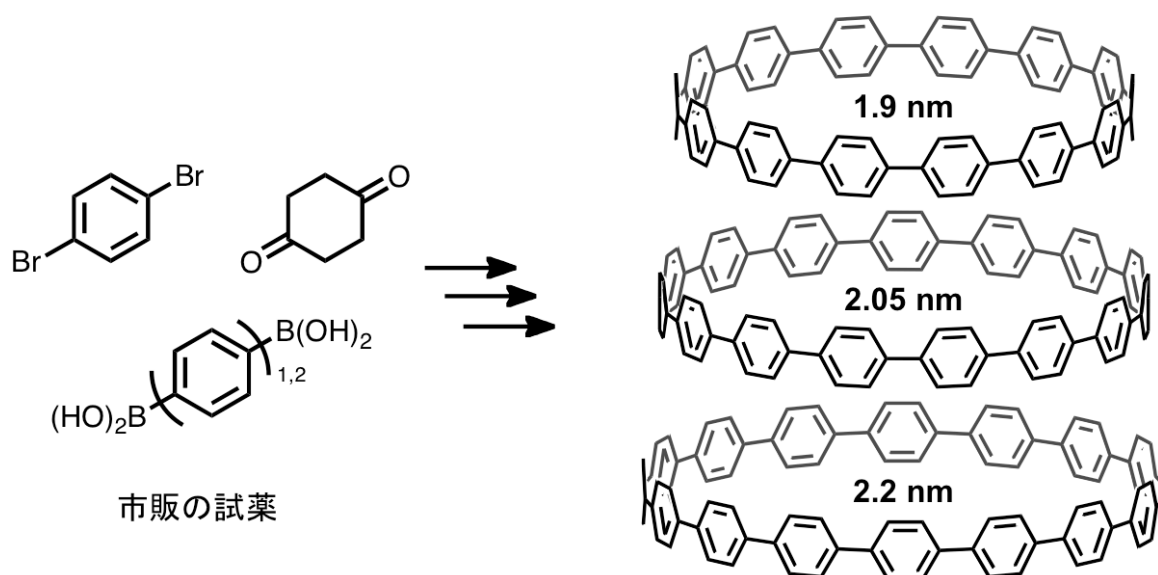


「カーボンナノリング」 狙った直径で自在に作り分けることに世界で初めて成功

概要

名古屋大学の伊丹健一郎教授らは、カーボンナノリング（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狙った直径で自在に作り分ける革新的手法の開発に世界で初めて成功しました（図1）。まさに「分子レゴ」ともいえるべき有機合成化学の技によってなされた成果です。現在ナノカーボン科学・マテリアルズサイエンスの起爆剤として大きな脚光を浴びているシクロパラフェニレン類を自在に合成する技術の登場は、関連分野に大きなインパクトを与えるものです。

本研究成果は、2010年11月23日、ドイツ科学誌「Angewandte Chemie International Edition（応用化学誌 国際版）」に Hot Paper（注目の論文）として掲載されることが決まりました。

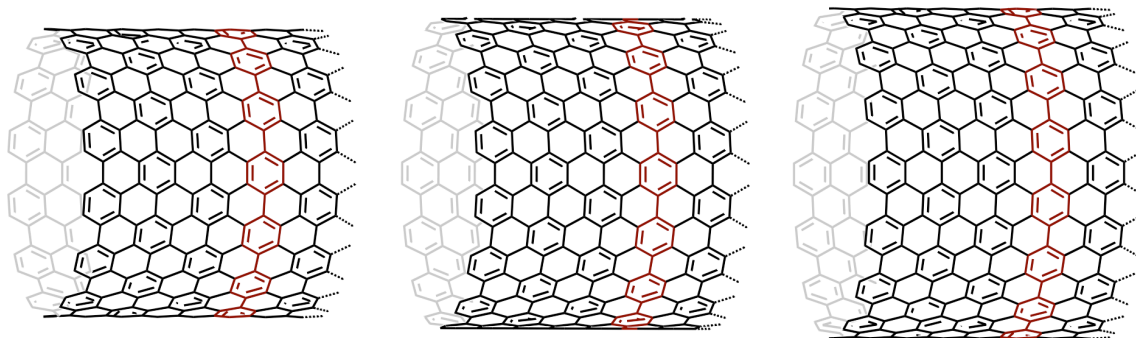


狙った直径のカーボンナノリングを作り分け

図1

カーボンナノチューブ

1991年の飯島氏による発見から、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、これら既存の手法には、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本質的な欠点が依然として残っています。さらに、混合物から太さと長さが明確に定まった、「分子式として表せる」純正カーボンナノチューブを分離・精製することも現在の技術では不可能です（図2）。純正カーボンナノチューブを手にすることは、今後のカーボンナノチューブ研究を分子科学的に発展・深化させるために必要不可欠であり、この分野における究極の課題のひとつとされています。



