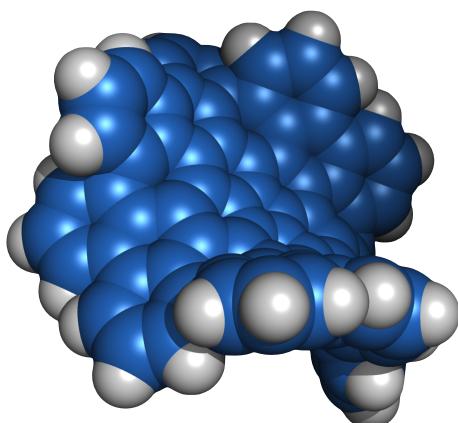


“うねる”炭素ナノ分子「ワープド・ナノグラフェン」の世界初の合成

名古屋大学トランスマティブ生命分子研究所（WPI-ITbM）の伊丹健一郎教授らは、全く新しい“うねる”炭素ナノ分子「ワープド・ナノグラフェン」の合成に世界で初めて成功しました。今後、基礎と応用の両面から多数の研究者が参画する新しい分野の幕開けとなる画期的な成果です。本研究成果は、ネイチャー・ケミストリー誌のオンライン版で7月15日に公開されます。

ワープド・ナノグラフェン

“うねる”炭素ナノ分子の世界初の合成



warped
nanographene
 $C_{80}H_{30}$

新しいナノカーボン

球状：フラーレン（1996年ノーベル賞）、筒状：カーボンナノチューブ（1991年発見）、シート状：グラフェン（2010年ノーベル賞）に次ぐ新しい構造のナノカーボン

構造的特徴と合成法

- ・炭素と水素のみから成る分子 ($C_{80}H_{30}$)
- ・湾曲構造のもととなる5角形と7角形が集積配置（ナノチューブやグラフェンは全て6角形からなる）
- ・独自のC-Hカップリング触媒によって市販の化合物からわずか2段階で合成できる

特徴ある物性

- ・黄色の固体で有機溶媒によく溶ける
- ・電子を繰り返し出し入れできる
- ・光を効果的に吸収し、緑の蛍光を放つ



様々な応用展開の可能性

太陽電池、有機半導体、バイオイメージング

伊丹教授らは、米国ボストンカレッジのロレンス・スコット教授らと共に、80個の炭素原子と30個の水素原子からなる炭素ナノ分子「ワープド・ナノグラフェン（warped nanographene）」の化学合成に成功しました。パラジウム・オルトクロラニルという独自のカップリング触媒を駆使することで、コラニュレンという市販の化合物からわずか2段階でワープド・ナノグラフェンの合成を達成しました。ワープド・ナノグラフェンの最大の特徴は、これまでにない“うねり”構造にあります。これまで、炭素のみからなる高機能ナノ物質（ナノカーボン）として、フラーレン（球状：1996年ノーベル賞）、カーボンナノチューブ（筒状：1991年発見）、グラフェン（シート状：2010年ノーベル賞）などが知られています。“うねり”構造のワープド・ナノグラフェンは、これら既存のナノカーボンのどれにも分類できない「第4のナノカーボン」と位置づけることができます。今回の研究で明らかになった基礎物性から、太陽電池、有機半導体、バイオイメージングなど様々な分野への応用が期待できる分子といえます。

【研究内容】

これまで、炭素のみからなる高機能ナノ物質（ナノカーボン）として、フラーレン（球状：1996年ノーベル賞）、カーボンナノチューブ（筒状：1991年発見）、グラフェン（シート状：2010年ノーベル賞）などが知られています（図1）。これらはいずれも、軽量さと強度を兼ね備え、さらに様々な電気的・光学的特性をもつ次世代材料として様々な分野で応用されています。今回、川澄克光博士（名大・博士研究員）、チェンイエン・チャン博士（ボストンカレッジ・博士研究員）、瀬川泰知博士（名大・助教）、ロレンス・スコット教授（ボストンカレッジ）、伊丹教授が合成した“うねり”構造のワープド・ナノグラフェンは、これら既存のナノカーボンのどれにも分類できない「第4のナノカーボン」と位置づけることができます。

