

うねり構造をもつグラフェンナノリボンの精密合成に成功 —非ベンゼノイド構造の新規構築反応を開発—

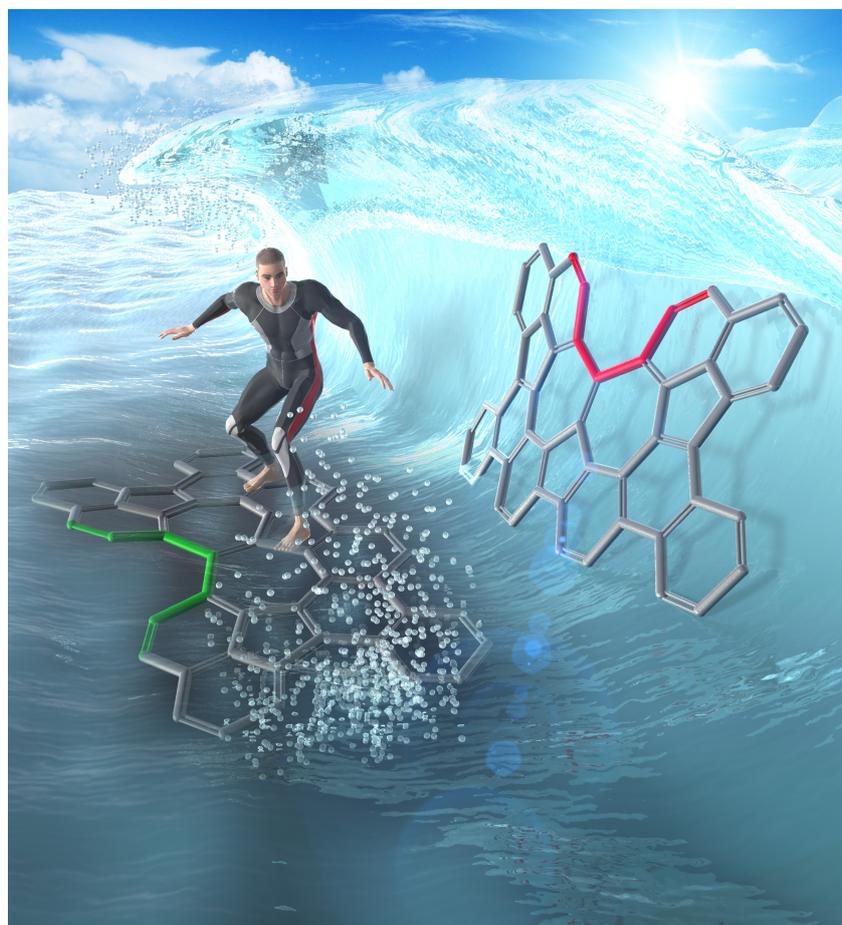
概要

京都大学大学院薬学研究科 小川直希 博士後期課程 3 年生、高須清誠 同教授らのグループは、5～7員環芳香環を含んだうねり構造を有する新規グラフェンナノリボン（GNR）の完全精密合成に成功しました。

GNRはベンゼン環（六員環芳香環）が平面に細長く敷き詰められたナノメートルサイズの帯状化合物で、特徴的な半導体特性などから未来型電子材料として期待されています。GNRの性質は、帯の長さや幅だけでなく、エッジ構造（※1）や格子欠陥（※2）の違いで大きく異なることが知られていますが、それを原子レベルで精密に制御して作るのは困難という問題がありました。

本研究グループは、格子欠陥としてアズレン環（六員環構造を持たない芳香環）を高密度に組み入れたGNRの精密合成に成功しました。これを達成するには、アズレン環を構築する新反応の開発が重要でした。合成した新規GNRに含まれるコープ型エッジ構造は従来知られているグラフェンナノリボンより狭く、特徴的にうねったらせん構造の要因となっています。本研究成果は、複数の異なるエッジ構造や5～7員環の格子欠陥を有する、これまでにない性質をもつGNRの創製につながることで期待されます。

