

平成 30 年 5 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17893

研究課題名(和文)非対称エッジ修飾グラフェンナノリボンの精密合成

研究課題名(英文)Synthesis of asymmetrically edge-functionalized graphene nanoribbons

研究代表者

中江 隆博(NAKAE, Takahiro)

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号：20505995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンナノリボン(GNR)は、“有限幅を持つグラフェン”であり、分子幅やエッジ構造に依存した性質が予測され、高性能デバイスとして期待される新物質である。均質な材料を量産し物性を計測するには、ボトムアップ的合成が不可欠である。我々は2ゾーン型化学気相成長法を開発することで、GNRの作り分けに成功した。本提案では、従来困難であった非対称構造を有するジグザグエッジ型などの新しい構造を持つGNRの合成を目指した。その成果として、表面反応における分子ひずみが反応機構に重要であり、生体模倣型表面重合、分子歪みが駆動する分子骨格変換反応を発見し、ナノカーボン分子構築に関する重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Graphene nanoribbons (GNRs) are expected to show excellent properties, which depends on their molecular width and edge-structures. Bottom-up syntheses of GNRs are indispensable method for fabrication with atomically-precise controlled manner. We established effective GNR synthesis as 2-zone chemical vapor deposition method. In this project, I proposed synthesis of asymmetrically edge-functionalized GNRs. We found molecular torsion on surface plays a critical role on surface reaction. We reported biomimetic surface polymerization and strain-induced skeletal rearrangement. These findings pave the way to create new bottom-up nanocarbon materials.

研究分野：有機化学 ナノ科学

キーワード：グラフェンナノリボン 多環式芳香族炭化水素 表面重合 キラリティー 分子ひずみ

1. 研究開始当初の背景

グラフェンナノリボン(GNR)は、“有限幅を持つグラフェン”すなわち一次元量子構造であり、分子幅・炭素骨格構造に依存した電子的性質を持つ。申請者らは、金属表面をテンプレート反応場とする2ゾーン型化学気相成長法を開発し分子幅とエッジ構造を制御したアームチェア型 GNR の大量合成法を世界に先駆けて開発した(Adv.Mater.2014, 26, 4134)。一方で、ジグザグ型 GNR は、エッジ部に電子スピンの局在化するスピントロニクス材料として大量合成が切望されている。現状では、ナノ加工による1分子のトップダウン作成に限られており、ジグザグ型 GNR のバルク物性は未解明である。

ジグザグ型 GNR の合成が困難な理由は、エッジ部に欠損のない適切なモノマー設計、完全共役系構築の高エネルギー反応に原因があった。さらに、両端ジグザグ構造 GNR は、エッジ内に電子スピンの局在するが、分子全体ではエッジ間で反強磁性的に打ち消しあうため、強磁性的性質を利用するにはエッジ間相互作用を弱める太いリボン幅や片側のエッジ修飾が提案された。軽元素の炭素からなる GNR は原子核による電子スピン緩和効果が小さいため、 μm レベルでスピン情報を伝達できるスピントロニクスの基盤材料として、実験的な物性の解明が切望されている。

2. 研究の目的

理論的に炭素強磁体となる非対称ジグザグ端グラフェンナノリボン(GNR)を、分子幅・両端エッジ構造を制御し合成する。エッジ構造・細線幅の原子スケール制御と、バルク物性評価には、原料分子からの表面合成によるブレイクスルーが必要である。2ゾーン化学気相成長法により高効率段階的脱水素縮環プロセスによるアセン型 GNR 高密度フィルムを合成した。この過程を効果的に促進させる C1 対称表面キラル活性種の表面重合を深化させ、本課題では、エッジ欠損補完によるジグザグ型 GNR 合成と高選択的 head-to-tail 重合を開発することで、一方がジグザグ端の非対称 GNR を合成し、その特性を明らかにする。