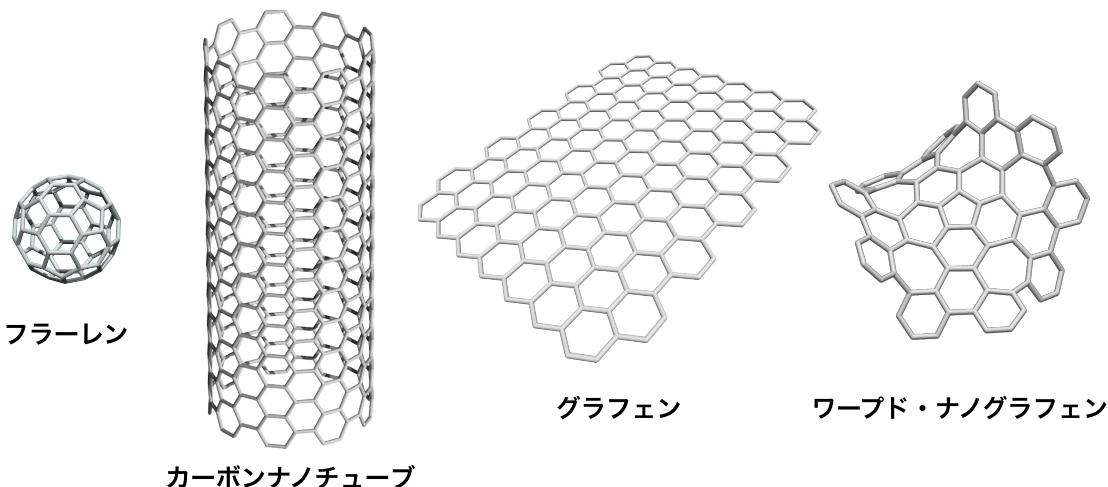


図1 ナノカーボンの構造

伊丹教授らはワープド・ナノグラフェンを市販の化合物からわずか2段階で合成することに成功しました（図2）。ワープド・ナノグラフェンの中心にあたる炭素20個の分子「コラニュレン」は、米国ボストンカレッジのロレンス・スコット教授らの研究によって大量合成法が確立され、現在では市販されています。コラニュレン ($C_{20}H_{10}$) に対して、伊丹教授らが2011年に開発した「パラジウム・オルトクロラニル触媒」による直接カップリング反応（参考資料）を適用すると、5個のビフェニルユニットを一举に導入することができます。得られた風車状の化合物に酸化剤 (DDQ) を作用させると縮環反応（5個の6角形構造と5個の7角形構造が新たに生成）が進行し、大きく湾曲したワープド・グラフェン ($C_{80}H_{30}$) が収率よく合成できることを明らかにしました。

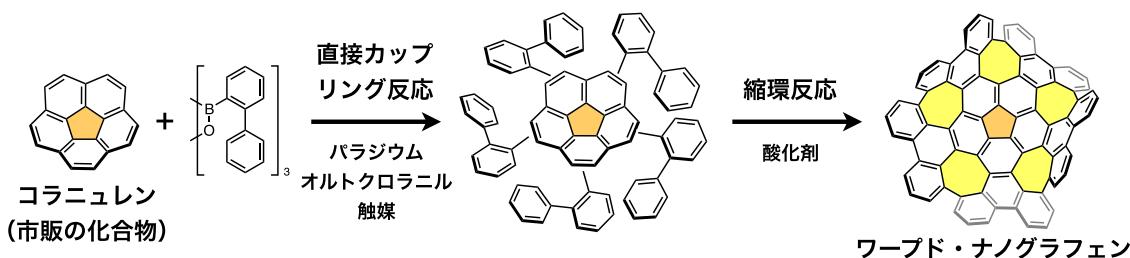


図2 ワープド・ナノグラフェンの合成スキーム：黄色でハイライトしているのが“うねり”的もととなる5つの7角形構造

ワープド・グラフェンはこれまでに合成例のない非常にユニークな構造にも関わらず、伊丹教授らが開発した直接カップリング反応を用いることによって簡便に合成することが可能になりました。今回の成果は、全く新しいナノカーボン構造の化学合成の達成だけでなく、パラジウム・オルトクロラニルという触媒や直接カップリングという反応の有用性を明確に示したという意味においても極めて大きな意義があります。

