

カーボン系高分子のボトムアップ合成

成田 明光

マックス・プランク高分子研究所／沖縄科学技術大学院大学
 [D-55128] Ackermannweg 10, Mainz, Germany
 プロジェクトリーダー／准教授 (アジャンクト), Dr. rer. nat.
 専門分野: 有機材料化学, 構造有機化学, ナノカーボン科学
 E-mail: narita@mpip-mainz.mpg.de / akimitsu.narita@oist.jp
 研究室 URL: http://www.mpip-mainz.mpg.de/narita

有機・高分子化学の手法を用いたボトムアップ合成により、構造の明確な擬1次元カーボン系高分子、グラフェンナノリボンが得られる。様々な構造のグラフェンナノリボンが報告され、その多彩な性質や機能が明らかとなってきた。本項では、グラフェンナノリボンの高分子重合による合成研究とその機能や応用可能性について概説する。

1. はじめに

カーボンナノチューブに次ぐ新たな擬1次元カーボン系高分子、また半導体特性を示すグラフェン材料として、グラフェンナノリボン (graphene nanoribbon; GNR) が近年大きな注目を集めている¹⁾。GNRはその名の通りグラフェンをナノメートルスケール幅のリボン状に切った構造を持ち、単層カーボンナノチューブ (CNT) を切開して、平面状に広げた構造と見做すこともできる。2次元物質であるグラフェンがバンドギャップを持たないのに対し、GNRはCNTと同様に、幅とエッジ構造 (CNTの直径とキラリティに相当) に依存した有限のバンドギャップ値を示す²⁾。さらに、エッジ構造を制御することにより磁性を帯びたGNRも実現可能であり、次世代エレクトロニクスのみならず、電子スピンを利用したスピントロニクスへの応用も拓けることが理論研究により示唆される³⁾。

GNRの調製は、主にリソグラフィの手法によるグラフェンの切り出しや、カーボンナノチューブの切開等のいわゆるトップダウン法により行われる²⁾。これらの手法により、幅が違い、異なるバンドギャップを示すGNRが得られているが、原子レベルでの構造制御は困難である。理論研究の結果からも、GNRの幅やエッジ構造において、炭素原子1個の違いが得られたGNRの物理特性に大きな影響を与えることが明らかとなっており、それがトップダウン法によるGNR研究の限界となっていた。そこで近年、有機・高分子合成の手法を用いた、GNRのボトムアップ合成研究が盛んに進められている^{4), 5)}。前駆体の構造を工夫することにより様々なGNRを正確に構築することが可能であり、理論的に予想されていた電子特性や、最近では1次元

トポロジカル絶縁体の特性など特異な性質も実験的に実現されてきている^{6), 7)}。

2. グラフェンナノリボンの溶液合成

2.1 多環芳香族炭化水素からGNRへ

Müllenらは1995年、ヘキサフェニルベンゼン **1** を前駆体として、脱水素環化反応によるヘキサペリヘキサベンゾコロネン (hexa-*peri*-hexabenzocoronene; HBC **2**) の高効率合成を報告した (図1)⁸⁾。その後、前駆体構造を拡張することで、より大型の多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon: PAH) の合成を数多く達成している⁹⁾。HBCを始めとした大型のPAHは、そのナノサイズのグラフェン様構造から、近年ではナノグラフェンとも呼ばれる。