3. 研究の方法

非対称ジグザグ端グラフェンナノリボンを合成するため、ジグザグ型 GNR のエッジ補完合成、Head-to-tail 選択的 surface 重合の2つの課題を解決する。準備段階においてジグザグ型 GNR の部分構造であるアセン型 GNR 合成に成功している。エッジ欠損を補完する有機置換基をもつ原料分子の合成、表面重合・縮環反応の条件検討によるジグザグ型 GNR への変換工程の開発により課題を解決する。非対称型原料分子の設計により、立体規則的な表面重合を選択的に引き起こす分子の構造因子と表面重合条件を最適化することで課題を解決する。上記2点の課題

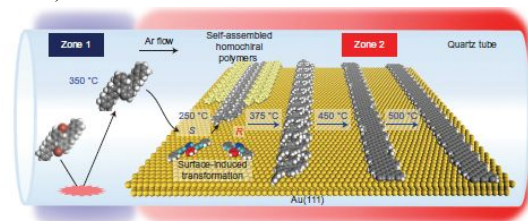
を解決することで、一方のエッジにジグザグ端を有する GNR を合成し、未知の物性を明らかにする。

4. 研究成果

我々が開発した2ゾーン型化学気相成長法を用いることで、原料分子の熱的活性化と表面重合を独立温度制御することにより、分子設計した原料分子からグラフェンナノリボンを高効率で表面合成し、未知の物性を明らかにすることができた。本提案では、従来困難であった非対称構造を有するジグザグエッジ型などの新しい構造を持つ GNR の合成を目指した。

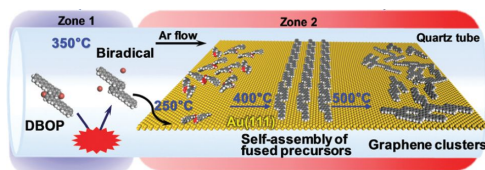
表面分子構造が制御する表面重合

非対称構造を与える原料分子の設計・合成を行い、表面重合の検討を行った。我々が分子設計した Z 型前駆体分子を用いると、表面分子変形、ホモキラル重合、高効率分子内縮環反応が表面上を起こり、非常に高い効率でアセン型グラフェンナノリボンを表面合成することが明らかになった(Nature Chemistry 2017)。

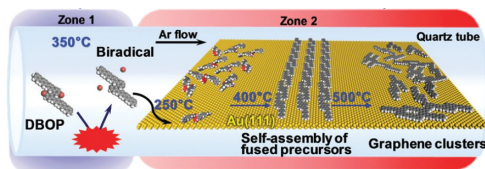
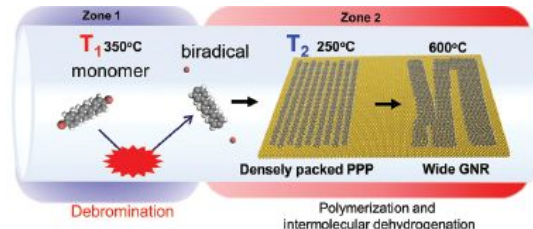


この新しい表面触媒作用に着想を得て、非対称型グラフェンナノリボンの前駆体となる原料分子の設計を行い、表面重合反応により得られる表面高分子の構造について解析を行った。一方で原料分子の構造を変化させると、得られる表面重合高分子超構造へ影響を及ぼすことが明らかとなった。

