

レドックス活性基導入によりエッジ状態を安定化したナノ グラフェンの創製

所属： 京都大学 工学研究科 分子工学専攻

助成対象者：伊藤 彰浩

概要

デバイス応用に向けた研究と関連して、グラフェン(グラファイトの一枚面)の部分構造であるナノグラフェンの精密化学合成に関する研究が活発化している。しかしながら、ジグザグエッジ構造を有するナノグラフェンは、高い化学反応性を有し、おおむね不安定である。その電子状態や物性を明らかにするためには、何らかの化学修飾を実施して、エッジ状態を安定化することが求められる。今回我々は、こうした問題点を解決する方策として、レドックス活性な官能基であるアミノ基をナノグラフェンのジグザグ端に複数導入することにより、不安定なエッジ構造を終端させ、化学的に安定なナノグラフェンに誘導体化することをめざした。

abstract

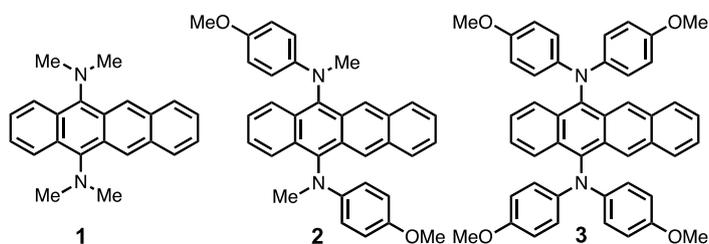
The precise synthesis and characterization of structurally well-defined nano-sized graphene fragments, or extended polycyclic aromatic hydrocarbons, have been accelerated in conjunction with development of graphene-based electronic devices. However, nano-sized grapheme molecules with zigzag-edges are generally chemically unstable species. To gain insight into the electronic and physicochemical properties on such labile nano-sized graphenes, we have tackled with preparation of chemically stable nano-sized graphenes by introduction of redox-active amino groups into their zigzag edges. In this study, we have focused on oligoacenes, which have zigzag-edged structure, thus leading to chemically unstable species. When the amino groups are substituted at 9,10-positions for anthracene, 5,12-positions for tetracene, and

6,13-positions for pentacene, all these diamino-oligoacenes were found to be chemically stable derivatives. More interestingly, the N-substituents influence both the electronic and molecular structures of the oxidized species of the diamino-oligoacenes.

