名古屋大学 NAGOYA UNIVERSITY ITbM Nagoya University RIKEN 理化学研究所
配布先：文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2025年4月25日

報道機関 各位

ナノ炭素材料“ナノグラフェン”の水素化に新手法
水素ガス不要、極少溶媒で安全・低コスト・高速な合成が可能に

【本研究のポイント】
・従来困難であった、低溶解性ナノグラフェンの水素化を実現。
・固体試薬をそのままボールミル装置で混合撹拌するメカノケミカル反応を開発。
・発火の危険性がある水素ガスを用いない、効率的かつ迅速なナノグラフェン水素化法。
・有機溶媒をほとんど必要とせず、水素源として安価な n-ブタノールが利用可能。
・凝集状態での発光特性をもつ水素化ナノグラフェンを発見。

【研究概要】

名古屋大学大学院理学研究科の伊藤 英人 准教授、遠山 祥史 博士後期課程学生、理化学研究所 開拓研究所の伊丹 健一郎 主任研究員（理化学研究所 環境資源科学研究センター 拡張ケミカルスペース研究チーム チームディレクター、名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所（WPI-ITbM※） 主任研究者 兼任）らは、効率的かつ迅速なナノグラフェンの水素化の新手法「メカノケミカル芳香環水素化反応」の開発に成功しました。

周辺水素化ナノグラフェンは、高い溶解性や負の電子親和力など、有機電子材料として好ましい性質を示すことが期待される分子群とされています。これらの分子群の合成には芳香環を水素化する必要がありますが、一般的に10気圧～100気圧程度の高圧水素下で高温・長時間を要します。さらに、出発原料であるナノグラフェン分子の有機溶媒に対する溶解度が低いことが課題となっており、合成難易度を高めてきました。

本研究では、ロジウム触媒存在下、水素供給源としてジボロン酸/n-ブタノールを用い、常圧下、空気中での芳香環のメカノケミカル水素化反応の開発に成功しました。本反応は加圧水素を高温高圧下で用いる従来の溶液反応と比較して大幅な反応条件の緩和と反応時間の短縮が可能であり、さまざまな周辺水素化ナノグラフェンの迅速合成が可能となりました。さらに、得られた周辺水素化ナノグラフェン分子は固体凝集状態で強まる発光特性などのユニークな性質を有していることが分かりました。

本研究は新しい芳香環の水素化法となることが予想され、また従来法に比べて、コスト・反応時間・安全性などの点で圧倒的に優れた手法といえます。

本研究成果は、2025年4月17日に英国王立化学会誌「Chemical Science」のオンライン速報版に掲載されました。

【研究背景】

ナノグラフェンはベンゼン環[注 1)]が複数連なった芳香族炭化水素で、多環芳香族炭化水素(PAH)[注 2)]とも呼ばれています。ナノグラフェンはユニークな電子的、光学的、磁気的特性により、有望な次世代炭素材料とみなされており、材料科学や有機エレクトロニクスなどの分野への応用研究も盛んに行われています。

近年、ナノグラフェンの外周を構成するベンゼン環部分が水素化された分子群である周辺水素化ナノグラフェンが新たな炭素材料として注目を集めています(図 1)。周辺水素化ナノグラフェンはナノグラフェンと比べて有機溶媒に溶けやすく、ナノグラフェンとは異なる電子特性を示すことが提唱されています。この魅力的な物質を合成するにはナノグラフェンのベンゼン環部分を水素化する必要があります。単純なベンゼン環の水素化は古くから研究されているものの、非常に安定な化合物であるため一般的にはパラジウムやニッケル、白金、ロジウムといった遷移金属触媒の存在下、オートクレーブという専用のステンレス製耐圧反応装置を用いて最大 100 気圧程度の高圧水素ガスで加圧しながら高温・長時間反応させる必要があります(図 2 左)。さらに、周辺水素化ナノグラフェンを得るためにはベンゼン環が平面上に複数つらなるナノグラフェンを水素化する必要がありますが、ナノグラフェンは反応性が低いばかりでなく有機溶媒に溶けにくく、水素化にはさらなる厳しい反応条件を必要とするため、その合成難易度は依然として高いままでした(図 2 右)。そのため、周辺水素化ナノグラフェンの合成例は限られており、未だ見ぬ水素化ナノグラフェンの構造および物性解明について研究が他の機能性有機分子に比べると大きく遅れていました。