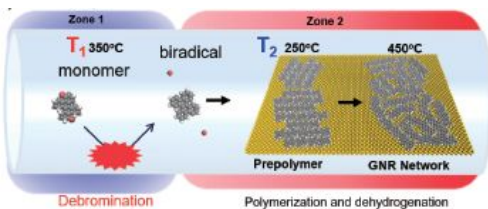
・ナノグラフェン集合体の生成



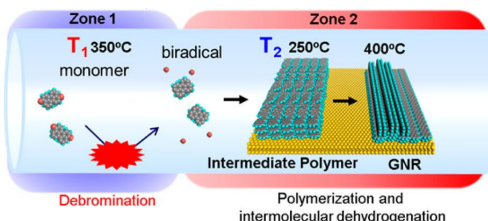
・幅広 GNR への融合



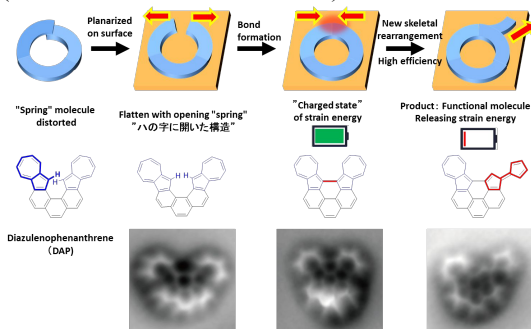
・ GNR ネットワーク合成



・ 幅広 GNR への融合



表面分子歪みが駆動する有機合成反応
この成果に着想を得て、分子の表面吸着構造が化学反応性に及ぼす影響について検討を行った。
有機分子を金属表面上で変型させることにより産出される歪みエネルギーにより、機能性分子を合成するという新しいコンセプトの化学反応の開発に成功した。「ばね」型有機分子を金属表面上に置くことで変型させ、生じる歪みエネルギーを使って従来例のない炭素骨格組み換えを実現した。原子間力顕微鏡を用いて反応前後の有機分子の構造を比較し、従来の有機化学反応で報告例の無い化学反応が進行したことが明らかとなった (Nature Communications 2017)。



今回開発した、分子の歪みエネルギーを利用する化学反応は原子効率が非常に高く、光・電子機能材料の革新的な合成手法となることが期待される。

まとめ

上記の成果から、非対称グラフェンナノリボンの合成に関して、表面重合の際にエッジ非対称性を発現する分子構造設計に加え、表面重合の際にグラフェンナノリボンへ効果的に変換しうる分子構造設計が重要であるという知見を得ることができた。

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 13 件)

- 1 Benzene-fused bis(acenaphthoBODIPY)s, stable near-infraredselective dyes, Hidemitsu Uno, Takayuki Honda, Manami Kitatsuka, Shogo Hiraoka, Shigeki Mori, Masayoshi Takase, Tetsuo Okujima, Takahiro Nakae, *RSC Adv.*, **2018**, 8(25), 14072-14083. DOI: 10.1039/C8RA01694A
- 2 Chiral discrimination and manipulation of individual heptahelicene molecules on Cu(001) by scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy, Akitoshi Shiotari, Koichi Tanaka, Takahiro Nakae, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yoshiaki Sugimoto, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122(9), 4997-5003. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00487
- 3 On-surface synthesis of conjugated carbon nanostructures from a Z-bar-linkage precursor with quaterphenyl branches, Zhen Xu, Takahiro Kojima, Wanyu Wang, Kabya Kaushik, Alex Saliniemi, Takahiro Nakae, Hiroshi Sakaguchi, *Mat. Chem. Front.*, **2018**, 2(4), 775-779. DOI: 10.1039/C7QM00577F
- 4 The orientation and electronic structures of multilayered graphene nanoribbons produced by two-zone chemical vapor deposition, Takahiro Kojima, Yang Bao, Chun Zhang, Shuanglong Liu, Hai Xu, Takahiro Nakae, Kian Ping Loh, Hiroshi Sakaguchi, *Langmuir*, **2017**, 33(40), 10439-10445. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01862
- 5 Interchain-linked Graphene Nanoribbons from Dibenzog[*g,p*]chrysene via Two-Zone Chemical Vapor Deposition, Shaotang Song, Guanbo Huang, Takahiro Kojima, Takahiro Nakae, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, *Chem. Lett.*, **2017**, 46(10), 1525-1527. Selected as Editor's choice. DOI: 10.1246/cl.170614
- 6 Synthesis and Properties of Bicyclo[2.2.2]octadiene- and Benzene-fused Bis(thiaporphyrin)s, Hidemitsu Uno, Kazunari Tagawa, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Masayoshi Takase, Takahiro Nakae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, 90(12), 1375-1381. DOI: 10.1246/bcsj.20170257
- 7 Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface, Akitoshi Shiotari, Takahiro Nakae, Kota Iwata, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yoshiaki Sugimoto, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 16089. DOI: 10.1038/ncomms16089
- 8 Wide Graphene Nanoribbons Produced by Interchain Fusion of Poly(*p*-phenylene) via Two-Zone Chemical Vapor Deposition,

