

研究報告書

「反応性分子の自己集合による精密グラフェン修飾技術の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 田原 一邦

1. 研究のねらい

単原子厚で sp^2 混成した炭素のハニカム格子から構成されるグラフェンは、電子移動度が極めて高いことから、小分子やガスの高感度センサ、高速スイッチングを可能とする整流素子、蓄電材料などへの応用が期待され、多岐に渡る研究が世界各国で盛んになされている。グラフェンを上記素子として実用化するには、標的とする化学物質認識能の付与や、電子状態を変調させバンドギャップを作成することが必須である。そのため、グラフェンの化学修飾に関する研究が近年盛んになされている。なかでも、活性化学種の炭素-炭素二重結合への付加による共有結合形成を伴う化学修飾では、付加位置に sp^3 混成した炭素が生じるため、グラフェンの電気的性質や表面特性を大きく変調させることが可能であり、特に注目を集めている。しかし、既報の修飾法では付加位置や付加率の制御は困難であり、より精密な化学修飾技術の開発が求められている。精密化学修飾法により、グラフェンの化学的・電子的性質の精密制御が可能になり、新たなグラフェン材料の創出が期待される。

本研究では、精密に設計された有機分子の自己集合単分子膜をテンプレートとして用いるアプローチにより、周期的なグラフェンの化学修飾法を開発し、分子によりグラフェンの性質を精密制御する共通基盤性の高い技術の確立を目的とした。具体的には、①有機溶媒と固体基板との界面(固液界面)における有機分子の自己集合を利用した、グラフェン上での二次元分子ネットワークの制御法の確立、②グラフェン表面の分子集合体をテンプレートとするグラフェンの周期的な化学修飾技術の開発、③周期的に化学修飾されたグラフェンの化学的性質や電子状態の評価に取り組むこととした。また、③で得られた知見に基づいて、電子デバイス素子に必要とされる物性を付与した化学修飾グラフェンの開発も行うこととした。具体的には、特定の分子を検出可能な高感度センサ、電子状態の精密制御にもとづくスイッチング素子などの開発を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

上記した研究のねらいに従い、研究テーマ A では「グラフェンやグラファイトと有機溶媒との界面における分子集合体の構造制御」を行い、精密設計された有機分子により高度な構造制御を実現した。テーマ B では「アリーラジカルにより修飾されたグラフェンやグラファイトの走査型プローブ顕微鏡観測に基づく反応効率の調査」を行い、どのような活性化学種がグラフェンやグラファイトに高密度で付加するか明らかにした。テーマ C では「自己集合単分子膜のアリーラジカルの付加反応への影響」を調べ、単純なアルカンのラメラ型の単分子膜では、アルカンの単分子膜が保護膜として働くことを明らかにした。テーマ C で得た知見は、適切に単分子膜の構造を制御すれば周期的な化学修飾が実現できることを示唆するものであ

る。テーマDでは、同じさがけ領域の川井研究者と共同して「金属表面における多段階化学反応による新奇パイ共役分子の合成」を進め、溶液中では合成できない新分子を表面で合成できることを超高解像原子間力顕微鏡観測に基づいて明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A「グラフェンやグラファイトと有機溶媒との界面における分子集合体の構造制御」

さがけ研究の第一段階として、有機溶媒とグラフェンやグラファイトとの界面における、有機分子の自己集合の制御について、精密に設計されたパイ共役分子を用いて検討した。その結果、六本の長鎖アルキル基が置換した三角形分子により親フッ素性の環境を持つ表面空孔¹を含む多孔性の二次元分子ネットワークの構築に成功した。また、その空孔にはフルオロ化された平面パイ共役分子がゲストとして優先的に吸着されることを明らかにした。続いて、三角形の分子に、二種の異なる側鎖を導入することで van der Waals 相互作用と水素結合相互作用の多重相互作用を制御し、大きな空孔と小さな空孔を含む長周期性を持つ多孔性の二次元分子ネットワークの構築にも成功した²。サイズの異なる空孔に、異なる分子を位置選択的に導入することで多成分分子集合体の構築にも成功した。次に、双極子-双極子相互作用を制御することで、二つの四角形分子が形成する交互配列の構築にも成功した³。

研究テーマ B「アリールラジカルにより修飾されたグラフェンやグラファイトの走査型プローブ顕微鏡観測に基づく反応効率の調査」

グラフェンの化学修飾に用いる反応を複数検討した結果、最も付加効率が高く、炭素材料の化学修飾に古くから使用されているアリールジアゾニウム塩の1電子還元により発生させたアリールラジカルの付加反応を用いることにした(図 1)。はじめに、アリール基上の置換基がグラファイトやグラフェン上に形成する修飾膜の構造にどのように影響するか、走査型プローブ顕微鏡により調べた。その結果、4位にニトロ基を持つ化合物ではグラファイトに付加したアリール基に更なる付加が進み多層成長が起こり表面への付加効率が低下するが、3,5-位に *tert*-ブチル基を持つ基質ではブチル基の立体障害のため多層膜形成が起らず、付加が高効率で進むことを確認した⁴。続いて、アリール基の 3,4,5 位に他の官能基を持つアリールラジカルの反応性も調べた。その結果、3,4,5 位に電子求引性または電子供与性の官能基を持つ化合物では多層成長が抑制されることと、置換基の電子的な性質が付加効率に大きく影響することを明らかにした。

