

令和 3 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19004

研究課題名(和文) プロペラ型 電子系を用いた三次元グラフェンナノリボンの創製と機能開拓

研究課題名(英文) Preparation and functionality of 3D graphene nanoribbon based on propeller-shaped pi-conjugated systems

研究代表者

久保 孝史 (Kubo, Takashi)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：60324745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、グラフェンナノリボン(GNR)等に代表される二次元炭素材料に対して、新たな次元性の導入、すなわち三次元GNR(3D-GNR)と呼べる新たな炭素材料の創出を行い、その効率的合成法の確立と機能開拓に挑戦することを目的とした。実際に、新たなモノマーユニットとしてヘキサブロモトリナフト[3.3.3]プロペランを選択し、金属基板上で重合させて3D-GNRを効率よく得る条件を見出すことができた。さらに得られた3D-GNRから臭素原子を任意の位置で取り除くことにも成功し、C60分子を結合させることもできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンナノリボン(GNR)は、近年合成法の開発が著しく進み、金属基板上で多様な構造を有するGNRが容易に得られるようになってきている。しかし、そのほとんどが一次元もしくは二次元の構造であり、基板の垂直方向に次元性を持つGNRの合成はまだまだ困難な状況である。本研究で得られた結果は、三次元GNRという新たな炭素材料の創製だけでなく、任意の位置での官能基化が行えることから、GNRの高度な機能化につながる画期的な成果である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to create new carbon materials that can be called three-dimensional GNRs (3D-GNRs) by introducing a new dimensionality to two-dimensional carbon materials such as graphene nanoribbons (GNRs), and to establish an efficient synthesis method and explore their functions. In fact, we selected a hexabromo derivative of trinaphtho[3.3.3]propellane as a new monomer unit and found the conditions to efficiently obtain 3D-GNRs by polymerizing it on a metal substrate. Furthermore, we succeeded in removing bromine atoms from the obtained 3D-GNRs at arbitrary positions and were able to attach C60 molecules to them.

研究分野：構造有機化学

キーワード：グラフェンナノリボン 三次元化 C60 プロペラン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、基板表面上における有機化合物を前駆体とした一次元・二次元炭素材料の合成や走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた原子・分子マニピュレーション技術は急速に発達し、任意の構造を有する一次元・二次元物質の創製や、任意の場所に任意の原子や分子などを配置させたボトムアップ型ナノギャップデバイスの作成が実現可能となる日もそう遠くないと考えられる。この一次元・二次元炭素材料の平面垂直方向に共有結合を介して高い規則性を保持した官能基化や π 拡張、すなわち三次元化が行えれば、高精度センサー、高効率触媒や興味深い特性を有する光学材料の開発など更なる機能化が期待できる。しかし、これまでに行われてきたボトムアップ型のGNRや二次元炭化水素ポリマーの研究においては、前駆体で用いられる芳香族化合物がいずれも平面構造であったため、本研究で目指すような垂直方向への機能化は報告例が無く、仮に考えられたとしてもそれを実現させる前駆体が存在していなかった。

2. 研究の目的

本研究は、グラフェンナノリボン(GNR)等に代表される二次元炭素材料に対して、新たな次元性の導入、すなわち三次元GNR(3D-GNR)と呼べる新たな炭素材料の創出を行い、その効率的合成法の確立と機能開拓に挑戦することを目的とした。

3. 研究の方法

これまでに報告されているGNRの合成法では、その前駆体にいずれも平面構造を持った共役系分子が使用されているのに対し、本研究では3D-GNRの構築方法として非平面型共役系分子を用いることを特徴とする。研究目的を達成するために、以下の2項目の計画を立てて研究を遂行した。

(1) プロペラ型芳香族化合物を基盤とした三次元GNRsの効率的合成法の確立

申請者は、連携研究者と共に、プロペラ型化合物1を基板表面上で熱重合すると図1に示すように、ナフタレン骨格が約1.0 nmの間隔で垂直に突き出た3D-GNRを与える事を見出していた。この熱重合条件においてナフタレン骨格には臭素が存在していることを高分解能原子間力顕微鏡(HR-AFM)で確認しており、垂直方向への拡張・官能基化など、これまでのGNRでは考えられなかった研究展開が可能になる。一方で、3D-GNR合成に適した基板や温度条件の最適化が十分でなかったため、まずは効率的合成法の確立を目指した。