- Shaotang Song, Takahiro Kojima, Takahiro Nakae, Hiroshi Sakaguchi, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 7034-7036.
DOI: 10.1039/c7cc02849k
- 9 Formation of Dibenzopentalene-linking Polymers under the Two-Zone CVD and Wet Conditions, Masaichi Saito, Yuki Suda, Shunsuke Furukawa, Takahiro Nakae, Takahiro Kojima, Hiroshi Sakaguchi, *Chem. Lett.*, **2017**, 46(8), 1099-1101.
DOI: 10.1246/cl.170396
- 10 Diethyl *N,N'*-dimethylpyrrol[3,4-*f*]isoindole-1,7-dicarboxylate as a 14 π -electronic aromatic compound with two azomethine-ylide moieties, Shogo Hiraoka, Hiroyuki Tahara, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Masayoshi Takase, Takahiro Nakae, Hidemitsu Uno, *Tetrahedron*, **2017**, 73(7), 957-963.
DOI: 10.1016/j.tet.2017.01.015
- 11 Homochiral polymerization-driven selective growth of graphene nanoribbons, Hiroshi Sakaguchi, Shaotang Song, Takahiro Kojima, Takahiro Nakae, *Nat. Chem.*, **2017**, 9(1), 57-63.
DOI: 10.1038/NCHEM.2614
- 12 Synthesis of cyclo[8]pyrrole-polyoxometalate double-decker complex, Tetsuo Okujima, Hiroki Matsumoto, Shigeki Mori, Takahiro Nakae, Masayoshi Takase, Hidemitsu Uno, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57(29), 3160-3162.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.06.021
- 13 Template Synthesis of Decaphyrin with No Meso-Bridges: Cy-clo[10]pyrrole, Tetsuo Okujima, Chie Ando, Saurabh Agrawal, Hiroki Matsumoto, Shigeki Mori, Keishi Ohara, Ichiro Hisaki, Takahiro Nakae, Masayoshi Takase, Hidemitsu Uno, Nagao Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(24), 7540-7543.
DOI: 10.1021/jacs.6b04941

〔学会発表〕(計 24 件)

招待講演

- 1 Takahiro Nakae, Hiroshi Sakaguchi, Synthesis of functional nanocarbon molecules by surface-induced conformation-controlled mechanism, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, 2018.3.7-10, Siem Reap, Cambodia. (Symposium award 受賞講演, Keynote 講演に選出)
- 2 Takahiro Kojima, Takahiro Nakae, Hiroshi Sakaguchi, Conformation-assisted synthesis of acene-type graphene nanoribbons on Au(111), International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, 2017.6.8-10, Ho Chi Minh, Vietnam.
- 3 Takahiro Nakae, Hiroshi Sakaguchi, Surface

Synthesis of graphene nanoribbons by conformation-controlled mechanism, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, 2016.8.15-18, Kuching, Sarawak, Malaysian.