ワープド・ナノグラフェンの構造は単結晶X線結晶構造解析によって決定されました（図3）。1.3ナノメートル四方のシートが大きく湾曲し、最大0.6ナノメートルの厚みをもちます（1ナノメートルは1ミリメートルの100万分の1）。炭素原子の6角形構造からなるグラフェンが平面シート構造であるのに対し、ワープド・ナノグラフェンでは平面構造を取りえない7角形構造が5つもあるため、独特の“うねり”構造をもった分子となっています。また、グラフェンではその平面性ゆえ分子同士が密着しやすいために有機溶媒への溶解性が非常に悪いのに対して、ワープド・ナノグラフェンは湾曲した構造のため分子同士の間に微小な空間が多数存在するため、有機溶媒によく溶ける性質があります。これは電子デバイスへ応用する場合に非常に有利な性質です。また、ワープド・ナノグラフェンの溶液に紫外光を照射すると緑色に発光します。また、ワープド・ナノグラフェンが電子を繰り返し出し入れできる性質をもつことも明らかになりました。いずれも平面シート状のグラフェンとは明らかに違う特徴であり、これらは“うねり”構造や7角形構造の存在によって発現した物性であることもわかりました。

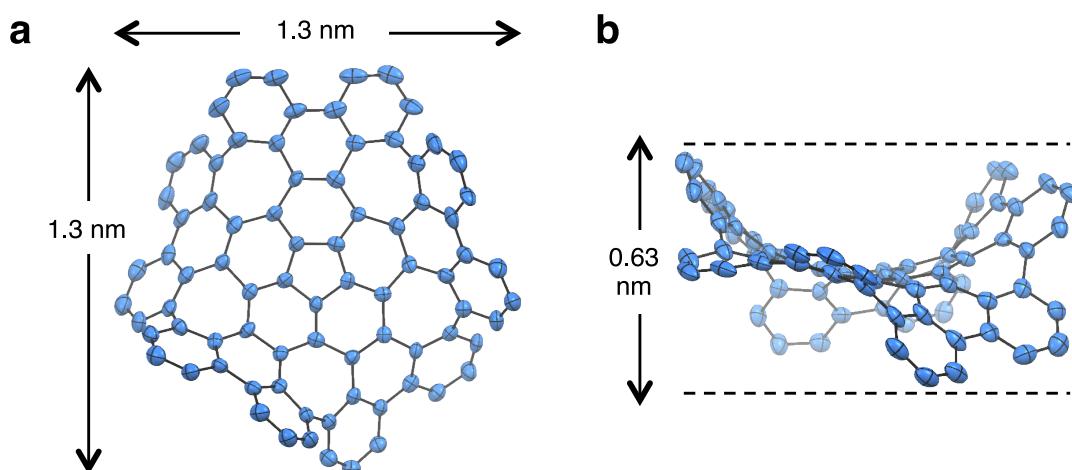


図3 ワープド・ナノグラフェンのX線結晶構造：(a) 上から見た図、(b) 横から見た図

【まとめと今後の展望】

今回、伊丹教授らは、全く新しい“うねる”炭素ナノ分子「ワープド・ナノグラフェン」の合成に世界で初めて成功しました。今回の研究で明らかになった基礎物性から、太陽電池、有機半導体、バイオイメージングなど様々な分野への応用が期待できる分子といえます。

これまで、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなど、「新奇な構造」の登場がナノカーボンの新分野を切り拓いてきました。発見当初には全く想像できなかつた機能や物性が後に明らかとなり、産業応用にまで結びついた歴史がナノカーボン分野にはあります。今回の研究で産声を上げた「ワープド・ナノグラフェン」にも、エレクトロニクス分野を中心とした様々な分野で活躍する高いポテンシャルがあると考えられます。

【参考資料】

「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」2011年6月24日

http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20110624_sci.pdf

【掲載雑誌名、論文名、著者】

掲載雑誌 : Nature Chemistry (ネイチャー・ケミストリー)

論文名 : A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered ring defects (高度に湾曲したナノグラフェンと奇数環欠陥の効果)

著者 : Katsuaki Kawasumi, Qianyan Zhang, Yasutomo Segawa, Lawrence T. Scott, Kenichiro Itami (川澄克光、チェンイエン・チャン、瀬川泰知、ロレンス・スコット、伊丹健一郎)