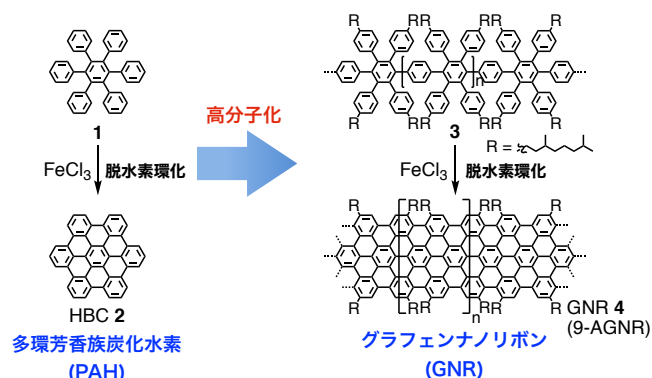


図1：脱水素環化による多環芳香族炭化水素 (PAH) とグラフェンナノリボン (GNR) 合成

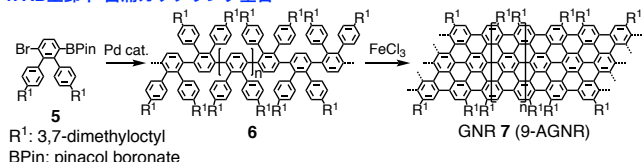
さらに Müllen らは、2003年に同様の脱水素環化反応を高分子化したポリフェニレン誘導体に適応することで、「グラファイトリボン」の合成を報告した¹⁰⁾。この結果は、カーボンナノファイバーの精密合成を示唆するものであり、また現在のGNR精密合成研究へと直結している。すなわち、Müllenらは2008年に鈴木-宮浦カップリング重合を用いて調製したポリパラフェニレン誘導体 **3** に脱水素環化反応を適用することに

より、炭素原子 9 個の幅を持ったアームチェア型 GNR **4** (9-AGNR) を合成 (図 1)、走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope; STM) によりその単層構造 (自己組織化膜) の観察に成功した¹¹⁾。これが明確な構造を持った GNR ボトムアップ合成の初報であるといえる。

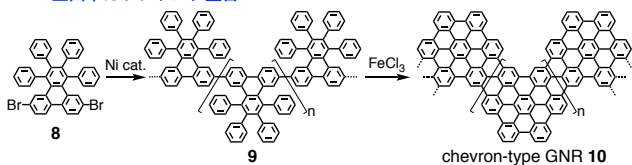
2.2 高分子重合による GNR 合成

上述の 9-AGNR の合成例では、二つの異なるモノマーを必要とする A₂B₂ 型の鈴木-宮浦カップリング重合が適応されたが、低い重合効率の為に得られた GNR の長さは最長で約 12 nm、末端吸収波長は 550 nm 程度であった。2016 年、Zhu と Dong らは一つの分子内にブロモ基とボロン酸エステル基の両方を導入し (モノマー**5**)、AB 型の鈴木-宮浦カップリング重合により、比較的高分子量の前駆体 **6** を得ることに成功した (図 2)¹²⁾。**6** を脱水素環化することで長い 9-AGNR の合成が可能となり、紫外可視吸収スペクトル測定において 1100 nm を超える長波長吸収も明らかとなった。

1. AB型鈴木-宮浦カップリング重合



2. AA型山本カップリング重合



3. AB型Diels-Alder重合

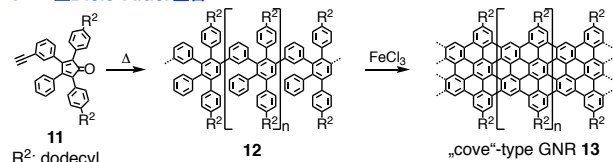


図 2: 異なる高分子重合法を用いた GNR の溶液合成

また、2013 年 Sinitskii らは、前駆体 **8** を用いて山本カップリング重合を行うことで、chevron 型と呼ばれる GNR **10** の合成を報告した¹³⁾。**8** の重合は高効率で進行し、STM により一部 100 nm 以上の長さの GNR も観察された。GNR **10** はアルキル鎖を持たないため一般的な有機溶媒には不溶であったが、クロロスルホン酸に可溶であることを見出し、さらに電界効果トランジスタ (FET) の作成へと至るプロセスを独自に開発した¹⁴⁾。最近では、GNR のガスセンサー応用を報告しており、ppm レベルでメタノールとエタノールを判別することに成功している¹⁵⁾。

一方で筆者らは、さらに長い GNR の合成を目指し、AB 型 Diels-Alder 重合による GNR **13** の合成を考案し

た。すなわち、1 分子内にシクロペンタジエノン部位 (ジエン) とエチニル基 (ジエノフィル) を併せ持つモノマー**11** を設計・合成、加熱重合させることにより、重量平均分子量 600 kg/mol を越えるポリフェニレン前駆体 **12** を得た¹⁶⁾。この値は、Bogani らによる GNR **13** の原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた分析結果とよく一致し、600 nm 以上の GNR が観察された¹⁷⁾。さらに、モノマー**11** にフェニル基を導入して拡張することにより、GNR の幅を約 1 nm から約 2 nm へと拡大することでき、光学バンドギャップが約 1.9 eV から約 1.2 eV まで小さくなることを示した¹⁸⁾。