研究内容

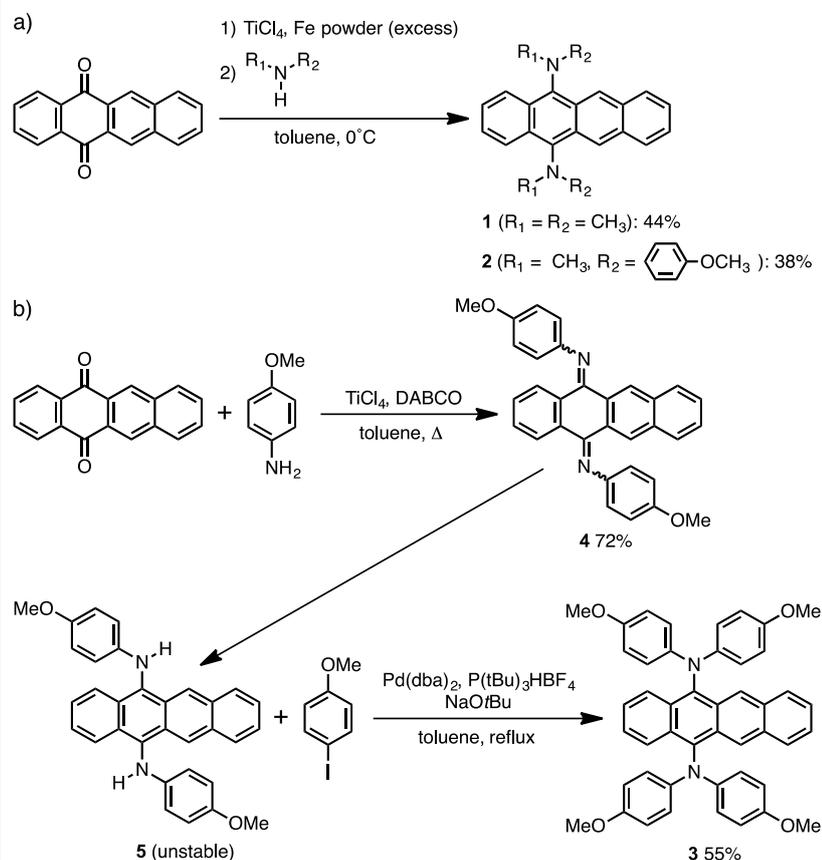
将来のデバイス応用に向けた研究と関連して、グラフェン(グラファイトの一枚面)の部分構造であるナノグラフェンの精密化学合成に関する研究が活発化している。しかしながら、ジグザグエッジ構造を有するナノグラフェンは、高い化学反応性を有し、おおむね不安定な化学種である。その電子状態や物性を明らかにするためには、何らかの化学修飾を実施して、ジグザグエッジ状態を安定化することが求められる。また、ナノグラフェンを機能性材料として活用するためにも、ジグザグエッジ状態の安定化が求められる。今回我々は、こうした問題点を解決する方策として、レドックス活性な官能基であるアミノ基をナノグラフェンのジグザグ端に複数導入することにより、不安定なエッジ構造を終端させ、化学的に安定なナノグラフェンに誘導体化することをめざした。この安定化の手法により、ナノグラフェンのエッジ状態を活用した電子材料への展開が可能になると期待できる。本研究では、ジグザグ端を有する典型的なナノグラフェンとしてオリゴアセン類を選び、アミノ基を導入した誘導体の合成を実施した。アントラセンの9,10位・テトラセンの5,12位・ペンタセンの6,13位は、いずれもジグザグ端のうち最も反応性の高い部位である。この位置にアミノ基を導入することにより、いずれの分子も安定な化学種となると予想される。

これまでに、我々が合成したジアミノアントラセン、ジアミノペンタセンに加えて、今回、ジアミノテトラセン **1**~**3** を新たに合成した。



ジアミノテトラセン **1**~**3** の合成ルートをスキーム 1 に示した。化合物 **1** と **2** に関しては、以前に 6,13-ジアミノペンタセンを合成する際に開発した方法^[1]に従って、テトラセ

ンキノンを出発物質として、鉄粉存在下、四塩化チタンを作用させたのち、対応する 2 級アミンを加えることによって得た(スキーム 1a)。これに対し、化合物 **3** は、上述の方法によっては得られなかった。そこでスキーム 1b に示したように、四塩化チタンと DABCO の存在下、テトラセンキノンに *p*-アニシジンと反応させることにより、キノンジイミン体としたのち、接触水素化して分子 **5** とした。分子 **5** は不安定であったため、精製せずに、4-ヨードアニソールと Buchwald-Hartwig クロスカップリング反応させることにより、最終的に化合物 **3** を得た。化合物 **1** は、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより分離精製中に加水分解されるため、アミノ化シリカゲルに変えたところ分離精製できた。一方、化合物 **1** と **2** に関しては、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより分離精製できるほど安定な化合物であることがわかった。



スキーム 1. 化合物 **1**~**3** の合成ルート。

合成した化合物 **1**~**3** の電気化学測定を行ったところ、化合物 **1** と **2** に関しては、1 段階 2 電子酸化を示すボルタモグラムが観測された。一方、化合物 **3** は、酸化電位の差が 0.04 V と小さいが、2 段階の 1 電子酸化過程で酸化反応が進行することがわかった(図 1)。したがって、アミノ基側の置換基がすべてフェニル基の場合(化合物 **3**)は、アセン平面を保つ

たまま、酸化が進行するのに対して、フェニル基をアルキル基に置換することにより(化合物 **1** と **2**)、酸化に伴い、アセン平面が折れ曲がる分子変形を伴うことが、明らかになった。

