

最短カーボンナノチューブの化学合成に成功

名古屋大学大学院理学研究科の伊丹健一郎教授らは、“最短カーボンナノチューブ”であるシクロパラフェニレンの化学合成に成功しました。

現在、カーボンナノチューブは、アーク放電法、レーザー・ファネス法、化学気相成長法などの物理的手法によって合成されています。しかし、これらの方法では、様々な太さと長さのカーボンナノチューブが混合物という形でしか得られないという問題が依然として残っています。太さと長さが明確に決まった、分子式として表せる「純正カーボンナノチューブ」の合成は、この分野における究極の課題のひとつとされています。今後のカーボンナノチューブ研究を飛躍的に発展・深化させるための起爆剤とあってよいでしょう。

今回、伊丹教授らの研究チームは、独自の戦略に基づいて、市販の薬品からわずか 6 段階で“最短カーボンナノチューブ”であるシクロパラフェニレンを合成することに成功しました（図 1）。この成果は、純正カーボンナノチューブの完全化学合成の道を拓く第一歩として、大きな期待が寄せられています。産業界におけるカーボンナノチューブに対する期待は大きく、今回の新技術の応用展開は計り知れないと考えられます。

本研究は、名古屋大学と JST 戦略的創造研究推進事業さきがけ研究（領域：構造制御と機能、研究総括：岡本佳男 名古屋大学特別招へい教授）との共同の成果であります。本研究成果は、ドイツ科学誌「*Angewandte Chemie International Edition*（応用化学誌 国際版）」のオンライン版で 2009 年 7 月 29 日（ドイツ時間）に公開されます。

【研究の背景と経緯】

1991 年の飯島らによる発見から、カーボンナノチューブは化学、材料科学、電気・電子工学あるいは生命科学など、分野を問わず数多の研究者の研究対象となっています。現在、極めて広範囲の応用・実用化の研究が急速に進んでおり、間違いなく次世代マテリアルズサイエンスの主役となる物質です。これまでカーボンナノチューブは、アーク放電法、レーザー・ファネス法、化学気相成長法などの物理的手法によって合成されてきました。しかし、これらの方法では、様々な太さと長さのカーボンナノチューブが混合物という形でしか得ら

れないという問題が依然として残っています。太さと長さが明確に決まった、分子式として表せる「純正カーボンナノチューブ」の合成は、この分野における究極の課題のひとつとされています。今後のカーボンナノチューブ研究を飛躍的に発展・深化させるための起爆剤とあってよいでしょう。

伊丹教授らの研究グループでは、純正カーボンナノチューブの完全化学合成にむけた第一歩として、直径が明確に決まった最短カーボンナノチューブ、[12]シクロパラフェニレンを選択的に合成する新しい方法論の開発に成功しました。

【研究の内容】

今回、最短カーボンナノチューブとして、最初の標的化合物とした「シクロパラフェニレン」はベンゼンをパラ位で環状につなげただけのシンプルで美しい分子ですが、75年以上の長きにわたって合成化学者の挑戦をことごとく退けていたものでもありました。これまでの合成研究が実を結ばなかった最大の原因は、環歪み問題の解決の難しさにあります。剛直な平面分子ベンゼンのみで「輪」を作るのは容易ではありません。実際、ベンゼン環をパラ位で複数つなげたオリゴパラフェニレン（直線構造をもつ）の両末端をつないで、環状化合物シクロパラフェニレンを合成しようとしても、目的の環化反応よりも分子間反応が進行し、対応する高分子が得られてしまうことはよく知られていました（図2）。これに対して本研究では、シクロヘキサン環を「曲がったベンゼン前駆体」として用いるという新戦略でシクロパラフェニレンの合成を達成しました。平面状のベンゼン環に比べてシクロヘキサン環は折れ曲がり構造を有しています。この特徴的な構造のために、ベンゼン環のみでは困難な「輪」を作ること（環化）が可能になりました。さらに、シクロヘキサン環はベンゼン環に変換すること（芳香族化）が可能であるため、実質的に「環化」と「芳香族化」という二段階で、シクロパラフェニレンの合成が可能になりました。

