

平成 26 年 1 月 27 日

世界最小の「ナノ炭素リング」の化学合成に成功

京都大学 化学研究所の山子茂教授らの研究チームは、五個の「ベンゼン環」をリング状につなげた構造を持つ、世界最小の“炭素リング”の化学合成に世界で初めて成功しました。

ベンゼン環をリング状につなげた分子であるシクロパラフェニレン (CPP)。CPP はフラレンやアームチェア型のカーボンナノチューブの最小構成単位であることから、次世代の有機機能性材料としての応用に興味が持たれています。この数年の間に、本研究グループをはじめとしたグループにより CPP の化学合成が報告されています。しかし、五個のベンゼン環からなり、フラレン C_{60} と同じ直径 (約 0.7 ナノメートル) を持つ [5]CPP ([]の中に示された数字は、CPP に含まれるベンゼン環のユニット数を表している) は、理論的に興味深い性質を示す可能性が予想されていましたが、その合成は困難であり、未だ達成されていませんでした。

本研究グループは今回、新しい合成方法を開発することで [5]CPP の合成に成功しました。[5]CPP は有機溶媒によく溶け、空気中でも安定であり、有機材料として非常に取り扱いやすい性質を持つことが分かりました。さらに、有機エレクトロニクス材料として重要な特性であるバンドギャップを評価したところ、 C_{60} に匹敵する狭いバンドギャップを有していることが明らかになりました。有機薄膜太陽電池の有機電子受容体としてフラレン誘導体が通常用いられていますが、その構造と電子状態の多様性は制限されています。一方、CPP は原理的にフラレン類に比べて様々な誘導体の合成が行えることから、物性の制御などにおいても、フラレン誘導体に比べて有利であると考えられます。今回の結果は、有機ナノエレクトロニクス材料の開発研究へ大きな波及効果が期待されます。

本研究は、科学技術振興機構 (JST) の戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST) 「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」研究領域の一環として行われました。研究成果は、米国化学会誌『Journal of the American Chemical Society』オンライン速報版に公開中です。

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。

戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST)

研究領域: 「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」

(研究総括: 入江 正浩 立教大学 理学部化学科 教授)

研究課題名: 超分子化学的アプローチによる環状 π 共役分子の創製とその機能

研究代表者: 山子 茂 (京都大学化学研究所 教授)

研究期間: 平成 22 年 10 月 ~ 平成 28 年 3 月

JST はこの領域で、ボトムアッププロセスでしか達成されない特異な構造、機能をそなえた自立した高機能ナノ構造体を創出することをめざしています。上記研究課題では、超分子化学的な発想に基づく合成法により、環状 π 共役分子の科学・技術の確立を目指しています。

<研究の背景と経緯>

シクロパラフェニレン (CPP) はベンゼン環をリング状につなげた分子であり、科学者を魅了するシンプルで美しい構造を持つ分子です (図 1a の構造)。CPP は、有機 EL や有機半導体などの材料に活用されている、アームチェア型のカーボンナノチューブ (図 1b の構造) やフラーレン (図 1c の構造) の最小構成単位であることから、次世代の有機 (光) 電子材料として興味を持たれています。しかし、ベンゼン環をつなげた分子は、本来平面状の構造をとるため、ナノ炭素リング分子である CPP の化学合成は長年達成されていませんでした。この数年の間に、本研究グループを含めた 3 つのグループにより CPP の化学合成が報告され、CPP をはじめとした炭素ナノ分子の合成研究が、急激に盛んになってきています。本研究グループでは、すでに理論計算より、小さなリングを持つ CPP が特に興味深い電子物性を持ち、例えば、[5]CPP は C_{60} と同じ直径 (約 0.7 ナノメートル) を持ちますが、両者のバンドギャップはほぼ同じであることを予測しています。しかし、[5]CPP は非常に歪んでいるため、その合成は未だ達成されていませんでした。

<研究の内容>

研究チームは、これまでにベンゼン単位と白金錯体との組織化に基づいたナノ炭素リング分子の効率的化学合成法の開発に成功しています。今回は、その手法とアメリカのグループが報告している合成法を融合させた新しい合成手法を開発することで、世界最小のナノ炭素リング分子、[5]CPP の合成に世界で初めて成功しました。具体的には、シクロヘキサジエンジオールと呼ばれるベンゼン環に変換できる部位 (図 2 内のオレンジ色の部位) と分子末端に反応点を持つ分子 1 を、ベンゼン環同士の結合反応として優れているカップリング反応を用いて、末端のベンゼン環同士をつなげることで、[5]CPP の前駆体 2 を合成しました。さらに、2 のシクロヘキサジエン部位を塩化スズを用いた芳香族化反応によってベンゼン環に変換することで、[5]CPP の合成に成功しました。得られた [5]CPP が空気中에서도安定であると共に、種々の有機溶媒によく溶ける等、取り扱いも容易であることを明らかにしました。