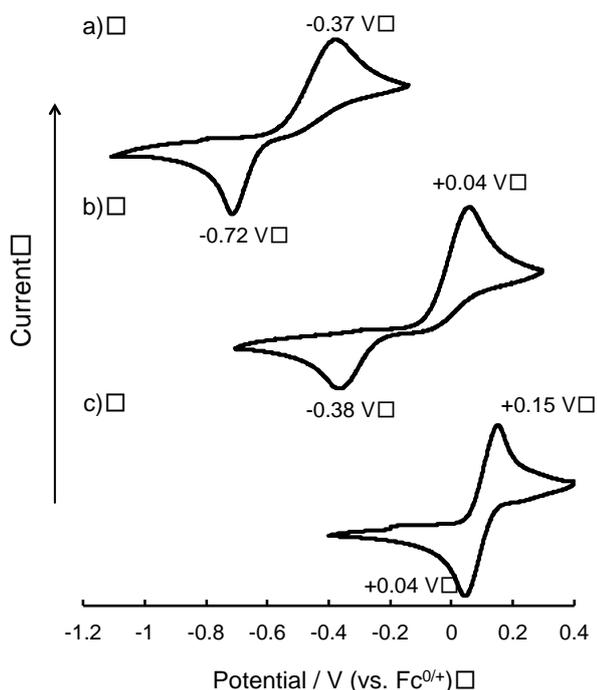


図 1. 化合物 **1**~**3** の塩化メチレン中でのサイクリックボルタモグラム (スキャンレート: 0.1 V s^{-1}); a) **1**, b) **2**, and c) **3**。

酸化に伴う構造変化は、密度汎関数法による量子化学計算の結果も支持した(図 2)。化合物 **1**~**3** のカチオン種では、アセン部位が平面構造を保っている場合が再安定構造であることがわかった。このうち、化合物 **1** と **2** では、実際の酸化過程では 1 電子酸化体は得られないが、1 電子酸化状態でアセン部位が平面構造を保っているとする計算結果は興味深い。一方、化合物 **1** と **2** のジカチオン種では、アセン平面が折れ曲がったいわゆるバタフライ構造が再安定構造であるのに対して、化合物 **3** のジカチオン種は、アセン部位が平面構造を保っている場合が再安定構造であることがわかった。

さらに、化合物 **3** が、2 段階の 1 電子酸化過程で酸化反応が進行することを、直接示す証拠として、化学酸化によって生じた化合物 **3** の 1 電子酸化状態を、電子スピン共鳴分光法により、確認することができた(図 3)。さらに、密度汎関数法による量子化学計算により得られる 1 電子酸化種のスピン密度との比較から、化合物 **3** の 1 電子酸化状態は、アセン平面構造が保たれていることもわかった(図 3c)。