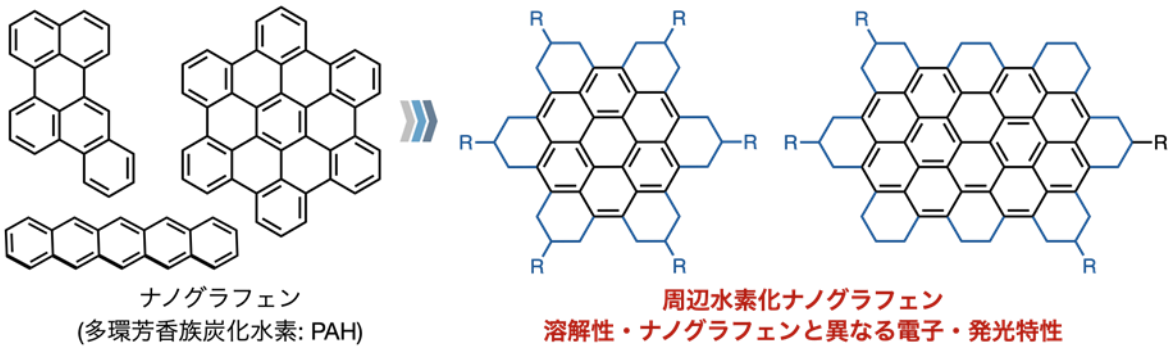


図 1. ナノグラフェンと周辺水素化ナノグラフェン

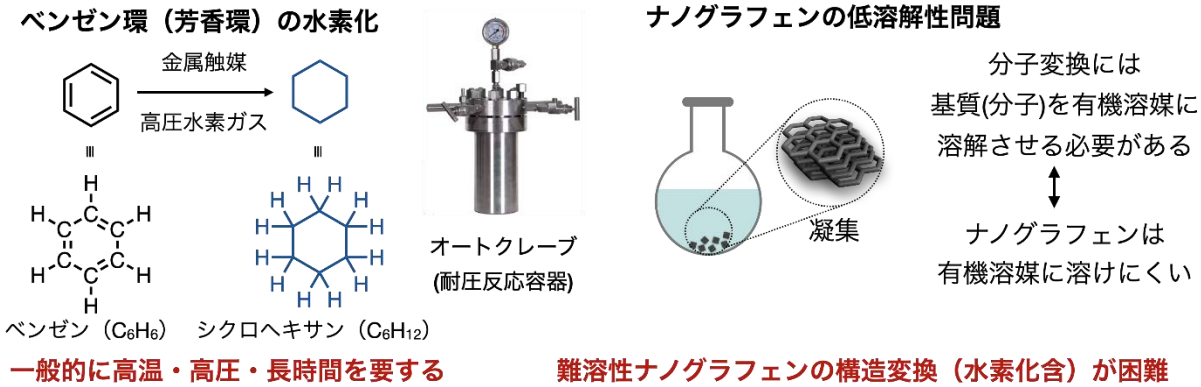


図 2. 芳香環とナノグラフェンの水素化に関する課題

【研究内容】

本研究では効率的かつ迅速な周辺水素化ナノグラフェン合成の新手法「メカノケミカル芳香環水素化反応」の開発に成功しました（図 3）。メカノケミカル反応[注3)]はステンレス製の容器とボールを用いて、「ボールミル」と呼ばれる粉砕機で固体反応剤同士を機械的に混合撹拌して行う反応です。有機溶媒を用いない、あるいはごく少量しか用いず、より温和で短時間に反応が完結するなど、反応効率・環境調和に優れた手法であり、大量合成が容易といった利点だけでなく、溶液反応では起こらない全く新しい反応が実施できるなどの例が近年多数報告されています。今回開発した手法は、空気下でロジウム触媒、ナノグラフェン（出発物質）、ジボロン酸（B2(OH)4）などの固体反応剤と水素源としてごく少量の n-ブタノール[注 4)]（6–25 当量）、ステンレスボールを容器に投入し、ボールミル装置にセットして高速振動させる、極めて容易な実験操作です。開発した手法を用いることで、構造が単純な方向族分子であれば従来、数時間を要していた水素化反応が最短 10 分、構造が複雑で反応性の低いナノグラフェンであっても 200 分程度で反応が完結することがわかりました。この迅速な水素化法によりこれまで合成困難であった周辺水素化ナノグラフェン分子の網羅的合成を達成しました。