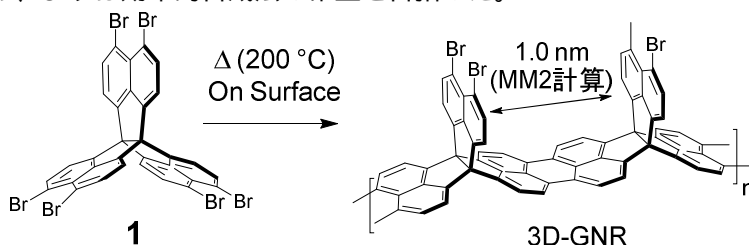


図1. プロペラ型化合物1と基板表面での重合体3D-GNR

(2) 3D-GNRsの高次構造体の構築とその機能探索

3D-GNRの効率的合成法を確立したのちに、基板表面上における高次構造体の構築を試みることにした(図2)。加熱などにより脱臭素ラジカルを発生させることで、垂直方向への拡張が可能となる。例えばこのときにフラレンを導入することで、フラレン同士が一次的に密に並んだ3D-GNR・C₆₀のコンポジット材料の合成が可能となる。

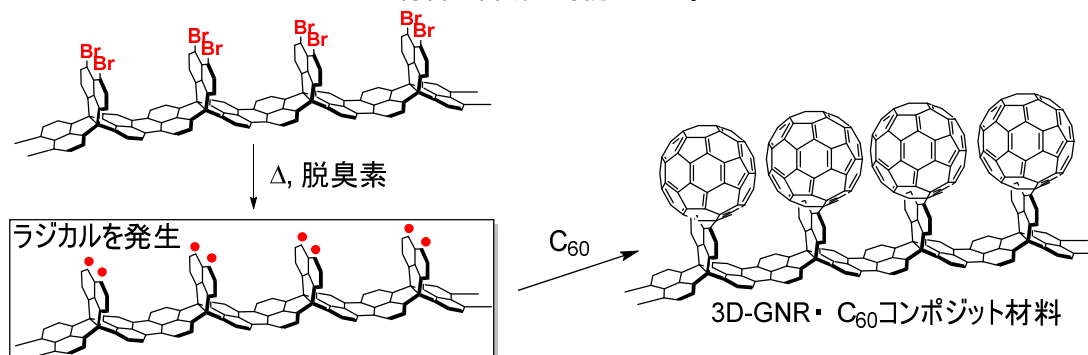


図2. 3D-GNRの機能化

さらに、高次構造体が構築できた場合には、その構造の詳細と電子物性評価を行うことも計画した。具体的には、HR-AFMや走査型トンネル顕微鏡(STM)によって各構造体の構造を明らかに

し、走査型トンネル分光(STS)を用いて基板上で得られた構造体質の電子状態を観察することにした。物性評価の後には、各構造体の独特な形状に由来する機能を探索することも視野に入れた。

4. 研究成果

3D-GNR を基板上で合成 (on-surface synthesis) するには、適切なモノマーユニットを設計し、基板上での重合反応に適用する必要がある。ヘキサプロモプロペラン 1 は金属基板上で加熱することで図 1 のような重合体を与えるが、金属の種類や重合温度を詳細に検討した結果、図 3 の C, D, E に示すように、比較的長い 3D-GNR を構築することに成功した。反応は図 3 の G, H, I に示すように、臭素原子が結合している炭素同士が金属を介して接近し、炭素間結合に至る機構で進行すると思われる。

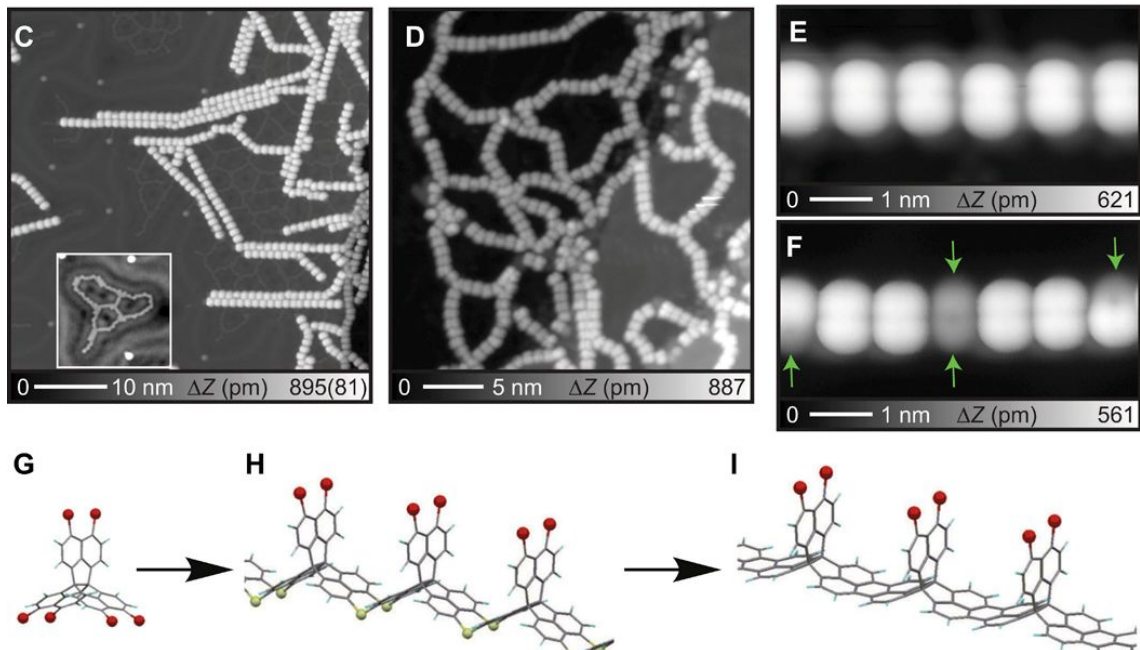


図 3. モノマーユニット 1 の重合反応(*Sci. Adv.* 2020, 6, eaay8913 より転載)

