

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月31日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750130

研究課題名（和文） ビルドアップ表面重合によるグラフェン分子細線の精密合成

研究課題名（英文） Preparation of Graphene Molecular Wire by Build-Up Surface Synthesis

研究代表者

中江 隆博（NAKAE TAKAHIRO）

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：20505995

研究成果の概要（和文）：本研究により、縮環系有機分子の表面重合による共役系高分子材料の作成法を示した。原料となるハロゲン化縮環芳香族分子の合成反応の展開において、塩化金触媒を用いる高効率かつ高選択的な反応条件を開拓することに成功した。有機低分子原料の表面重合について、電気化学的手法と熱変換を組み合わせる手法を開発し、ベンゾトリチオフェン分子を用いる二次元性材料の作成を行った。

研究成果の概要（英文）： This research showed that preparation of conjugated polymer materials by surface synthesis of fused aromatic organic molecules. Based on the synthesis of halogenated fused aromatic compounds, highly effective and selective transformation using AuCl catalyst was developed. On the other hand, two-dimensional polymer material using benzotrithiophene was prepared by surface synthesis in which combined electrochemical method and thermal conversion.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：機能物質科学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ナノ材料・自己組織化・合成化学・高分子合成・エピタキシャル・有機金属化学・グラフェン・有機半導体

## 1. 研究開始当初の背景

グラファイトの部分構造であるグラフェンナノリボンは、理論的・実験的側面からシリコンを凌駕する電気特性を示すことが注目されている次世代の半導体材料である。従来は量産に不向きかつ多大な労力が必要なトップダウン手法による作成・評価が行われてきたが、均質な材料を量産し実用化を目指すには化学合成による大量合成手法の開拓が切望されている。

申請者は、有機化学、ナノカーボン科学に関する研究を進めており、2009年より愛媛大学にて表面科学との境界領域での新規ナノ材料開発に関する研究を推進している。共役拡張高分子材料の作成には、モノマー分子間に結合を二箇所以上構築する必要があり、得られる生成物が不溶不融となるため、新たな手法の開発が必要であった。反応点となる部位を制御した有機分子を設計・合成し、化学的な重合、電気化学重合、熱変換による脱水素芳香族化を組み合わせた表面合成に着目して研究に着手した。

## 2. 研究の目的

本研究では、ビルドアップ表面重合によってグラフェンナノリボン分子細線を合成することを目的に研究に着手した。具体的には、(1) 辺縁部にハロゲン基を有する縮環芳香族化合物の合成法の開発、(2) 原料の重合と外部からの“ゆらぎ”の印加による共役拡張手法の創出の二つの課題を設定した。

原料低分子の基板上の自己組織化、外部からの“ゆらぎ”による重合反応により新規炭素ナノ構造体を構築する手法の開発を目的としており、従来困難であった不溶不融の共役系が高度の発達した高分子材料の溶液反応による手法の欠点を克服した新手法の開発を目的

に、研究を遂行した。

## 3. 研究の方法

### (1) ハロゲン化縮環芳香族分子の合成反応

塩化金触媒を用いる分子内環化反応の報告例を参考に、反応条件の最適化により定量的かつきわめて高い選択性で分子内二箇所の環化反応が進行することを明らかにした。本手法により、ヨウ素化ジベンゾ[*a,h*]アントラセン、ヨウ素化ピセンの高効率合成を確立した。

### (2) 有機低分子原料の表面重合手法の開発

ハロゲン化縮環芳香族分子の熱重合、縮環炭化水素、対称なチオフェン分子の電気化学重合について目的とする共役拡張高分子の前駆体となる多量体の作成を検討した。得られた前駆体をガス雰囲気、圧力について種々の条件で加熱を行い熱変換の進行をラマン分光で追跡した。 $C_3$ 対称性を有するベンゾトリチオフェン分子の電気化学重合と熱変換によって得られる材料について熱変換後に導電性が $10^7$ 倍もの向上が測定された。

## 4. 研究成果

ハロゲン化縮環芳香族分子の合成反応の展開において、塩化金触媒を用いて2-ヨードエチニル基へ作用させることで、高効率かつ高選択的に芳香環を構築できることを明らかとした。複数の反応部位を有していても原料はほぼ定量的に生成物へと変換された。また環化反応で位置異性体を与えるような原料を用いて反応を行った際には環化反応の位置選択制は極めて高いことも明らかとなった。

有機低分子原料の表面重合については、電気化学的手法と熱変換を組み合わせる手法を開発し、ベンゾトリチオフェン分子を用いる二次元性材料の作成を行った。また縮環炭化水素化合物への適用の可能性を示唆する結果を得ている。以上の成果より、当初の目的

を十分達成することができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

(全て査読あり)

1) 中江隆博, 大西竜二, 北畑吉晴, 宗川達也, 佐藤久子, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, Effective Synthesis of Diiodinated Picene and Dibenzo[*a,h*] anthracene by AuCl-Catalyzed Double Cyclization, *Tetrahedron Lett.*, **53**,1617-1619 (2012).