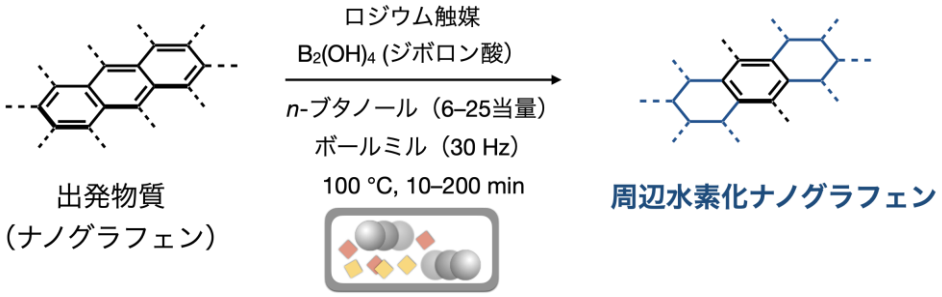


図3. 今回開発したメカノケミカルナノグラフェン水素化反応

実際の実験操作（図 4）

[1]固体反応剤であるロジウム触媒、ジボロン酸、ナノグラフェンおよびごく少量の n-ブタノールをステンレス製容器に加え、空気中でそのままフタを閉める。

[2]この反応容器をボールミルと呼ばれる左右方向に容器を振動させる装置に固定し、1分間に 30 振動（30 Hz）で高速振動させ、内容物を混合撹拌させる。

[3] 10–200 分後、容器を開封し反応の後処理と単離精製を空気中で行うことで、望みの水素化ナノグラフェンを得ることができる。

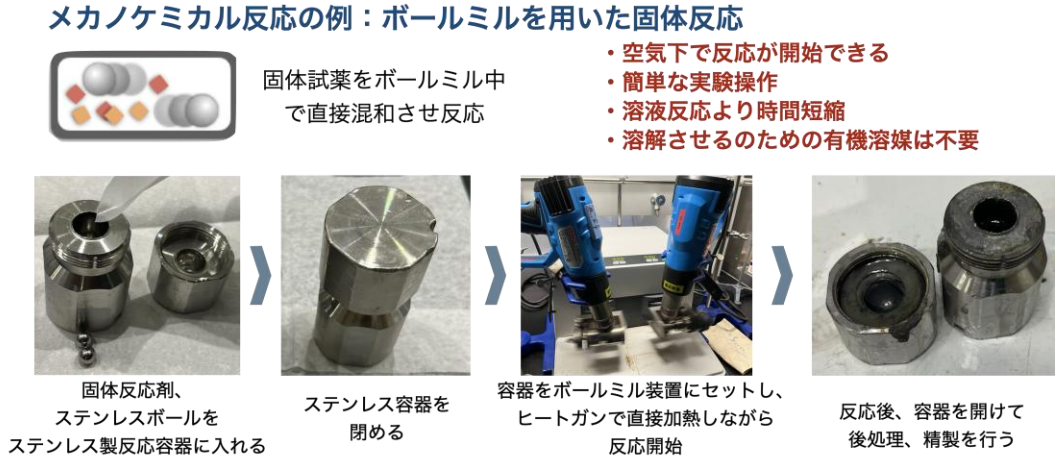


図 4. ボールミル装置を用いたメカノケミカル反応の概略

以上の単純な実験操作によってアントラセン、テトラセン、ペンタセン、トリフェニレン、ジベンゾクリセン、ペリレン、ナフトピレン、コロネン、ジベンゾナフトペンタフェン、ルブレンなどさまざまなナノグラフェン分子の迅速な周辺部水素化に成功しました(図 5)。さらに芳香環に隣接してアダマンタンという嵩高い構造をもつ分子の水素化についても非常に高い変換効率で反応が進行し、以前に報告した溶液中での加圧水素化反応に比べて非常に短い時間で反応が完結することが分かりました(図 6)。