実際の合成スキームを図3に示しました。まず、市販の化合物**1**と**2**を反応させ、ベンゼン環-シクロヘキサン環-ベンゼン環から成る基本ユニット**3**を合成しました。次に、このユニットをユニット間の連結に適した化合物**4**および**5**にそれぞれ1段階で変換しました。パラジウム触媒による鈴木-宮浦カップリング法を用いて、化合物**4**と**5**の環化四量化を行い、環状化合物**7**を得ました。この方法による環状構造の構築は、化合物**7**の単結晶X線構造解析により確認しました。最終的に、化合物**7**の溶液に酸を加え、マイクロ波照射下で加熱す

ることで目的化合物の[12]シクロパラフェニレン（白色固体）を 62%の収率で得ることに成功しました。

【今後の展開】

今回、直径が明確に決まった最短カーボンナノチューブ、[12]シクロパラフェニレンを選択的に合成する新しい方法論の開発に成功しました。今後は、「カーボンナノリング」ともいべきシクロパラフェニレンの一次元集積化によって、直径が均一なカーボンナノチューブの合成が可能になると期待されています。一次元集積化の精密制御法が開発されれば、純正カーボンナノチューブの出現を促すことになるでしょう。産業界におけるカーボンナノチューブに対する期待は大きく、今回の新技術の応用展開は計り知れないと考えられます。

【掲載雑誌名、論文名、著者】

Angewandte Chemie International Edition

“Selective Synthesis of [12]Cycloparaphenylene”

Hiroko Takaba, Haruka Omachi, Yosuke Yamamoto, Jean Bouffard, Kenichiro Itami

([12]シクロパラフェニレンの選択的合成)

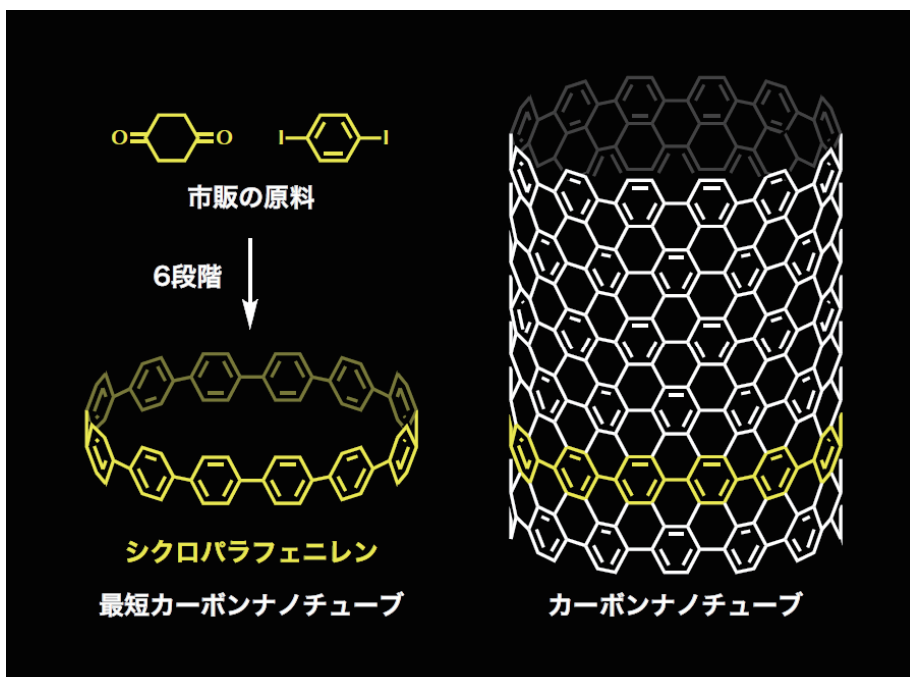
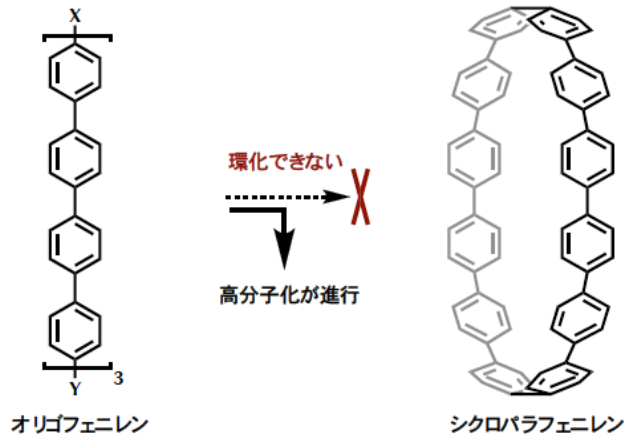


