

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655133

研究課題名(和文)キラルグラフェンナノリボン構造モチーフの合成

研究課題名(英文)Synthesis of partial structural motifs of chiral graphene nanoribbons

研究代表者

中江 隆博(Nakae, Takahiro)

愛媛大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20505995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンナノリボン(GNR)は次世代半導体材料として期待されている。高品質なGNRを得るには炭素骨格を自在に制御する原料分子をくみ上げる手法の開発が望まれている。キラル型GNRはリボンの成長軸が六角格子の短軸・長軸と一致しない。このようなGNRの部分構造モチーフ分子を化学合成する手法を確立することで名の炭素材料を自在に得る新学理の創出を目的とした。

本課題では主に以下の成果を得た。(1)塩化金触媒を用いる高活性・高選択的な分子内多点環化芳香環構築に成功した。(2)単一の原料でキラル型GNRの構成単位となる分子を設計・合成した。(3)置換基を持たずに可溶化する縮環芳香族分子骨格を見出した。

研究成果の概要(英文)：Graphene nanoribbons (GNRs) are promising future semiconductor materials. To achieve GNR synthesis with high quality, a bottom-up method is demanded. We explored new methodology to obtain chiral-type nanographene materials from simple starting polycyclic aromatic hydrocarbons.

We achieved (1) synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using AuCl catalyst, (2) synthesis of a new starting PAHs, which is a candidate for chiral-type GNR synthesis, (3) synthesis of the soluble T-shaped biazulene molecules without flexible substituents.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：多環式芳香族炭化水素 ナノグラフェン グラフェンナノリボン 有機半導体 PAH

1. 研究開始当初の背景

2004年のグラフェンの単離の報告(2010年のノーベル物理学賞)以降、シリコンを凌駕する高い電解移動度を活かした有機半導体材料グラフェンナノリボンの作成・機能評価が活発に研究されている。金属的な性質を示す2次元シート状物質であるグラフェンに対して、半導体材料となるグラフェンナノリボンを高品質に得るには、小さな分子パーツから組み立てるボトムアップ的手法が必須となる。グラフェンナノリボンの物性は炭素骨格の構造により大きく変化する。実用化には均質なグラフェンナノリボンの作成手法のブレイクスルーが必須である。

本研究課題開始当初までに報告された作成法(カーボンナノチューブを原料に用いて切開する作成法 J. M. Tour et al. Nature 2009, 458, 872; H. Dai et al. Nature 2009, 458, 877. 有機低分子からの表面合成 K. Müllen, R. Fasel et al. Nature 2010, 466, 470.)では、得られるグラフェンナノリボンの幅・キラリティ(炭素六角格子の切り出し方向)の自在設計に課題があった。

グラフェンナノリボンを有機半導体材料として実用化するには、高品質かつ均質な材料を作成する合成技術のブレイクスルーが強く望まれていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、六角格子とリボンの成長軸の制御を可能とするグラフェンナノリボン合成手法の学理の創出を目指した。具体的には、構成単位であるナノグラフェン材料の合成手法の開拓とその特性について評価を行う。本課題の解決により未踏のナノカーボン材料群を合成する新学理を創出する。

研究代表者は、ハロゲン原子を辺縁部に有する縮環芳香族分子類の高効率合成に成功している。新設計の分子群を縮環リンカー分子と組み合わせたモノマーを用いれば多様なキラルグラフェンナノリボン材料をビルドアップ合成できるのではないかとこの着想に基づき、未踏の新材料群となる炭素格子の傾き・端構造を有するキラル型グラフェンナノリボン部分構造にあたるナノグラフェン分子材料の合成について研究を行った。

3. 研究の方法

本研究課題では、新規ナノグラフェン分子材料の合成手法の開発を目指し、

(1) 2種の多環式芳香族分子を組み合わせた前駆体分子の合成を行い、共役系の拡張法を検討した。

(2) 成長軸と炭素格子がなす角度を変化させることのできる単一の原料分子について設計し合成を行った。

(3) ナノグラフェン部分構造として組み込むことが期待できる、新規機能性ナノグラフェン分子を設計し合成をおこなった。

4. 研究成果

(1) 異種モノマーの連結・共役拡張検討

キラルグラフェンナノリボンのモチーフ分子として2種のモノマーを組み合わせ、ナノグラフェン材料への変換を検討した。部分構造となる2つのハロゲン基を有する多環式芳香族炭化水素分子の高効率合成法を進展させた。塩化金触媒を用いる分子内多点環化芳香環構築の極めて高い触媒活性と選択性について明らかにすることに成功し、分子パーツのモジュール合成手法を確立した。分子ユニットを連結したA-B-A型の前駆体分子を合成し、化学酸化による共役拡張反応を検討した。共役拡張したと考えることのできるナノグラフェン材料に相当する物質の存在を質量分析などで検出に成功した。反応効率の改善については検討を継続している。