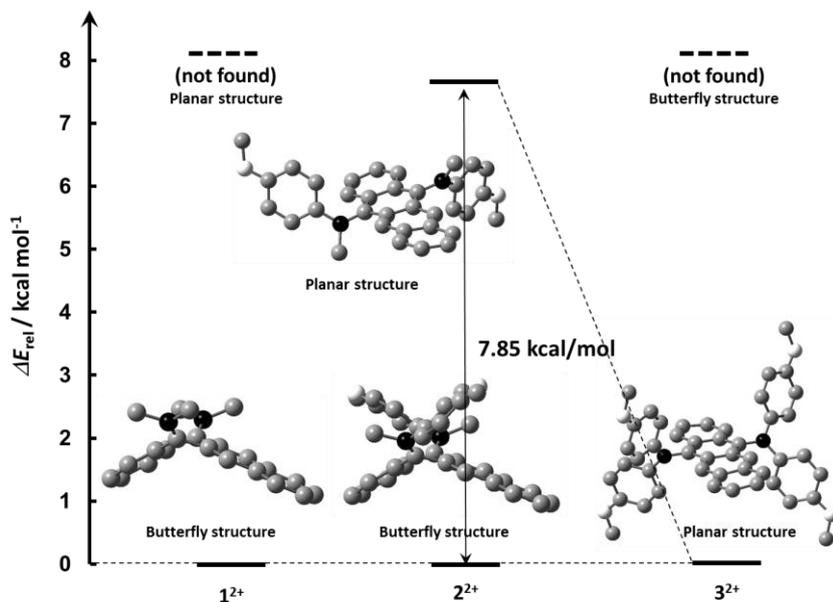


図 2. 化合物 **1**～**3** のジカチオン種の平面構造と折れ曲がり構造（バタフライ構造）の最適化構造とその相対エネルギー比較。

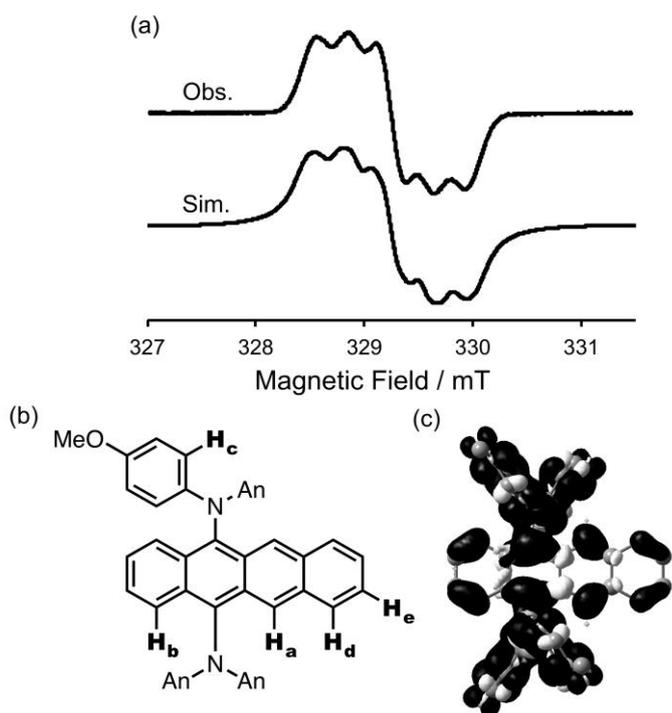


図 3. a) 化合物 **3** の 1 電子酸化種の塩化メチレン中で観測された電子スピン共鳴スペクトル（上が実測、下がシミュレーション）、b) スペクトルシミュレーションで考慮した水素核、c) 密度汎関数法で得られた化合物 **3** の 1 電子酸化種のスピン密度分布。アセン部位は平面性を保っている。

以上の結果と、ジアミノアントラセン^[2]、ジアミノペンタセン^[1]の結果を検討した結果、ジアミノオリゴアセン類の酸化過程とアセン部位の分子構造変化について、図 4 としてまとめられる結果が得られた。アミノ基側の置換基の違いによって、酸化過程、酸化種の電子状態、分子構造をチューニングできることが明らかになった。これらの研究によって、化学的に不安定なジグザグエッジ構造を有する典型的なナノグラフェン類である、オリゴアセンの安定化を図ることができた。さらに、導入するアミノ基の種類によってオリゴアセンの酸化に伴う分子構造変化を予測することが可能となった。今後は、ペンタセンを含めた高級オリゴアセン類のアミノ化体の合成経路確立を図るとともに、酸化によってもアセン骨格が平面性を維持するような、新規アミノ化アセン類を開発する研究を発展させていく予定である。

引用文献

- [1] A. Ito, M. Uebe, K. Takahashi, H. Ishikawa, D. Sakamaki, H. Sato, T. Matsumoto, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2165-2170.
- [2] M. Uebe, T. Kato, K. Tanaka, A. Ito, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18923-18931.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

- [1] M. Uebe, K. Kawashima, A. Ito, "5,12-Diaminotetracenes: The Impact of Orbital Interactions between the Acene π System and Amino Groups on Their Electronic States," *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16113-16125.

[口頭発表]

なし

[ポスター発表]

なし

[その他]

なし