作り分けも分離も達成されていない

図 2

シクロパラフェニレン：これまでの研究

ベンゼンを環状につなげたシクロパラフェニレン（カーボンナノリング）はアームチェア型カーボンナノチューブの最短部分骨格であります。加えて、シクロパラフェニレンは対称性の高い美しい分子であるため、多くの化学者を虜にしてきました。しかしながら、その化学合成の達成には1世紀近くの年月を要しました。2009年に伊丹教授らの研究チームは、[12]シクロパラフェニレン（ベンゼン12個からなる環状化合物）の合成に成功しました（図3）。

カーボンナノリング、Cycloparaphenylene(CPP)の化学合成

カーボンナノチューブの最短部分骨格。ベンゼンを環状につなげただけの極めてシンプルで美しい分子だが、1世紀近く化学者の挑戦を退けてきた分子としても有名であった。

シクロヘキサンを「曲がったベンゼン前駆体」として用いる新戦略で合成に成功（2009）

合成のエッセンス 平面性剛直分子ベンゼンだけではリングにできない L字型ベンゼン前駆体、シクロヘキサンを用いる ユニット間連結に鈴木-宮浦カップリングを用いる 酸を用いて芳香族化を行なう（シクロヘキサン → ベンゼン）	L字分子を使う → ボックスにする → 角を落とす → CPP 180° 曲がりにくい 芳香族化 シクロヘキサンは「曲がったベンゼン前駆体」	インパクト 新聞、インターネットなどの各種メディアで大きく取り上げられる 共同研究の依頼が殺到 試薬会社による量産化、市販化が決定し、近い将来、世界中の科学者が利用可能になる

朝日新聞、読売新聞、日経新聞、中日新聞、時事通信、Yahoo News、ナノテックジャパン、日刊工業新聞、Nature、Chemistry & Industry、Synform、Synfacts等

図 3

シクロパラフェニレンの合成においては、平面分子であるベンゼンが環状に歪むことによるひずみエネルギーを解消することが最大の難関でした。伊丹教授ら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を用いて、[12]シクロパラフェニレンの合成を達成しました（図3）。シクロヘキサン環は直角に近い角度を持つため、四角形分子のかどとなり、ひずみのない環状化合物が比較的簡単に合成できます。さらにシクロヘキサ

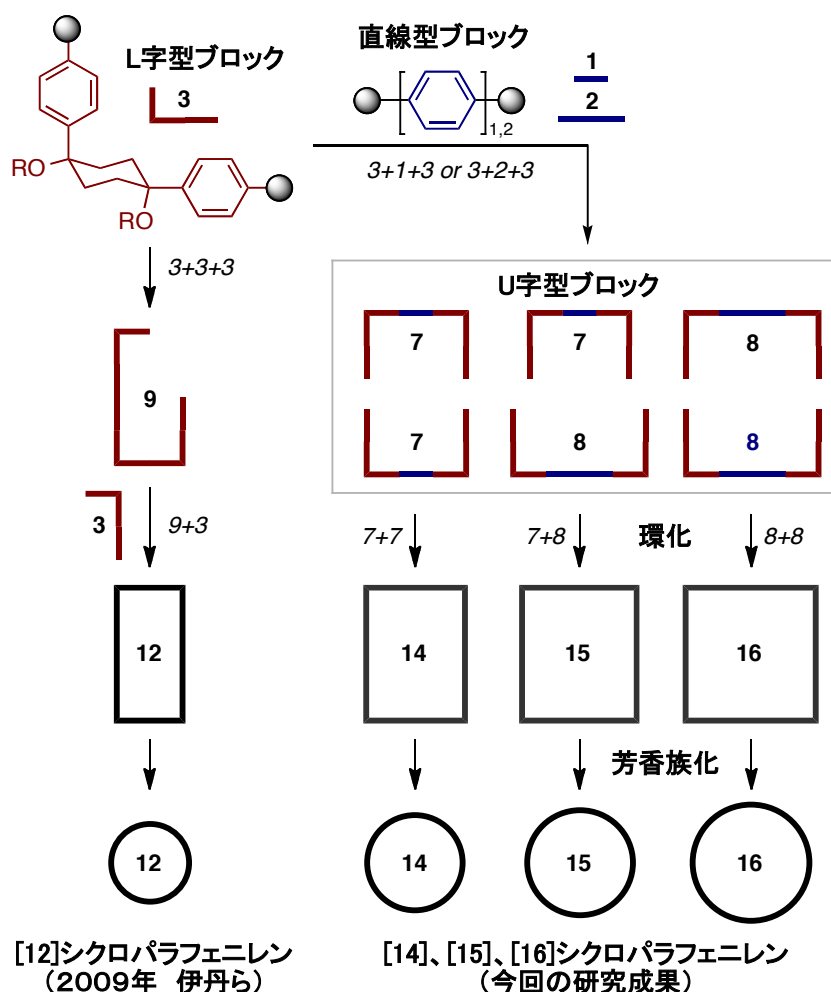
ン環は「芳香族化」という反応によってベンゼン環に変換することで、[12]シクロパラフェニレンの合成を達成していました。