(2) グラフェンリボンの成長軸と炭素格子が角度をなす原料モノマーの設計と合成

1種のモノマーでキラル型グラフェンナノリボンの構成単位となるハロゲン化ジベンゾ[g,p]クリセン分子を設計し、その合成に成功した。研究代表者は、化学気相成長法によるアームチェア型グラフェンナノリボンの大量合成手法の開発に成功しており、本研究課題で開発したキラル型原料モノマーを用いるグラフェンナノリボンの合成について検討を継続している。

(3) 新規機能性ナノグラフェン分子の創出

グラフェンやカーボンナノチューブの欠陥には5員環・7員環が存在する。一方で最小の縮環芳香族炭化水素のナフタレンの構造異性体の5員環・7員環が縮環したアズレンは、分極構造に由来する、光機能や電子物性に着目した誘導体の合成が検討されている。アズレンを組み込んだ新規縮環芳香族炭化水素分子としてT字型ナフト縮環ピアズレン分子を設計し合成した。この化合物は結晶中ではほぼ平面構造をとることにに対し、溶液中では分子内の水素原子同士の立体反発により非平面構造が有利となることが、同様に合成した類似化合物との吸収スペクトルの検討より明らかとなった。これら芳香族縮環ピアズレン分子の低分子有機エレクトロニクス材料としての評価検討、および共役系拡張したナノグラフェン分子材料への展開について検討を継続している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

H. Sakaguchi, Y. Kawagoe, Y. Hirano, T. Iruka, M. Yano, T. Nakae, Width-Controlled Sub-nanometer Graphene Nanoribbon Films Synthesized by Radical-Polymerized Chemical Vapor Deposition, Adv. Mater., Published online. 査読有
DOI: 10.1002/adma.201305034
T. Nakae, T. Kikuchi, S. Mori, T. Okujima, T. Murafuji, H. Uno,

Bisarylation of 1,1',3,3'-Tetrahalo-2,2'-biazulene Under Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Conditions, *Chem. Lett.* 2014, 43(4), 504-506. 査読有
DOI:10.1246/cl.131142

M. Nakamura, M. Kitatsuka, K. Takahashi, T. Nagata, S. Mori, D. Kuzuhara, T. Okujima, H. Yamada, T. Nakae, H. Uno, Yellow NIR dye: π -Fused bisbenzoBODIPYs with electron-withdrawing groups, *Org. Biomol. Chem.* 2014, 12(8), 1309-1317. 査読有
DOI: 10.1039/C3OB41996G

K. Tagawa, S. Mori, T. Nakae, T. Okujima, H. Uno, Study on Hinsberg thiophene synthesis of 4,8-dihydro-4,8-ethanobenzo[1,2-c;4,5-c']dithiophene, *Heterocycles*, 2014, 88(1), 453-462. 査読有
DOI: 10.3987/COM-13-S(S)53

T. Okujima, C. Ando, S. Mori, T. Nakae, H. Yamada, H. Uno, Synthesis and molecular structure of cyclo[8](9,10-dihydro-9,10-anthraceno)pyrrole, *Heterocycles*, 2014, 88(1), 417-424. 査読有
DOI: 10.3987/COM-13-S(S)42

T. Nakae, M. Kamiya, T. Yasunaga, Y. Fukumoto, N. Chatani, Skeletal Reorganization of Enynes Catalyzed by a Ru(II)-Ru(III) Mixed Valence Complex Under an Atmosphere of O₂ or CO, *Chem. Lett.*, 2013, 42(12), 1565-1567. 査読有
DOI: 10.1246/cl.130785

T. Okujima, C. Ando, J. Mack, S. Mori, I. Hisaki, T. Nakae, H. Yamada, K. Ohara, N. Kobayashi, H. Uno Acenaphthylene-fused cyclo[8]pyrroles with intense NIR region absorption bands, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19(41), 13970-13978. 査読有
DOI: 10.1002/chem.201301294

A. Seike, K. Yamagami, Y. Kakitani, M. Kuwajima, H. Uoyama, S. Nagaoka, T. Nakae, S. Mori, T. Okujima, H. Uno Synthesis, structure and properties of ethyl naphth[2,3-f]isindole-1-carboxylate, *RCS Adv.*, 2013, 3(9), 3006-3016. 査読有
DOI: 10.1039/c2ra22870j

[学会発表](計 97 件)

中江隆博, 坂口浩司 “ 極細炭素細線の低真空ボトムアップ合成法の開発 ” 日本化学会中国四国支部大会 若手特別講演 2013.11.17-18, 東広島.
中江隆博, 坂口浩司 “ 分子細線グラフェンナノリボンの低真空ボトムアップ