有機エレクトロニクス材料として欠かせない特性であるバンドギャップ^{注 1)} を紫外可視吸光スペクトル、電気化学的測定、および理論計算より評価しました。その結果、[5]CPP がフラーレン C_{60} に匹敵する狭いバンドギャップを有していることが明らかになり、有機 EL、有機半導体、有機太陽電池などの有機エレクトロニクス材料の鍵分子になる可能性が示されました。

<今後の展開>

本研究で開発した合成法は大スケールでの合成法にも向いていると共に、様々な反応性を持つことが期待されます。[5]CPP を出発原料とした「誘導体化」の研究により、電子物性などをさらに精密に制御できることが期待されます。電荷移動材料をはじめとする有機ナノエレクトロニクス材料の開発研究へ大きな波及効果が期待される成果です。

<参考図>

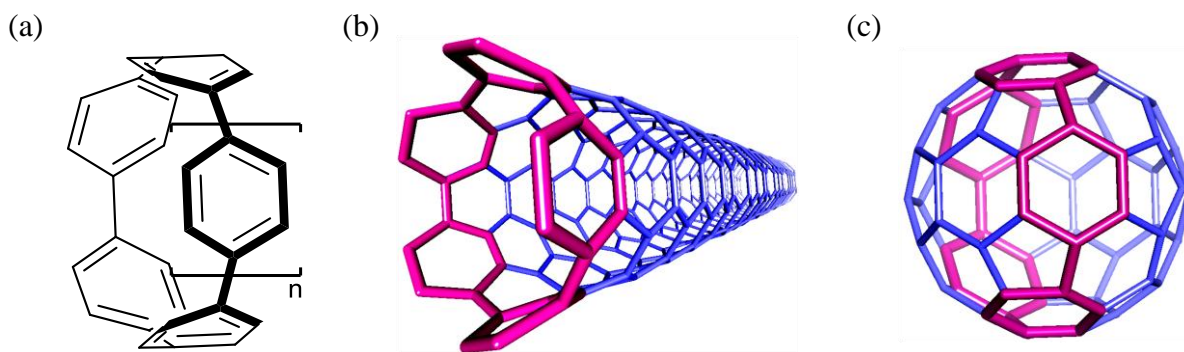


図1 a) シクロパラフェニレン (CPP) の構造、b) アームチェアカーボンナノチューブの構造、c) フラーレン C₆₀ の構造. アームチェアカーボンナノチューブ、C₆₀ 内の CPP の部位を紫色で示している.

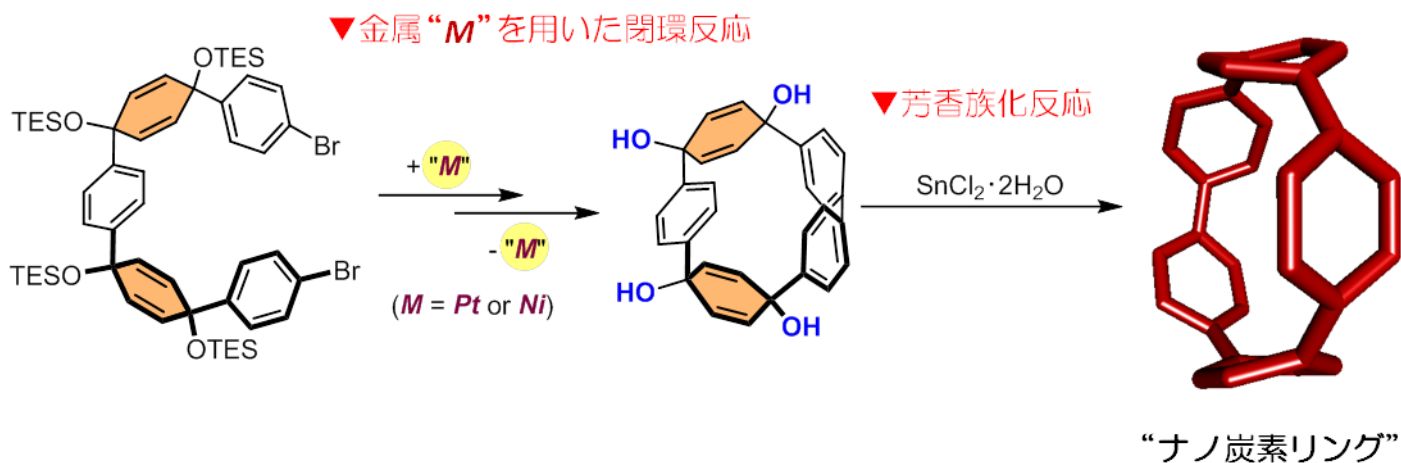


図2 世界最小のナノ炭素リングの合成.

<用語解説>

注1) バンドギャップ

半導体や絶縁体の最安定の電子状態において、電子が詰まっている一番上の準位と電子が空の一番下の準位の間には電子が存在できないエネルギー差がある。このエネルギー差をバンドギャップという。