本成果は、2020年7月17日に米国科学誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



1. 背景

グラフェンは、炭素原子が正六角形に連結したベンゼン環が格子状に並んだ二次元シート構造をもつ物質で、2004年に初めて分離されました。グラフェンの物性研究から優れた電子移動性、熱伝導性、透明性、機械的強度、耐熱性が次々と明らかになり、新素材として導電材料やガスセンサーなどへの応用研究が爆発的に広がっています（図1）。トランジスタなどの半導体材料として特に注目されるのは、グラフェンを細く切断した帯状のグラフェンナノリボン（GNR）と呼ばれる物質です。これは適切なバンドギャップ（※3）をGNRが有するためです。バンドギャップ値の制御には、GNRの構造中に格子欠陥（※2）を含ませることで可能になります。また、GNRの性質はその幅や長さにより異なることが知られていますが、エッジ構造（※1）の違いでも構造強度や酸化還元反応活性が変わり、特徴ある性質を示すことが知られています。

本研究グループは、GNRの構造中にベンゼン環と異なる芳香環を部分的に組み入れた新しいGNRを創製することを計画しました。アズレン（※4）と呼ばれる非ベンゼノイド芳香環に注目し、これを格子欠陥として高密度に複数個組み込んだGNRを設計しました（図2）。これまでアズレンを含んだGNRは理論計算で高機能性を持つことが予見されていましたが、その構造を精密に合成する方法が限られており、アズレンを含むGNRの精密合成は困難とされていました。

本研究グループは薬学研究科に所属し、新たな医薬資源としての機能を探索するために、合成困難とされている構造を持つ分子に焦点をあてた有機合成研究をしています。その研究の途上で、グループ員の小川直希君が新反応を発見し、フルオランテンと呼ばれる多環芳香族化合物の合成に成功しています（2017年に *Organic Letters* 誌で発表）。薬学ではあまり扱わないものの、その成果を基盤としてGNRという材料化学の世界に挑戦することとしました。将来的には、このようなナノ材料が細胞をコーティングするナノ薄膜や生体内発電などに関わる導電性物質として薬学分野で扱う医療材料としても期待できるだろうとも考えています。

2. 研究手法・成果

上記の問題に対し、本研究グループは「 10π 電子環状反応による新たなアズレン環構築法」（図3）を開発し、入手し容易な合成原料から連結したアズレン環を含むGNRを合成することに成功しました。その前段階の原料は、本研究グループが以前に開発した「新規シクロブタン構築法」「連続反応による新規フルオランテン合成法」といった独自の反応を論理的に組み合わせることで合成しています。この成功により、アズレン環含有GNRの合成への新しい道を拓きました。

合成したアズレン含有GNRの基礎的な性質を解析したところ、以下の特徴が明らかになりました。

- ① ひとつのGNR構造中に、コーブ型エッジ、アームチェア型エッジ、ジグザグ型エッジを併せ持つ点：
連結したアズレン環をGNRの中央に配置することで、上部中央にコーブ型エッジ、上部左右にジグザグ型エッジ、下部にアームチェア型エッジを配置したGNRを創製できました。ひとつの分子中に異なるエッジ構造を組み入れれば、金属様の導電性を示す部分と半導体のような性質を持つ部分、光学特性を示す部分を併せ持つ複合機能分子を作り出すことができるようになるかもしれません。
- ② コーブ型エッジが従来のベンゼン型GNRのそれより狭くひずんでおり、GNR全体が「うねり」を持つらせん型非平面 π 構造を示す点：
アズレンに由来する七角形構造を部分構造に組み込むことでコーブ型エッジに大きなひずみができ、GNRにうねりを形成することができました。「うねり構造（リップル）」は、グラフェンやGNRの安定性や電子状態の制御に重要な役割をしていることが知られています。ひずみを精密合成により作り出すこと