2) 中江隆博, 溝渕真吾, 矢野真葵, 鶴飼拓也, 佐藤久子, 新名 享, 井上 徹, 入舩徹男, 坂口浩司, Benzo[*b*]trithiophene network polymer prepared by electrochemical polymerization with a combination of thermal conversion, *Chem. Lett.*, **41**, 140-141 (2012).

[学会発表] (計50件)

1) 大西竜二, 北畑吉晴, 中江隆博, 佐藤久子, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, 塩化金触媒を用いた分子内四点環化反応によるハロゲン化縮環化合物の高効率合成及び誘導体の物性, 日本化学会第92春季年会, 2012.3.26, 横浜

2) 北畑吉晴, 大西竜二, 中江隆博, 佐藤久子, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, ヨウ素化ピセンおよびジベンゾ[*a,h*]アントラセンの塩化金触媒を用いた高効率合成, 日本化学会第92春季年会, 2012.3.26, 横浜

3) 矢野真葵, 溝渕真吾, 鶴飼拓也, 中江隆博, 佐藤久子, 坂口浩司, 電解重合と熱変換を用いたベンゾ[*b*]トリチオフェンポリマーネットワークの作成, 日本化学会第92春季年会, 2012.3.25, 横浜

4) 溝渕真吾, 菊地貴志, 中江隆博, 佐藤久子, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, ペリレンビスイミド誘導体の熱重合によるグラフェンナノリボン合成, 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2012.3.6, 東京

5) 石岩大敦, 矢野真葵, 中江隆博, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, 部分グラフェンの化学合成を指向したハロゲン化オリゴフェニレン分子の合成, 2011ハロゲン利用ミニシンポジウム(第4回臭素化学懇話会年会), 2011.11.25, 宇都宮

6) 菊地貴志, 溝渕真吾, 中江隆博, 奥島鉄雄, 森 重樹, 宇野英満, 坂口浩司, 1,6,7,12-テトラブロモペリレンビスイミド類の合成と熱挙動, 2011ハロゲン利用ミニシンポジウム(第4回臭素化学懇話会年会), 2011.11.25, 宇都宮

7) 北畑吉晴, 大西竜二, 中江隆博, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, 塩化金(I)触媒を用いた分子内多点環化反応による縮環芳香族分子の合成, 2011ハロゲン利用ミニシンポジウム(第4回臭素化学懇話会年会), 2011.11.25, 宇都宮

8) 中江隆博, ナノ炭素材料を指向した金属触媒を用いる多環芳香族分子の合成, 第27回若手化学者のための化学道場(高知2011), 2011.9.10, 高知

9) 中江隆博, 櫛田芳裕, 溝渕真吾, 大西竜二, 佐藤久子, 坂口浩司, 縮環低分子原料を用いるグラフェン物質の表面重合, 第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2011.3.10, 名古屋

10) 中江隆博, 櫛田芳裕, 溝渕真吾, 佐藤久子, 坂口浩司, ペリレン系ナノ炭素高分子の表面合成, 日本化学会第91春季年会(2011)講演予稿集, 2011.3.11, 横浜

11) 中江隆博, 坂口浩司, Symmetric Halogenated Polyaromatic Compounds: Synthesis and Behavior-Towards 2D Network Polymer, International Conference of Synthetic Metals 2010 (Kyoto), 2010.7.6, 京都

12) 溝渕真吾, 中江隆博, 佐藤久子, 坂口浩司, 二次元共役系ネットワークを指向したベンゾ[*b*]トリチオフェン類の熱重合挙動, 2010年日本化学会西日本大会, 2010.11.6, 熊本

13) 大西竜二, 中江隆博, 佐藤久子, 坂口浩司, グラフェンナノリボンを指向した置換ジベンゾ[*a,h*]アントラセンの合成と熱重合挙動, 2010年日本化学会西日本大会, 2010.11.6, 熊本

14) 中江隆博, 坂口浩司, Growth of single-molecular wires on a metal surface, Pacificchem 2010, 2010.12.19, ハワイ, アメリカ

[その他]

ホームページ等

<http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~orgchem1/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

中江 隆博 (NAKAE TAKAHIRO)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：20505995