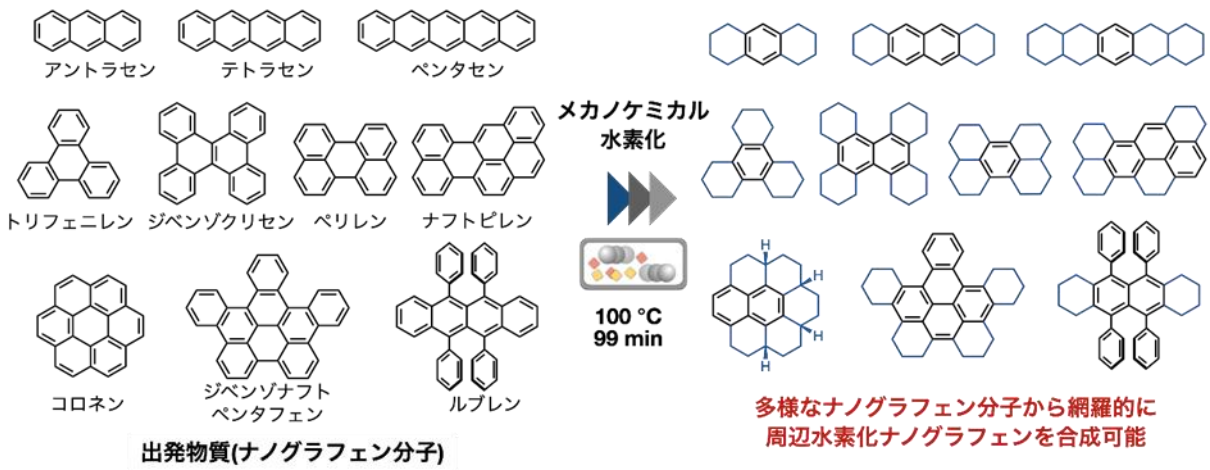


図 5. 周辺水素化ナノグラフェンの合成

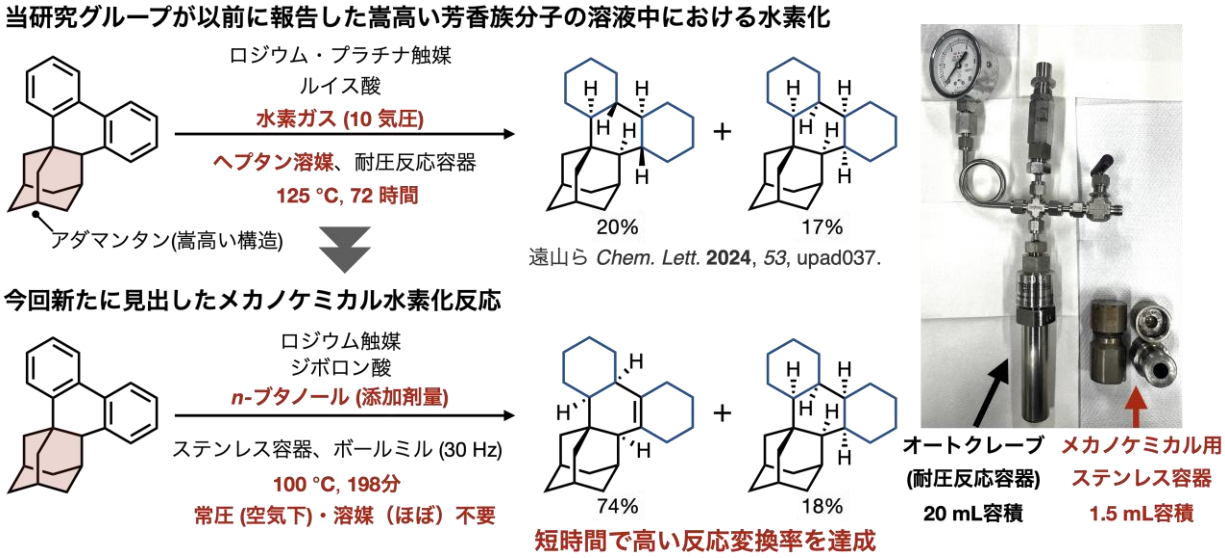


図 6. 嵩高い芳香族分子の溶液中での水素化法(従来法)とメカノケミカル水素化(本研究)との比較

また、合成した周辺水素化ナノグラフェンの一部の分子は、ユニークな光物性を示すことが初めて明らかになりました。発光性有機分子として知られるルブレンは市販化されているほど有名な機能性有機分子の一つです。このルブレンを水素化して今回初めて合成した周辺水素化ルブレンは、有機溶媒の一種であるテトラヒドロフラン(THF)中で弱い青色蛍光を示すことが分かりました(図 7)。さらに、この溶液中に対して水を加えるにつれて、化合物の蛍光強度が増加する現象が見られました。これは、水の添加によって固体として凝集した化合物がより強い発光を示す、「凝集誘起発光(AIE)」と呼ばれる現象です。

水の割合が 0%から 90%の範囲では AIE による発光増強が観測され、約 70%の大きな蛍光量子収率を示しました。以上により、周辺水素化ナノグラフェンの合成法の確立とともに、ナノグラフェンとは異なる水素化ナノグラフェンのユニークな電子物性・光学特性を明らかにしました。