で、GNRの性質を微細に調整できるようになると期待できます。

③ GNRが会合している点：

合成したGNRが溶液状態において、分子同士で会合していることを明らかにしました。会合により自己組織化していけば、より大きいサイズのナノ集合体を構築することができます。今回の研究では、会合によりGNRの酸化還元の状態が変化することが分かりました。

④ GNR中に含まれるアズレン部分の芳香族性が、本来のアズレンより芳香族性が弱い点：

コンピュータ計算を用いてGNRに含まれるアズレンの芳香族性をシミュレーションした結果、アズレン単体よりも弱い芳香族性であることが示唆されました。これは、欠陥格子としてアズレン環がGNRの部分構造として利用できることを示すものです。

以上のように本研究では、独自の反応を開発することで連結したアズレン環を含むGNRの合成に成功するとともに、その基礎的性質を調べた結果、アズレン環が特徴的なエッジ構造や格子欠陥をもつGNRの鍵となることを明らかにしました。

3. 波及効果、今後の予定

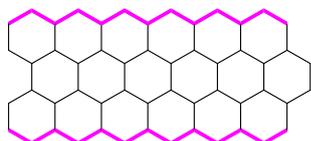
格子欠陥を高密度にグラフェンやGNRに導入する技術は、それらの機能を劇的に向上もしくは変化させることに直結するとされています。アズレン含有GNRの詳細な性質や材料としての可能性は今後明らかにされていくこととなりますが、基礎的性質を調べたかぎり、ベンゼン環のみからなるGNRと様々な点で異なる性質が明らかとなりました。本研究グループが開発した「 10π 電子環状反応による新たなアズレン環構築法」の化学収率にはまだ改善の余地があり、他のGNR合成への適用もこれからの課題となっています。合成法自体は簡便であることから、今後は原料の種類を変えて、幅・長さ・エッジ構造の異なる連結アズレンを格子欠陥とするGNRを合成し機能を明らかにするとともに、医薬利用を含めたナノデバイスへの応用が期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

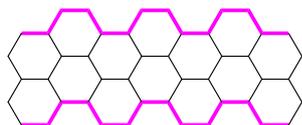
- ◇ 日本学術振興会 科学研究費補助金 挑戦的研究（萌芽）[JP19K22185] 研究代表：高須清誠
課題名「分極構造をもつアズレン縮環グラフェンナノリボンの合成と物性評価」
- ◇ 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究B [JP19H03350] 研究代表：高須清誠
課題名「小員環および中員環のひずみを活用した生物機能性分子の設計と評価」
- ◇ 日本学術振興会 科学研究費補助金 特別研究員奨励費[JP19J14061] 研究代表：小川直希
課題名「アズレンを核とする新奇な多環芳香族炭化水素の創成とその応用」
- ◇ (公財)日本科学協会 笹川科学研究助成 研究代表：小川直希
課題名「縮環アズレンを核とする多環芳香族炭化水素の創生とその応用」
- ◇ 文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域研究「中分子戦略」[JP18H04406] 研究代表：高須清誠
- ◇ 日本医療研究開発機構 創薬等ライフサイエンス研究支援基盤プラットフォーム [jp19am0101092j0003]
研究代表：高須清誠

<用語解説>

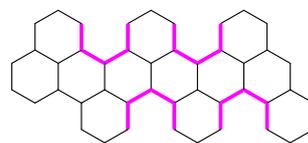
※1 **エッジ構造** グラフェンナノリボンの端辺の構造のことです。グラフェンナノリボンのエッジ構造には様々な形があり、エッジ構造の違いにより電子状態や構造特性が変わるため半導体性、磁性、導電性などが変化します。そのためエッジ構造を精密に設計して合成することはデバイス創製に重要となります。