この伊丹教授らの合成は、長年の化学者の悲願達成として注目を集め、様々なメディアで取り上げられることとなりました（以下抜粋）。さらに、伊丹教授らの報告と Bertozzi (UC-Berkeley) の別ルートによるシクロパラフェニレン合成の報告をきっかけにして、様々な科学者がこの分野に参入するようになりました。

Highlighted in Newspapers and Media（朝日新聞、中日新聞、読売新聞、日経新聞、日刊工業新聞、時事通信、Yahoo News 等々）、**Most-Accessed Articles in Angewandte Chemie (July 2009)**、**Highlighted as a “SynStory” article in SYNFORM (September 2009)**、**Highlighted in SYNFACTS**、**Highlighted in Chemistry and Industry**

今回の研究内容

カーボンナノリングの合成には成功していましたが、あらゆるサイズのリングを自在に作り分けるという問題については未解決の課題となっていました。今回の研究では、これまでの合成法で用いてきたベンゼン環とシクロヘキサン環からなる「L字型ブロック」に加えて、ベンゼン環 1 つまたは 2 つからなる「直線型ブロック」を合成ルートに組み込むことによって、原理的に 14 以上のあらゆる数のベンゼン環をもったシクロパラフェニレンが合成できる基本的方法論を確立しました（図 4）。



実際の合成スキームを図 5 に示しました。以前の[12]シクロパラフェニレン合成の時と同様に、市販の試薬から、ベンゼン環-シクロヘキサン環-ベンゼン環からなる「L 字型ブロック」を合成しました。次に、パラジウム触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング反応（2010 年度ノーベル化学賞）を用いて、2 つの L 字型ブロックの間にベンゼン環 1 つまたは 2 つからなる「直線型ブロック」を挟みこみ、ベンゼン環 7 つもしくは 8 つ分に相当する「U 字型ブロック」を合成しました。U 字型ブロックは、同じサイズ同士（7+7 もしくは 8+8）だけでなく、少しサイズの違うもの同士（7+8）でも、鈴木-宮浦カップリング反応を用いてつなげることができます。これは U 字の角に相当するシクロヘキサン環が柔軟に構造を変化させることができるためです。こうして生成した 3 種類のボックス型環状化合物に対してそれぞれ芳香族化反応を行うことで、[14]、[15]、[16]シクロパラフェニレンの合成に成功しました。さらに大きな U 字型ブロックも同様に合成可能であるため、今回開発した方法は、ベンゼン 14 個以上のあらゆるシクロパラフェニレンの合成に適用できる画期的な手法であるといえます。

