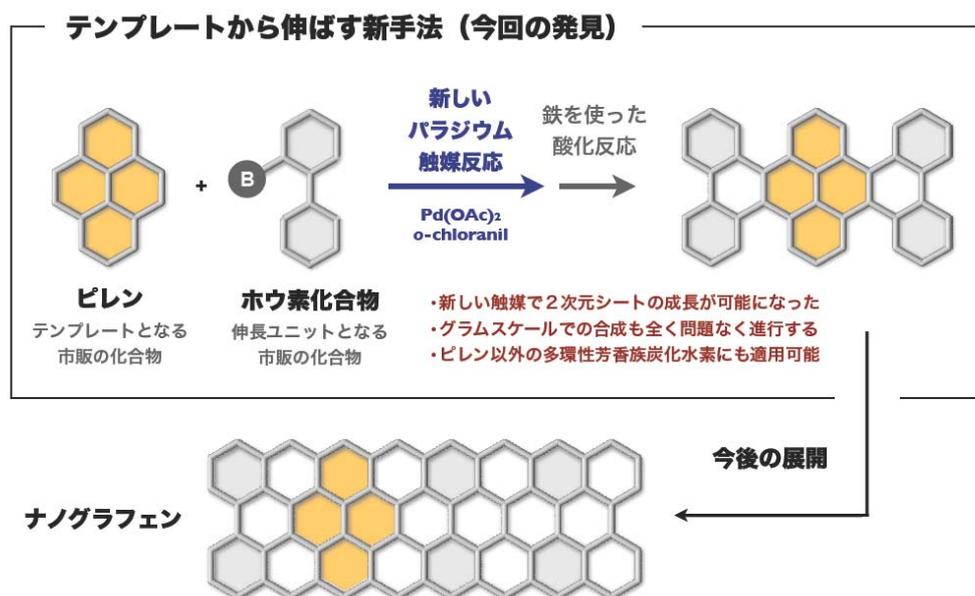


ナノグラフェンを精密につくるための新戦略・新反応・新触媒

～テンプレートから伸ばすボトムアップアプローチ～

名古屋大学の伊丹健一郎教授らは、構造が明確に定まったナノグラフェンを精密に化学合成する新しいボトムアップ型アプローチを提案し、これの実現に不可欠な新反応・新触媒を開発した。原子・分子レベルの精密制御を得意とする有機化学・合成化学に立脚した画期的成果であり、今後この分野における新しいスタンダードになるだろう。



グラフェンは、炭素が蜂の巣状に並んだ単層の二次元シート物質であり、2004年にグラファイトからの機械的剥離法によって初めて取り出された(2010年ノーベル物理学賞)。驚異的な電気・電子・光学・機械・化学特性が次々と明らかになっている次世代材料といえる。ほぼ無限のシート構造をもつグラフェンに対し、ナノメートルスケールのサイズをもつグラフェンは「ナノグラフェン」と呼ばれている。磁性や半導体性といったグラフェンにない特異な性質をもつことが明らかとなり、最近非常に注目を集めている。ナノグラフェンの性質はその構造に強く依存することがわかっているが、問題は構造が明確に定まった種々のナノグラフェンを如何にしてつくるかという点である。ナノグラフェンの精密合成法が強く望まれる所以である。

今回、伊丹教授らの研究チームは、構造が明確に定まったナノグラフェンを精密に化学合成する新しいボトムアップ型アプローチを提案し、これの実現に不可欠な新反応・新触媒を開発した。すなわち、グラフェンの構成単位とみなせるピレンなどの多環性芳

香族炭化水素（市販されている化合物）をテンプレートにして、これに対してホウ素原子をもつ芳香族化合物を順次連結していくことで、六角形の炭素シートを伸長させる手法である。極めて直感的かつ直接的なボトムアップ型アプローチだが、これを実現する触媒や反応剤はこれまで存在しなかった。今回、新しいパラジウム触媒系の開発に成功し、ナノグラフェンの精密ボトムアップ合成にむけた大きな一歩を踏み出した。本研究成果は、アメリカ化学会誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン版で2011年6月24日に公開される予定である。

【研究の背景と経緯】

グラフェンはグラファイトの層構造のうち1層のみを取り出した物質であり、電子輸送材料や光学材料として近年非常に高い注目を集めている。グラフェンが2次元に広がったシート状構造をしているのに対し、ナノメートルスケールの大きさや幅をもつグラフェンは「ナノグラフェン」と呼ばれている。有限のバンドギャップをもちグラフェンに似て異なる性質をもつことが知られている（図1）。例えば、1次元に伸びたリボン状構造のグラフェンナノリボンは、端の構造によってジグザグ型やアームチェア型のものが存在し、それによって磁性や電気的特性が変化することが知られている。

グラフェンは有機化合物を高温・高圧で処理してできる高配向性無水グラファイトから粘着テープで機械的に剥離することで2004年に初めて取り出されたが、グラフェンの応用研究（トランジスタなど）はほとんどこの方法に頼っている。この先駆的報告以降、炭化ケイ素の熱分解法、金属薄膜基板上での化学気相成長法、カーボンナノチューブの開筒法、クロスカップリング反応を用いた有機合成法、芳香族化合物の金属表面重合合法などの手法が開発されているが、ナノグラフェンの精密合成には解決すべき課題が依然として多い現状がある。