ジグザク型エッジ



アームチェア (肘掛) 型エッジ



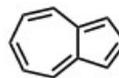
コーブ (入江) 型エッジ

グラフェンナノリボンの様々なエッジ構造

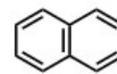
※2 **格子欠陥** 一般的なグラフェンナノリボンやグラフェンは六角形のベンゼン環が蜂の巣状に均一に連結して構成されています。しかし、ある部分のみ構造が不均一になっている (例えば、結合が切断された空孔や、ベンゼン環以外の環状構造、炭素原子以外の原子を含む) 場合があります。それを格子欠陥と呼び、格子欠陥を高密度に導入することで電子移動性などの機能を制御できることとなります。

※3 **バンドギャップ** 電気が流れるということは、電子が移動するということです。原子に含まれる電子は固有のエネルギー帯をもっており、電子が詰まっているエネルギー帯を価電子帯、これらよりもより高いエネルギー帯を導電帯と称します。この間のエネルギー差をバンドギャップと呼び、電気の流れやすさはバンドギャップの大きさに関係があります。一般に、バンドギャップが大きいものは電気が流れない絶縁体であり、金属のようにバンドギャップがほぼない場合は電気を通しやすい導電体となります。バンドギャップがある程度小さいものは半導体と呼ばれ、電圧や熱を加えて電子にエネルギーを与えると電気が流れるようになります。

※4 **アズレン** アズレンはベンゼン構造 (六員環芳香環) を持たない非ベンゼノイド芳香族炭化水素であり、炭素原子 10 個と 2 つの連結した環 (五員環と七員環) からなる平面化合物である。ベンゼン環が 2 つ連結したナフタレンの構造異性体にあたる。ナフタレンと異なり構造中に電子の偏り (極性) があり、ナフタレンより反応性が高い。



アズレン



ナフタレン

アズレンの共鳴エネルギー (芳香族性による安定化) は、ナフタレンのその約半分である。医薬品の中にはアズレン環を含む化合物がある。アズレンの合成は一般に困難であり、現在も化学者たちの関心の対象である。

<研究者のコメント>

私たちは精密有機合成を通じて、これまでこの世になかった新しい化合物を作り出すことに興味をもって研究をしています。特に、従来では合成困難であり他の研究者が取り扱わない分子に焦点を当てています。そのような化合物の中から、非常に特徴的で面白い機能をもつキラリと光る分子が発見されることがあります。そのような発見が、私たちをドキドキさせてくれます。

<論文タイトルと著者>

タイトル: Helical Nanographenes Embedded with Contiguous Azulene Units (連結アズレンを組み込んだらせん型ナノグラフェン)

著者: 小川直希 (京都大学大学院薬学研究科 博士後期課程 3 年・日本学術振興会特別研究員)、山岡庸介 (京都大学大学院薬学研究科 助教)、瀧川紘 (同 講師)、山田健一 (同 准教授 [現 徳島大学大学院医歯薬学研究部 教授])、高須清誠 (京都大学大学院薬学研究科 教授)