これまで GNR 溶液合成の殆どは脱水素環化反応を利用して行われてきたが、この反応は適用可能な前駆体構造に限られるため、他の反応を用いた合成法開発が望まれる。Chalifoux らは、アセチレンの酸条件下での芳香環化反応を用いた GNR 合成を試み、ポリ (2,6-ジアルキニルパラフェニレン) から 5-AGNR を合成することに成功した¹⁹⁾。また、Morin らはハロゲン化したポリフェニレン前駆体を用いて、光環化反応により GNR の合成が可能であることを示している²⁰⁾。一方で、溶液合成の範疇からは外れるが、Rubin らはジアリールジアセチレンの結晶中におけるトポケミカル光重合、さらに熱による脱水素環化により、GNR の固相合成に成功している²¹⁾。他の手法においては達成されていない 8-AGNR の合成も報告されており²²⁾、さらなる研究の発展が期待される。

2.3 GNR のエッジ修飾と応用可能性

GNR の溶液合成では、エッジ上に様々な置換基を導入することが可能であり、GNR の機能性・応用性開拓の鍵となる。筆者らは、GNR **13** のエッジ上にπ共役系のサイズが異なる置換基を導入することで、GNR のグラファイト表面上での 2 次元自己組織化構造を制御できることを見出した²³⁾。一方で、Bogani らとの共同研究により、ニトロニトロキシド (nitronyl nitroxide; NIT) ラジカルをエッジ上に導入することで磁性 GNR を合成した (GNR-NIR **15**, 図 3)²⁴⁾。スピン軌道計算によれば、NIT ラジカルから GNR へとスピン注入が起こり、GNR 上に非局在化したスピン状態が生じる (図 3)。**15** の EPR 測定を行い、NIT ラジカルを導入した前駆体 **14** と比較したところ、理論結果の結果とよく一致した。このような磁性 GNR は、今後スピントロニクスへの応用展開が期待される。さらに、NIT 上に局在化したスピンと GNR 上のスピンを量子ビットとして、量子コンピュータへの応用可能性を示唆する結果も得られている。

一方で Fischer らは、GNR **10** や、GNR **13** にメチルエステル基を導入した GNR と金ナノ粒子のコンポジットを作成し、二酸化炭素の電気化学的還元への触媒活

用を報告している²⁵⁾。また、GNR **13** にアジド基を導入し、クリック反応により蛍光色素を付加した上で、GNRの超解像顕微鏡による観察にも成功している²⁶⁾。

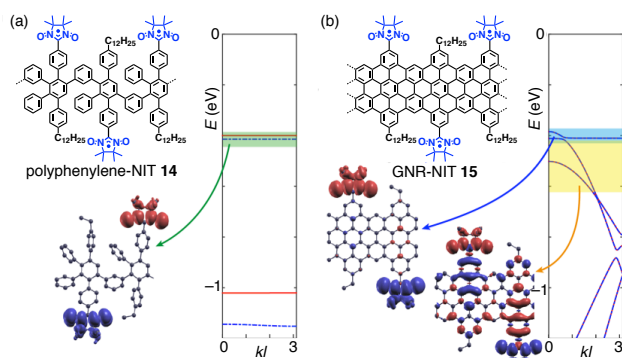


図 3: (a) NIT ラジカルを導入した前駆体 **14** と (b) GNR-NIT **15** のスピン軌道計算²²⁾

4. グラフェンナノリボンの表面合成

2010年、Müllen と Fasel らは、超高真空下、金属表面上において、GNR のボトムアップ合成が可能であることを報告した²⁷⁾。すなわち、図 2 の前駆体 **8** を超高真空下、金 (111) 表面上に蒸着、250 °C に加熱すると、脱プロモ化によりジラジカル中間体が生成し、ラジカル重合によりポリフェニレン前駆体 **9** が得られる。続いて 440 °C まで加熱すると、金表面の触媒作用により脱水素環化が進行し、GNR **10** が生成する。溶液合成による GNR は構造解析、特に可視化がしばしば困難であるのに対し、表面合成された GNR の構造は STM により直接的に明らかとなった。この報告以降、多くの研究者が同様の手法による GNR 合成に成功し、電気的特性の測定や様々な分光法による分析、新たな前駆体の開発等、多彩な研究を展開している^{1), 4), 5)}。