図1 最短カーボンナノチューブの化学合成

これまでのアプローチ



今回のアプローチ

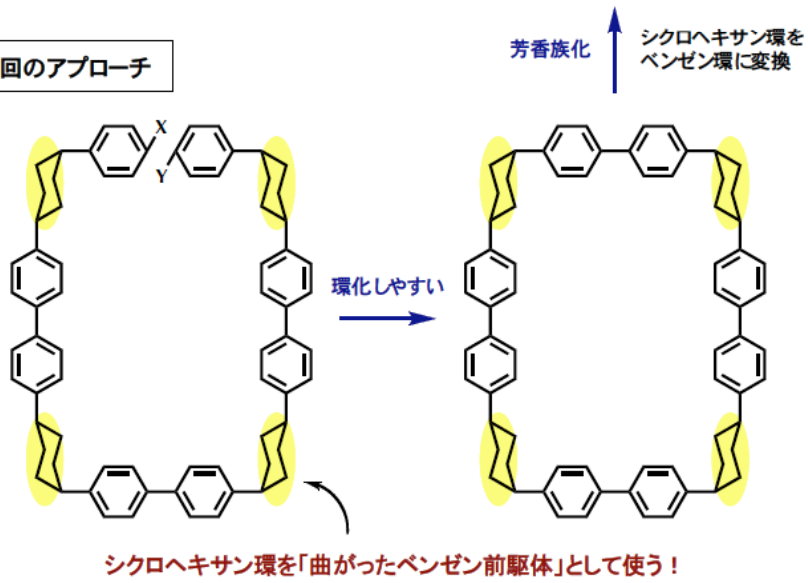


図 2 シクロパラフェニレンの新合成戦略

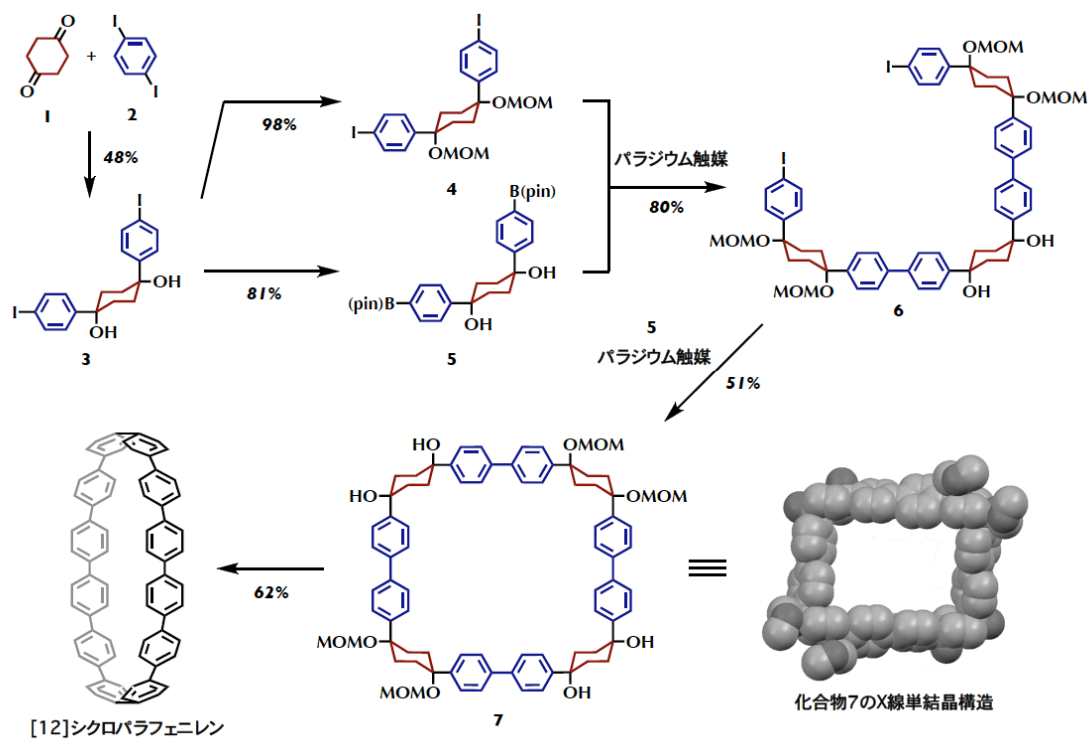


図3 [12]シクロパラフェニレンの合成スキーム