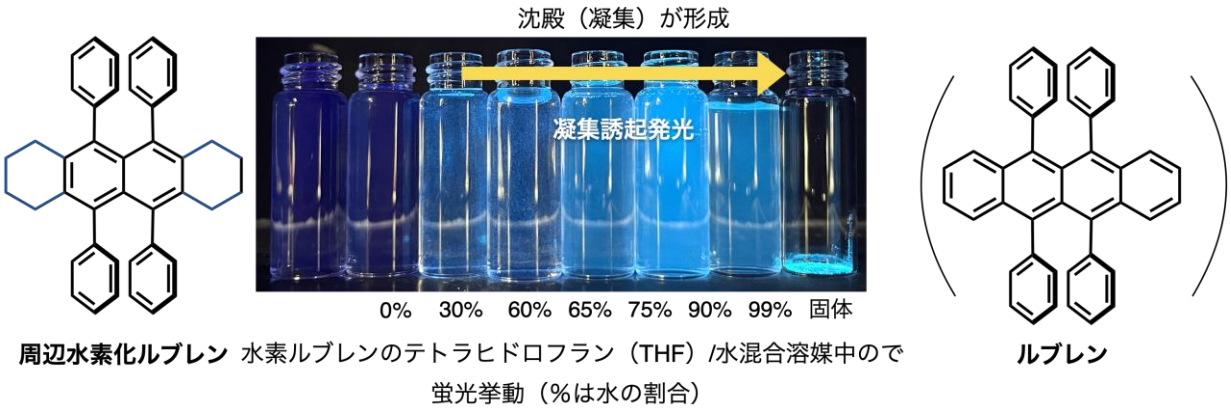


図7. 周辺水素化ルブレンの THF/水混合溶媒中での蛍光測定写真

THF 溶媒に含まれる水の割合が増加するほど溶解できない化合物が析出しはじめ、蛍光強度の増強が見られる（凝集誘起発光効果）。

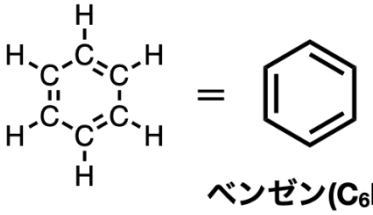
【成果の意義と今後の展望】

今回、本研究グループはメカノケミカル反応を用いた芳香環の迅速な水素化反応の開発に成功しました。従来の芳香環の水素化反応では高圧水素下の長時間反応を必要としていましたが、新たに開発したメカノケミカル水素化法では水素ガスを使用しない常圧空気下での反応が可能となり、また反応は最短 10 分で完結し、かつ有機溶媒をほとんど使用しない環境調和型の優れた手法を実現しました。本手法を用いることで多様な構造の周辺水素化ナノグラフェンが簡便に得られ、そのうちのある分子は固体状態で蛍光が強まる凝集誘起発光という特性が見られました。今後、これまでに報告された多環芳香族化合物の水素化を網羅的に行うことで、合成未達成の水素化ナノグラフェンの迅速合成に繋がり、水素化ナノグラフェンがもつ未開拓の物性の発現や有機電子材料への応用研究の加速が期待されます。また、環境調和型で安全かつ迅速な本反応は、既存の長時間高圧水素化プロセスに取って代わる可能性のある波及効果を秘めています。

【用語説明】

注 1）ベンゼン環：

炭素原子 6 個からなる正六角形の分子構造。そのベンゼン環に水素原子が 6 個ついた 化合物をベンゼンと呼ぶ。



注 2)多環芳香族炭化水素(PAH):
ナノグラフェン。ベンゼンやナフタレンよりも多くの芳香環をもつ芳香族炭化水素の総称であり、比較的小さな分子にはアントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、コロネンなどの慣用名がある。

注 3)メカノケミカル反応:
一般に、有機合成では、反応剤同士を有機溶媒中に溶かして混合する必要があり、1グラムの反応試薬に対して 100 mL～1 L 程度の溶媒が必要となる。研究室レベルの実験では比較的簡単に実施できるが、工業化の際に大スケール化が難しい(非常に多くの有機溶媒を必要とする、反応熱の制御が困難、収率や再現性が低下する)といった問題点がある。これに対して、近年、固体反応剤同士を機械的に直接混和して反応させるメカノケミカル反応が注目を浴びている。ボールミルなどの粉砕機を用いたメカノケミカル反応では、反応剤と撹拌用ボールを反応容器に加えて容器自身を直接機械的に振動させて内容物を混合することで反応を行う。有機溶媒をほとんど用いないこと、反応が短時間で完結すること、大量合成が容易であることなどのコスト・効率面での実用的な利点だけでなく、有機溶媒中では起こらない化学反応や現象が見られるなど、大きな特徴がある。

