenzosiloles and Dibenzogermoles by Palladium/ <i>o</i> -Chloranil Catalysis							
	著者名 ^{GA}	K. Ozaki <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	<i>Org. Lett.</i>					
	ページ ^{GF}	1930~1933	発行年 ^{GE}	2	0	1	7	巻号 ^{GD}	19
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

Nanographenes and π -extended polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have attracted much attention in material sciences and organic electronics due to their tremendous opt- and electro-properties. For obtaining such attractive compounds, in this research, we developed “Annulative π -extension: APEX” reactions as novel and efficient synthetic methods. Furthermore, we applied APEX reaction to the synthesis of structurally well-defined graphene nanoribbon (GNR).

1. Development of APEX reaction:

We have newly developed APEX reaction of unfunctionalized PAHs by using Pd catalyst, *o*-chloranil and dibenzosiloles to synthesize of π -extended PAHs and nanographenes (*Nature Commun.*, **2015**, *6*, 6012.; *Synlett*, **2016**, *27*, 2081.). This reaction enables C–H bond transformations and one-step π -extension which are difficult to conduct by the conventional synthetic methods.

2. APEX reaction of various π -conjugated templates:

Using APEX reactions, we demonstrated the annulative π -extension of heteroaromatics (*Org. Lett.* **2017**, *19*, 1930) and diarylacetylenes (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 1381) to achieve efficient one-step synthesis of π -extended fused heteroaromatics and diarylphenanthrene derivatives whose skeletons are often found in the important materials in organic electronics.

3. APEX polymerization for graphene nanoribbon synthesis:

We also extended the APEX chemistry to the polymerization reaction, so-called APEX polymerization, by using palladium/silver salts, *o*-chloranil, silicon-bridged phenanthrene derivatives. As a result, structurally well-defined cove-type GNR was obtained (Patent: JP2016-014380, PCT/JP2017/003037). The paper including these results is now under preparation.