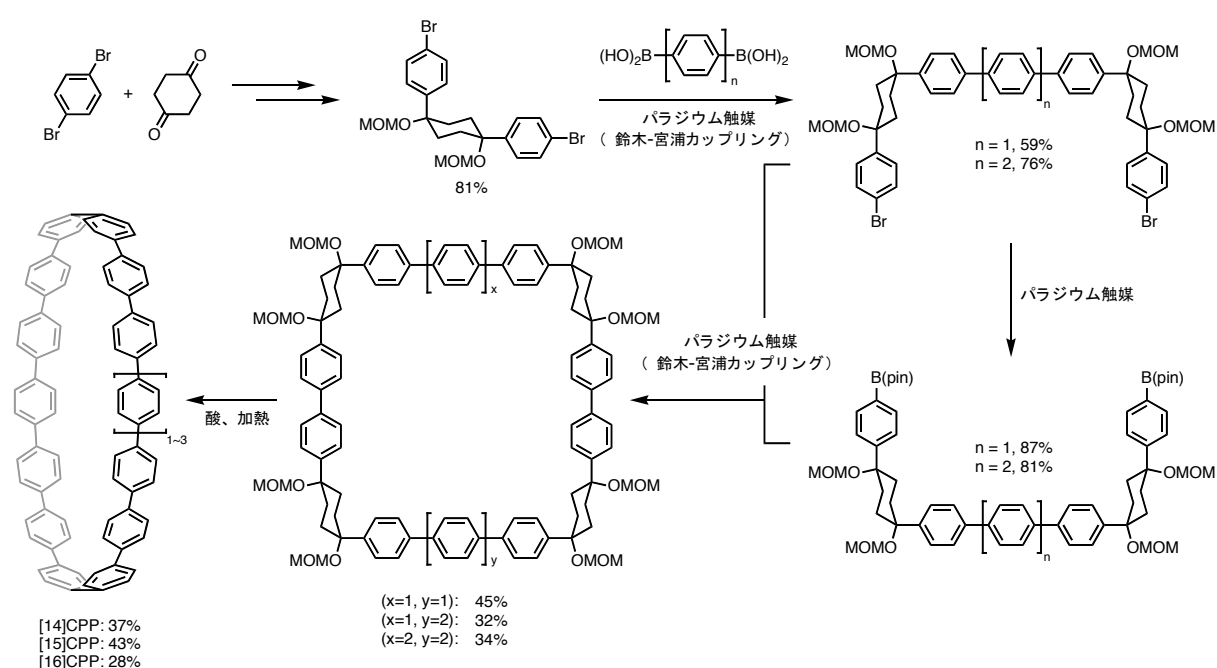


図 5 [14]、[15]、[16]シクロパラフェニレンの実際の合成スキーム

今回、伊丹教授らの方法によって精密に作り分けられた[14]、[15]、[16]シクロパラフェニレンは、それぞれ 1.9nm、2.05nm、2.2nm の直径をもちます。現在のカーボンナノチューブ合成技術においては、この精度での作り分けはおろか混合物からの分離・精製も未だに不可能なことです。今回得られた研究成果は、様々な直径の純正カーボンナノチューブを化学合成する技術の第一歩として、関連分野の研究者に大きなインパクトを及ぼすことが予想されます。

今後の展望

今回、望みの直径をもつシクロパラフェニレン類の一般的合成法を確立しました。今後は、シクロパラフェニレンを鋳型（あるいは「種」）に用いることで、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（図6）。今回の研究で作り分けが可能になった様々な直径のシクロパラフェニレンを鋳型に用いれば、鋳型の大きさによってチューブが伸長することになるため、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。

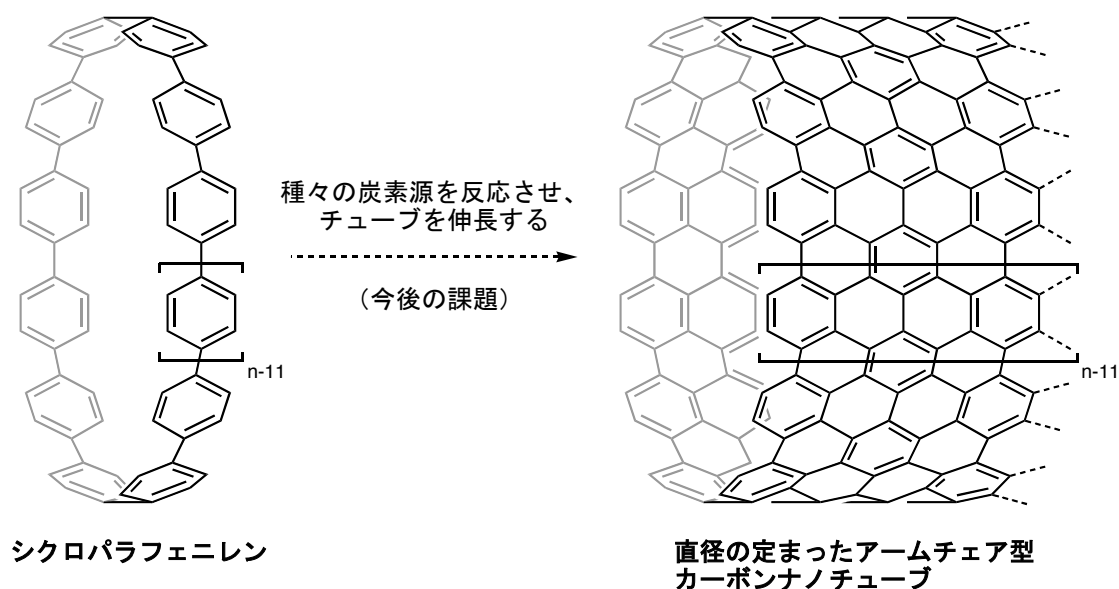


図6 今後の展望

【掲載雑誌名、論文名、著者】

Angewandte Chemie International Edition

“A Modular and Size-Selective Synthesis of [n]Cycloparaphenylenes: A Step toward the Selective Synthesis of [n,n] Single-Walled Carbon Nanotubes”

Haruka Omachi, Sanae Matsuura, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami

([n]シクロパラフェニレンの環サイズ選択的な自在合成：[n,n]単層カーボンナノチューブの選択的化学合成への第一歩)

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

科研費・若手研究 S

研究課題名：「炭素-水素結合変換による統合的合成化学の開拓」

研究代表者：伊丹健一郎（名古屋大学大学院理学研究科・教授）

研究実施場所：名古屋大学 野依記念物質科学研究館

研究期間：平成 21 年 6 月～平成 22 年 9 月