注 4)n-ブタノール:
炭素数 4 の直鎖アルコール。 具体用途としては塗料樹脂、アクリル酸ブチル、酢酸ブチル、グリコールエーテル等の溶媒や原料として使用されており、非常に安価な液体反応剤。

【論文情報】
雑誌名:Chemical Science.
論文タイトル:Rh-catalyzed mechanochemical transfer hydrogenation for the synthesis of periphery-hydrogenated polycyclic aromatic compounds(ロジウム触媒による水素移動型メカノケミカル水素化による周辺水素化ナノグラフェンの合成と性質)
著者:Yoshifumi Toyama, Takumu Nakamura, Yushin Horikawa, Yuta Morinaka, Yohei Ono, Akiko Yagi, Kenichiro Itami, Hideto Ito (遠山 祥史・中村 拓夢・堀川 友心・森中 裕太・小野 洋平・八木 亜樹子・伊丹 健一郎・伊藤 英人)
DOI:10.1039/d5sc01489a

※【WPI-ITbM について】(http://www.itbm.nagoya-u.ac.jp)
名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所(ITbM)は、2012 年に文部科学省の世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)の 1 つとして採択されました。
ITbM では、精緻にデザインされた機能をもつ分子(化合物)を用いて、これまで明らかにされていなかった生命機能の解明を目指すと共に、化学者と生物学者が隣り合わせになって融合研究をおこなうミックス・ラボ、ミックス・オフィスで化学と生物学の融合領域研

究を展開しています。「ミックス」をキーワードに、人々の思考、生活、行動を劇的に変えるトランスフォーマティブ分子の発見と開発をおこない、社会が直面する環境問題、食料問題、医療技術の発展といったさまざまな課題に取り組んでいます。これまで 10 年間の取り組みが高く評価され、世界トップレベルの極めて高い研究水準と優れた研究環境にある研究拠点「WPI アカデミー」のメンバーに認定されました。