口頭発表

- 4 1,5-ジアザフルバレン類の合成と物性, 奥島鉄雄, 松崎悠也, 志田陽一, 森重樹, 中江隆博, 高瀬雅祥, 宇野英満, 日本化学会第98春季年会, 4F3-12, 2018.3.20-23, 船橋.
- 5 自己組織化が誘起するグラフェンナノリボンの2次元ネットワーク形成, 中江隆博, 小島崇寛, 坂口浩司, 第8回分子アーキテクトニクス研究会, T1, 2017.12.4-5, 松山.
- 6 生物模倣型金属触媒作用を用いたアセン型 GNR の開発, 小島崇寛, 中江隆博, 宋少堂, 坂口浩司, 日本化学会第97春季年会, 4F7-36, 2017.3.16-19, 横浜.
- 7 Fabrication of Acene-Type Graphene Nanoribbons on Au(111), S. Song, T. Kojima, T. Nakae, H. Sakaguchi, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-(SSSN-Kansai), 25S4-O2Y, 2017.1.24-25, Kyoto.
宋少堂 Young Researcher Award 受賞
- 8 Observation of azulene-to-fulvalene rearrangement by AFM, A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), S4-39, 2016.12.14-16, Honolulu, Hawaii, USA.
- 9 生体模倣型触媒作用による新規アセン型 GNR の表面合成, 中江隆博, 小島崇寛, 宋少堂, 坂口浩司, 第7回分子アーキテクトニクス研究会, 2016.10.20-21, 博多.
- 10 アニオンを利用したシクロ[n]ピロール誘導体の合成, 松本宏樹, 安藤千恵, Saurabh Agrawal, 森重樹, 久木一郎, 中江隆博, 高瀬雅祥, 宇野英満, 小林長夫, 奥島鉄雄, 第27回基礎有機化学討論会, 3A03, 2016.9.1-3, 広島.
- 11 AFM/STM observation of azulene-to-fulvalene rearrangement in a small molecule, Akitoshi Shiotari, Kota Iwata, Takahiro Nakae, Yuji Shinagawa, Mori Shigeki, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yoshiaki Sugimoto, 19th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2016.7.25-29, Nottingham, UK.

ポスター発表

- 12 2Z-CVD 法を用いるポリ(*p*-フェニレン)の鎖間反応による幅広グラフェンナノリボンの合成, Zamin Hasnat, 中江隆博, 小島崇寛, 坂口浩司, 第8回分子アーキテクトニクス研究会, P21, 2017.12.4-5, 松山.
- 13 ジベンゾ[*g,p*]クリセンを用いる分子鎖間架橋を持つグラフェンナノリボンの