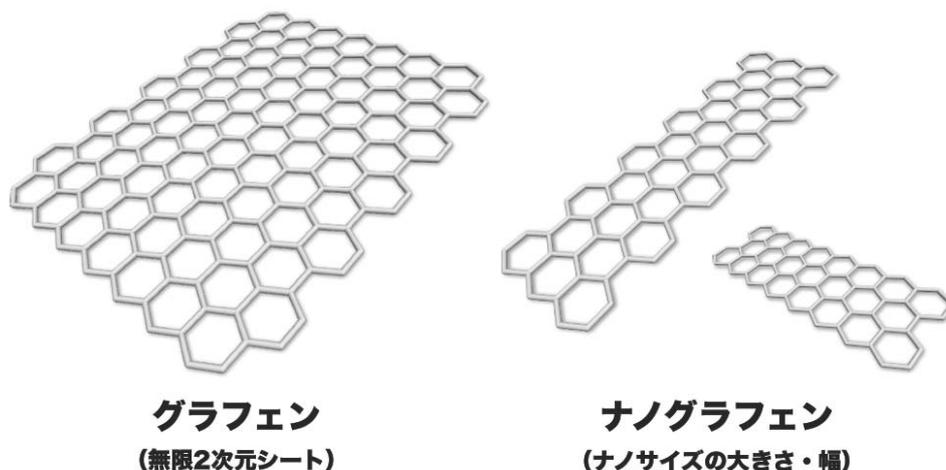


図1 グラフェン（左）とナノグラフェン（右）

【本研究の内容】

伊丹教授らのグループは、グラフェンの構成単位とみなせる小さな多環性芳香族炭化水素（六角形炭素骨格ベンゼン環が縮環した化合物）が入手容易かつ市販されているものが多いことに着目した。これらの多環性芳香族炭化水素をテンプレートとし、ベンゼン環を順次連結させていくことができれば、精密制御された2次元炭素シートの伸長によってナノグラフェンの革新的な合成が達成できると考えた。これは極めて直感的かつ直接的なボトムアップ型アプローチだが、これを実現する触媒や反応剤はこれまで存在しなかった。今回、新しいパラジウム触媒系の開発に成功し、ナノグラフェンの精密ボトムアップ合成にむけた大きな一歩を踏み出した。

成功の鍵は、酢酸パラジウム・オルトクロラニルという全く新しい触媒を開発したことにある。このパラジウム触媒を用いると、多環性芳香族炭化水素とアリールボロン酸誘導体（ホウ素のついた芳香族化合物）のカップリング反応が効率的かつ位置選択的に進行する。さらに、カップリング反応に続いて塩化鉄を促進剤に用いた酸化を行うと、縮環反応が進行してシート状の化合物へと誘導できる（図2）。酢酸パラジウム・オルトクロラニルという新触媒の出現によって、多環性芳香族炭化水素をテンプレートに用いた2次元シートの制御成長が可能になった。

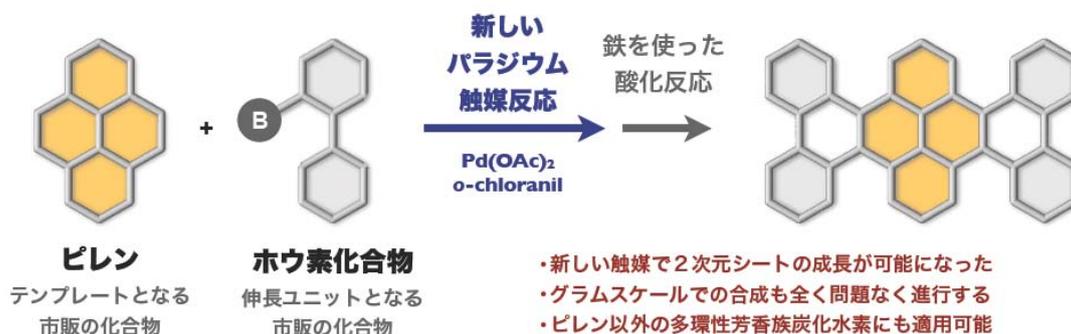


図2 多環性芳香族炭化水素とアリールボロン酸誘導体のカップリング反応

今回見出した多環性芳香族炭化水素とアリールボロン酸誘導体のカップリング反応は極めて広い汎用性を有していることが明らかとなった。多環性芳香族炭化水素としては、ピレンやフェナントレンなどが適用可能である。また、様々な立体および電子的特性をもつアリールボロン酸誘導体（極めて多くの化合物が現在市販されている）が本反応に利用できる。また、グラムスケールの反応を行っても効率的にカップリング生成物が得られることもわかっている。なお、今回開発したパラジウム触媒反応はナノグラフェンの合成に特化したものではなく、有機エレクトロニクス材料への応用が可能な様々なπ共役化合物の合成にも威力を発揮すると考えられる。

【今後の展望】

今回、多環性芳香族炭化水素へ直接的に芳香環を導入する新しいパラジウム触媒反応を開発することに成功した。今後は、本カップリング反応と酸化的縮環反応を連続的に繰り返すことによって、様々な構造をもつナノグラフェンの選択的な合成が可能になると考えられる。また、本法を既存の金属表面重合法などと併せ用いることで、この分野に非線形のブレークスルーをもたらすことも期待できる。高速トランジスタ、半導体メモリー、透明電極など産業界におけるナノグラフェンに対する期待は極めて大きく、今回の新技術の波及効果は計り知れない。

【掲載雑誌名、論文名、著者】

Journal of the American Chemical Society

“Direct Arylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons through Palladium Catalysis”

Kenji Mochida, Katsuaki Kawasumi, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami*

(パラジウム触媒による多環性芳香族炭化水素の直接アリール化反応)

【問い合わせ先】

伊丹健一郎 (イタミ ケンイチロウ)

名古屋大学 大学院理学研究科 物質理学専攻・教授

〒464-8602 愛知県名古屋市不老町

Tel/Fax: 052-788-6098

E-mail: itami.kenichiro@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

URL: <http://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/>