図 3 の F に示すように、高分解能原子間力顕微鏡の探針を用いて、3D-GNR の任意の位置で臭素原子を引き抜くことにも成功した。図 4 には、3D-GNR から臭素原子を引き抜く過程(A B) が示してある。臭素原子を引き抜いたあとの炭素原子上には不対電子が残っており、高い反応性を有する炭素原子上での官能基化が可能となる。そこで、探針で吊り上げた C₆₀ 分子をラジカル中心に接近させたところ (図 4C)、C₆₀ 分子が 3D-GNR に結合する現象が確認された。図 4D にはそのモデル図を示してある。この成果は、3D-GNR を任意の位置で化学修飾できることを意味しており、画期的な成果であると考えている。今後は、3D-GNR の高機能化を志向して、様々な機能性ユニットを結合させることに挑戦する。

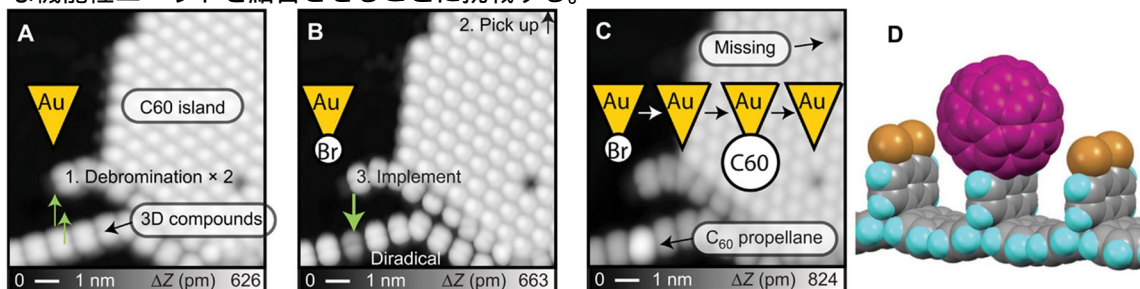


図 4. 3D-GNR の機能化(*Sci. Adv.* 2020, 6, eaay8913 より転載)

また、プロペラ形とは異なる構造を持つ 3D-GNR の合成を行うために、新規モノマーユニットの合成も試みた。しかしながら、目的としていた三回対称性のお椀形化合物の合成には至らず、今後も引き続き反応条件の検討が必要である。また、重合条件の多様化を意図して、プロモ基以外の置換基を導入した分子の合成も検討したが、今のところ効率よく合成できる条件は見つかっておらず、さらなる検討が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kawai Shigeki, Krejci Ondrej, Nishiuchi Tomohiko, Sahara Keisuke, Kodama Takuya, Pawlak Remy, Meyer Ernst, Kubo Takashi, Foster Adam S.	4. 巻 6
2. 論文標題 Three-dimensional graphene nanoribbons as a framework for molecular assembly and local probe chemistry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaay8913
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.aay8913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Ito Ryuoh, Stratmann Erik, Kubo Takashi	4. 巻 85
2. 論文標題 Switchable Conformational Isomerization of an Overcrowded Tris-tricyclic Aromatic Ene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 179 ~ 186
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.joc.9b02432	査読の有無 有
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	国際共著 -
1. 著者名 Kodama Takuya, Miyazaki Shogo, Kubo Takashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Electronic Properties of Triperylene[3.3.3]Propellanes: Towards Two Dimensional Electronic Structures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cplu.201800614	査読の有無 有
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	国際共著 -
1. 著者名 Sun Kewei, Nishiuchi Tomohiko, Sahara Keisuke, Kubo Takashi, Foster Adam S., Kawai Shigeki	4. 巻 124
2. 論文標題 Low-Temperature Removal of Dissociated Bromine by Silicon Atoms for an On-Surface Ullmann Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 19675 ~ 19680
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c06188	査読の有無 有
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	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤龍王・平尾泰一・西内智彦・久保孝史
2. 発表標題 繰り返し生成できる光誘起ピラジカルの合成および閉殻構造との熱平衡に関する研究
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	川井 茂樹 (Kawai Shigeki) (30716395)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・主幹研究員 (82108)	

7. 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

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	University of Basel			
ドイツ	Grad. Sch. Materials Sci. in Mainz			