- 2Z-CVD 合成, Huan Yang, 中江隆博, 小島 嵩寛, 宇野英満, 坂口浩司, 第 8 回分子アーキテクトニクス研究会, P20, 2017.12.4-5, 松山.
- 14 生体模倣型配座制御反応機構による新規アセン型 GNR の表面合成, Zhen Xu, 中江隆博, 小島 嵩寛, 坂口浩司, 第 8 回分子アーキテクトニクス研究会, P19, 2017.12.4-5, 松山.
- 15 2 ゾーン化学気相成長法を用いるアセン型 GNR の表面合成, Zhen Xu, 小島 嵩寛, 中江隆博, 坂口 浩司, π 造形科学第 4 回公開シンポジウム, 2017.10.19-20, 東京.
- 16 AFM/STM observation of strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on Cu(001), Akitoshi Shiotari, Takahiro Nakae, Kota Iwata, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yoshiaki Sugimoto, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba International Congress Center, Tsukuba (Japan), 3PA-61, Oct.22-26, 2017.
- 17 生物模倣型金属触媒作用を用いたアセン型 GNR の開発, 小島嵩寛, 中江隆博, 宋少堂, 坂口浩司, 日本化学会第 97 春季年会, IPC-093, 2017.3.16-19, 横浜.
- 18 オキソカーボン酸を内包するシクロ[n]ピロール類の合成, 奥島鉄雄, 松本宏樹, 安藤千恵, 森 重樹, 中江隆博, 高瀬雅祥, 宇野英満, 第 10 回有機 π 電子系シンポジウム, 2016.12.16-17, 京都.
- 19 原子間力顕微鏡によるアズレン-フルバレン転位反応の高分解能測定, 塩足亮隼, 岩田孝太, 中江隆博, 品川友志, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, 杉本宜昭, 第 7 回分子アーキテクトニクス研究会, ##, 2016.10.20-21, 博多.
- 20 生物模倣型金属触媒作用を用いたアセン型 GNR の開発, 小島 嵩寛, 宋少堂, 中江隆博, 坂口 浩司, π 造形科学第 3 回公開シンポジウム, 2016.10.20-21, 仙台.
- 21 Novel Nanographene Material Synthesized via Chemical Vapor Deposition, Shaotang Song, Guanbo Huang, Takahiro Nakae, Takahiro Kojima, Hiroshi Sakaguchi, The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (S2DP-2), PP-12, 2016.6.2-3, 奈良.
- 22 CVD Synthesis of Acene-type Graphene Nanoribbons by Surface-Conformation-Driven Mechanism, Takahiro Nakae, Song Shaotang, Takahiro Kojima, Hiroshi Sakaguchi, The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (S2DP-2), PP-10, 2016.6.2-3, 奈良.
- 23 Bottom-up Synthesis of Graphene Nanoribbon with Precise Chiral Edge, Guanbo Huang, Takahiro Nakae, Takahiro Kojima, Hiroshi Sakaguchi, The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (S2DP-2), PP-09, 2016.6.2-3, 奈良.
- 24 Bottom-up Growth Mechanism of Graphene Nanoribbon on Au(111) Surface, Shaotang Song, Takahiro Nakae, Takahiro Kojima, Hiroshi Sakaguchi, The 2nd International Symposium on π -System Figuration, 2016.4.14-15, 浦和.
- 〔図書〕(計 2 件)
- 1) Takahiro Nakae*, Hiroshi Sakaguchi, Bottom-up synthesis of molecular wire assembled materials, In: Ogawa T. (eds) Molecular Architectonics. Advances in Atom and Single Molecule Machines. Springer, Cham, Chapter 4-3, pp. 467-486. DOI:10.1007/978-3-319-57096-9_19
- 2) Hidemitsu Uno*, Takahiro Nakae, Tetsuo Okujima, Shigeki Mori, Synthesis of rigid π organic molecular architectures and applications for a single molecular measurement, In: Ogawa T. (eds) Molecular Architectonics. Advances in Atom and Single Molecule Machines. Springer, Cham, Chapter 4-2, pp. 439-465. DOI:10.1007/978-3-319-57096-9_18
- 〔産業財産権〕
- 〔その他〕
- 受賞
- 1 2018 年 3 月 10 日 Symposium award of ICPAC2018. Takahiro Nakae
- 2 2017 年 3 月 3 日 京都大学エネルギー理工学研究所 平成 28 年度研究所長賞 「ナノ炭素細線を高効率合成する新表面触媒作用の研究」 中江隆博・小島嵩寛
- 3 2016 年 4 月 12 日 日本化学会第 96 春季年会(2016)優秀講演賞(産業) 「新規アセン型グラフェンナノリボンを与える表面変型分子の設計と重合・脱水素縮環機構」
- 新聞発表
- 1 2017 年 Nature Communications 誌発表の成果に関して
2017 年 7 月 21 日 京都大学, 東京大学, 愛媛大学共同プレスリリース「金属表面で分子を曲げて骨格を変える新・有機合成法を開発 - 原子間力顕微鏡を用いて炭素骨格変換の可視化に成功 - 」
- ・2016 年 Nature Chemistry 誌発表の成果に関して
2016 年 9 月 27 日 京都大学プレスリリース「生物を模倣した新触媒反応用い機能性炭素細線の開発に成功—生物の原理を利用した物づくり—」. 京都新聞(10 月 12 日夕刊)に掲載。
- 解説
- 1 金属表面を用いた高い反応効率を持つ機能性有機分子合成法, 塩足亮隼, 中江隆博,

宇野英満, 坂口浩司, 杉本宜昭, 機能材料
2017年12月号(発行日 2017/12/5).

ホームページ等

- ・ 京都大学エネルギー理工学研究所 坂口研究室 <http://molecule.iae.kyoto-u.ac.jp/>
- ・ 京都大学エネルギー理工学研究所
<http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/>
- ・ 生物を模倣した新触媒反応を用い機能性炭素細線の開発に成功
<http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/new-iae/NewsRelease/JP/2016/09/27-132221.html>
- ・ 金属表面で分子を曲げて骨格を変える新・有機合成法を開発
<http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/new-iae/NewsRelease/JP/2017/07/25-082221.html>
- ・ 垂直に配向したグラフェンナノリボンの新奇構造
<http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/new-iae/NewsRelease/JP/2017/09/29-145346.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中江 隆博 (NAKAE TAKAHIRO)

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教
研究者番号: 20505995