合成法の開発 ” 錯体化学会第 63 回討論会 2013.11.2-4, 沖縄.
中江隆博 “ Synthesis of T-shaped Naphthalene-Fused Biazulene molecule ” 山形大学テニユアトラック国際シンポジウム International Workshop on Coordination Compounds, 2013.9.27, 山形.
2 ゾーン CVD 法による幅制御した極細グラフェンナノリボンの合成, 小島崇寛, 平野善崇, 矢野真葵, 坂口浩司, 中江隆博, 電気化学会第 81 回大会, 1B25, 2014.3.29-31, 吹田.
ラジカル重合型化学気相成長法による sub-1 nm 幅グラフェンナノリボンの表面合成, 矢野真葵, 平野善崇, 小島崇寛, 中江隆博, 坂口浩司, 日本化学会第 94 春季年会, 3C7-15, 2014.3.27-30, 名古屋.
ベンゾおよびナフト縮環ピアズレン分子の合成と特性, 中江隆博, 菊地貴志, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 村藤俊宏, 日本化学会第 94 春季年会, 1A2-12, 2014.3.27-30, 名古屋.
塩化金触媒をもちいる環化反応を利用した [5]ヘリセン類縁体の合成, 中江隆博, 北畑吉晴, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 日本化学会第 94 春季年会, 1A2-11, 2014.3.27-30, 名古屋.
電気化学エピタキシャル重合により作製したグラフェンナノリボンの STM 観察, 山元朋毅, 仲淵龍, 萩原宏紀, 矢野真葵, 中江隆博, 坂口浩司, 第 61 回高分子討論会, 3010, 2012.9.19-21, 名古屋.
ヨードエチニル基に対する AuCl 触媒の高効率環化反応を利用した [5]ヘリセン類の合成, 北畑吉晴, 中江隆博, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 第 7 回有機電子シンポジウム, PB16, 2013.12.13-14, 高崎.
T 字型縮環ピアズレン化合物の合成とその特性, 中江隆博, 菊地貴志, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 村藤俊宏, 第 7 回有機電子シンポジウム, PA16, 2013.12.13-14, 高崎.
2,2'-ピアズレン拡張 T 字型分子の合成, 菊地貴志, 中江隆博, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 村藤俊宏, 第 24 回基礎有機化学討論会, 2P145, 2013.9.5-7, 東京.
Skeletal Reorganization of Enynes Catalyzed by a Ru(II)-Ru(III) Mixed Valence Complex under an Atmosphere of O₂ and CO, Takahiro Nakae, Tomohiko Yasunaga, Motonobu Kamiya, Yoshiya Fukumoto, Naoto Chatani, International Symposium on Olefin Metathesis and related Chemistry (ISOM XX), P43, 2013.7.14-19, Nara,

Japan.
Bottom-Up Synthesis of Graphene Nanoribbons from Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Extremely Low-Vacuum Condition, Takahiro Nakae, Maki Yano, Hiroshi Sakaguchi, Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry (ISACS10), P131, 2013.6.18-21, Kyoto, Japan.
Synthesis of T-Shape naphthalene-fused biazulene molecule, and its properties, Takahiro Nakae, Takashi Kikuchi, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Toshihiro Murafuji, Hidemitsu Uno, The 11th International Symposium on Functional Pi electron systems (F 11), P133, 2013.6.2-7, Arcachon, France.
Bisarylation of Tetrahalobiazulene by Suzuki Reaction, Takahiro, Nakae, Takashi, Kikuchi, Shigeki, Mori, Tetsuo, Okujima, Toshihiro, Murafuji, Hidemitsu, Uno, The 11th International Symposium on Functional Pi electron systems (F 11), P2, 2013.6.2-7, Arcachon, France.
塩化金(I)触媒を用いたハロゲン化フェナセン類の合成, 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, 日本化学会第 93 春季年会, 3PB-074, 2013.3.22-25, 草津.
キラルグラフェンナノリボン構造モチーフ分子の合成, 杉村卓哉, 矢野真葵, 中江隆博, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, 日本化学会第 93 春季年会, 3PB-073, 2013.3.22-25, 草津.
テトラプロモビアズレンのビスアリアル化反応および環化反応の検討, 菊地貴志, 中江隆博, 森 重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 村藤俊宏, 日本化学会第 93 春季年会, 3PB-048, 2013.3.22-25, 草津.
多環芳香族化合物の塩化金(I)触媒を用いる多点環化反応による高収率合成, 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, 第 59 回有機金属化学討論会, P3C-31, 2012.9.13-15, 吹田.
Synthesis of Iodinated Fused Aromatics by Multiple Cyclization using AuCl Catalyst, Takahiro Nakae, Ryuji Ohnishi, Yoshiharu Kitahata, Hisako Sato, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (GOLD2012), 1P-026, 2012.9.5-8, 東京.

〔その他〕
ホームページ等
愛媛大学理学部化学科有機化学研究室
<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