<参考図表>

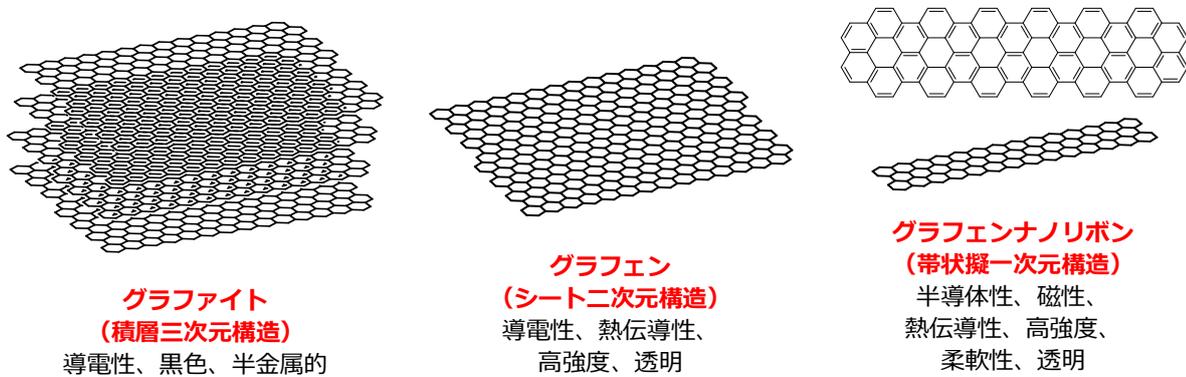


図1 グラファイト、グラフェン、グラフェンナノリボンの構造と性質

正六角形のベンゼン環が二次元シート状に連結した化合物をグラフェンという（発見者らは 2010 年のノーベル化学賞を受賞）。グラフェンが上下方向に積層した物質をグラファイトと呼び、鉛筆の芯などに含まれる。グラフェンを細長く切り出したものをグラフェンナノリボン（GNR）と呼び、未来材料として期待される。すべての化合物は、ベンゼン環が蜂の巣状（ハニカム状）に連結している。

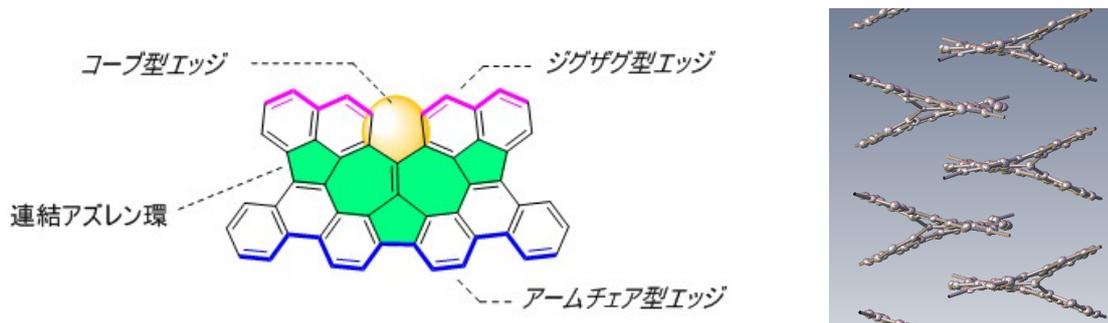


図2 連結アズレン環を有するグラフェンナノリボン

連結したアズレン環をグラフェンナノリボンの中心に配置することで、ひとつの分子内に異なるエッジ構造をもつグラフェンナノリボン（GNR）が創製できた。左図は結晶状態での構造。コープ型エッジに由来するらせんキラリティがある。

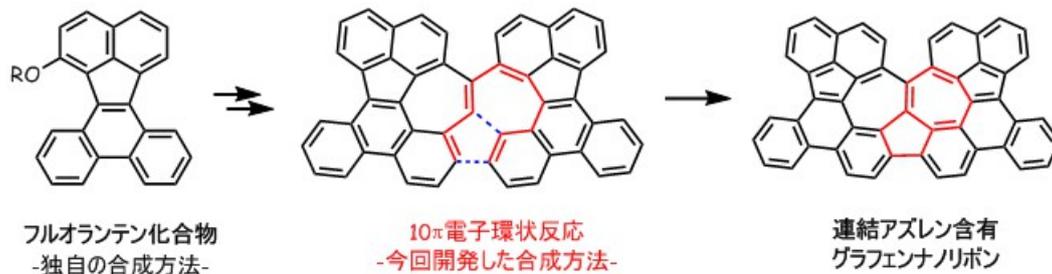


図3 連結アズレン環を有するグラフェンナノリボンの合成方法

以前開発した独自の方法でフルオランテンを合成し、それを原料として中間体化合物を4段階で前駆体に変換した。それを、今回開発した「10 π 電子環状反応によるアズレン環構築」を利用することで、グラフェンナノリボンの合成に成功した。