幅の異なる AGNR が次々と報告される一方で、ジグザグ型 GNR (ZGNR) の合成は困難を極めた。Müllen と Fasel らは、モノマー **16** を設計・合成し、脱水素環化と同時にメチル基とベンゼン環の間にも結合形成することで、炭素原子 6 個幅の ZGNR **18** (6-ZGNR) の合成に成功した (図 4a)²⁸⁾。一酸化炭素を探针に利用した非接触 AFM (nc-AFM) により明確な構造が明らかとなり (図 4c)、また理論的に予測されていたエッジ状態も観察された。筆者らは、メチル基を利用したモノマー設計を応用し、モノマー **19** を考案した (図 4b)。Gröning、Fasel らの詳細な研究により、**19** と **20** の組み合わせで GNR **21** が得られ、さらに GNR **21** が 1 次元トポロジカル絶縁体の特性を示すことが明らかとなった⁶⁾。また、Louie、Crommie、Fischer らも同時に別の GNR を用いて類似の結果を報告しており⁷⁾、スピントロニクスや量子コンピュータへの応用可能性も含め、今後のさらなる研究展開が期待されている。

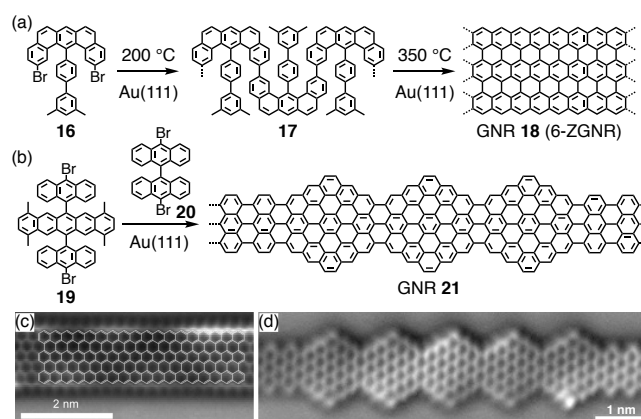


図 4: GNR の金属表面合成と nc-AFM 像^{6), 28)}

4. おわりに

GNR のボトムアップ合成研究は、有機・高分子化学における検討から始まったが、近年では表面科学、物性物理、材料科学、電子工学など多彩な分野の研究者の参入と学際的な共同研究により、急速に発展してきている。今後も、理論的に優れた特性が予想される GNR 構造の合成が大きな課題となる一方で、化学者の独創的な構造設計による新規機能性開拓がさらなる研究の発展へと繋がると期待される。

文 献

- 1) Bianco, A. *et al. Carbon*, **132**, 785 (2018).
- 2) Xu, W. *et al. Mater. Horiz.*, **3**, 186 (2016).
- 3) Son, Y. W. *et al. Nature*, **444**, 347 (2006).
- 4) Narita, A. *et al. Chem. Soc. Rev.*, **44**, 6616 (2015).
- 5) Talirz, L. *et al. Adv. Mater.*, **28**, 6222 (2016).
- 6) Gröning, O. *et al. Nature*, **560**, 209 (2018).
- 7) Rizzo, D. J. *et al. Nature*, **560**, 204 (2018).
- 8) Stabel, A. *et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1609 (1995).
- 9) Wu, J. *et al. Chem. Rev.*, **107**, 718 (2007).
- 10) Wu, J. *et al. Macromolecules*, **36**, 7082 (2003).
- 11) Yang, X. Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4216 (2008).
- 12) Li, G. *et al. Chem.-Eur. J.*, **22**, 9116 (2016).
- 13) Vo, T. H. *et al. Nat. Commun.*, **5**, 3189 (2014).
- 14) Shekhirev, M. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 693 (2017).
- 15) Mehdi Pour, M. *et al. Nat. Commun.*, **8**, 820 (2017).
- 16) Narita, A. *et al. Nature Chem.*, **6**, 126 (2014).
- 17) Konnerth, R. *et al. Nanoscale*, **7**, 12807 (2015).
- 18) Hu, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 7803 (2018).
- 19) Yang, W. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9137 (2016).
- 20) Daigle, M. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 6213 (2017).
- 21) Jordan, R. S. *et al. Chem*, **1**, 78 (2016).
- 22) Jordan, R. S. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 15878 (2017).
- 23) Keerthi, A. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 16454 (2017).
- 24) Slota, M. *et al. Nature*, **557**, 691 (2018).
- 25) Rogers, C. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 4052 (2017).
- 26) Joshi, D. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9574 (2018).
- 27) Cai, J. *et al. Nature*, **466**, 470 (2010).
- 28) Ruffieux, P. *et al. Nature*, **531**, 489 (2016).