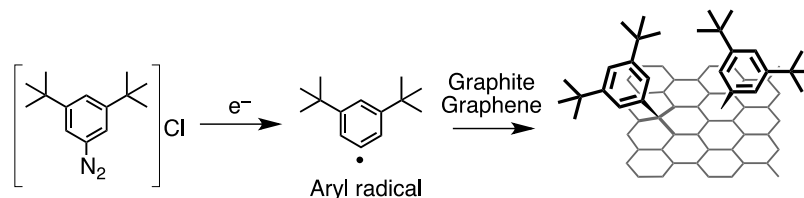


図 1. 3,5-位に *tert*-ブチル基が置換したアリールジアゾニウム塩の付加反応。アリール基はランダムに付加する。

研究テーマ C「自己集合単分子膜のアリールラジカルの付加反応への影響」

自己集合単分子膜が与えるアリールラジカルの付加反応への影響について、最も単純な直鎖アルカンが形成するラメラ構造をテンプレートとして検討した。グラファイトやグラフェン上にアルカンの単分子膜を作成し、乾燥させた後にアリールラジカルの付加を検討したところ、アリール基の付加が完全に抑制されることが確かめられた。このことを利用し、単分子膜の位置や被覆率を制御することで、修飾位置や修飾率をある程度制御できることを明らかにした。ここで得られた結果は、適切な構造を持つ自己集合単分子膜がグラフェンの化学修飾においてテンプレートとして働き、ナノレベルで付加位置が制御できることを示唆するものである。

研究テーマ D「金属表面における多段階化学反応による新奇パイ共役分子の合成」

同じさがけ領域の川井研究者との共同研究により、超高真空下の銅(111)表面において、ベンゼンとアセチレンからなる三角形分子デヒドロベンゾ[12]アヌレンの化学反応性を調べたところ、銅(111)基板において温度に応じて段階的に分子内化学反応が起こり、新奇なパイ共役分子が形成されることを超高解像原子間力顕微鏡観測から明らかにした(図 2)⁵。

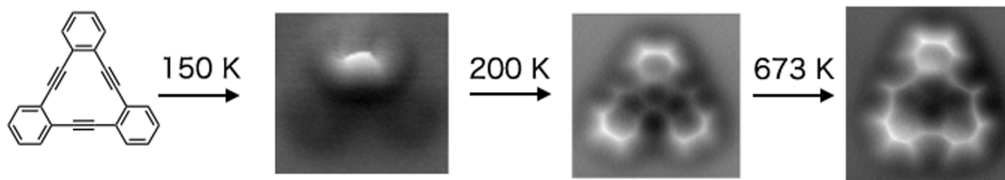


図 2. 銅(111)表面におけるデヒドロベンゾ[12]アヌレンの段階的な化学変換

3. 今後の展開

本研究では精密に付加位置と修飾率が制御されたグラフェンを自在に創出する共通基盤性の高い技術の確立を目的としているが、その目標に対して計画的に研究を進めた。今後は、様々な構造を持つ単分子膜をテンプレートとしてグラフェンやグラファイトの化学修飾を行い、その構造を系統的に評価することで、精密にグラフェンを化学修飾する技術を確認する。また、精密に化学修飾されたグラフェンの電子状態を評価し、その半導体材料として利用可能性を調べる。得られた知見に基づいて、多岐に渡る応用展開が期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

当初の想定よりは進捗が遅れたが、計画書に従って着実に研究を進め、期間内に研究目的は機能創成に至らなかった点を除き、概ね達成できたと思われる。少人数で構成された研究実施体制にも関わらず、効率的な共同研究体制を構築して、着実に研究を進めた点は評価できる。また、研究費の規模は適切であり、十分な資金サポートのもと必要物品の購入でき、研究が進められた。本課題で開発されるグラフェンを周期的に化学修飾する技術は当該分野では画期的なものであり、学術的には意義深く、上述したように応用の観点からも今後の展開が大いに期待できる。その進展状況によっては、5～10年後に社会、経済にも波及効果が期待できる。

一方、さきがけ領域内では、数名の研究者と共同研究を進め、なかでも川井研究者との研究では、固体表面における多段階化学反応の制御による新規パイ共役化合物の合成に成功するなど、特筆すべき成果を得ることができた。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

さきがけ研究開始当初は、計画通り研究が進む見通しが立たなかったが、領域会議でのアドバイスを有効に活用して研究計画を大幅に変更し、研究目的の大部分を実現した。現在、さきがけ研究で得られた成果の発表準備中であり、発表後にはその成果は学術的、応用面においても意義深い研究として評価されると期待される。この成果に基づいて、今後は機能創成の観点からの飛躍を期待したい。加えて、当該研究者は本さきがけ研究領域内において他の研究者と共同研究を行い、世界最先端の研究成果を挙げた。さらに、その交流に基づいて、JST戦略的創造研究推進事業(CREST)への応募に至り、研究者としての飛躍につながった。当該研究者は、さきがけ研究での成果が認められ、研究開始時には大阪大学にて助教職を勤めていたが、平成28年4月から明治大学理工学部にて准教授に昇任し、独立研究室を主宰することにつながった。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Tahara, K.; Katayama, K.; Blunt, M. O.; Iritani, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Surface-Confined Pores: Guest Binding Directed by Lateral Noncovalent Interactions at the Solid-Liquid Interface. *ACS Nano*. **2014**, *8*, 8683-8694.
2. Tahara, K.; Nakatani, K.; Iritani, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Periodic Functionalization of Surface-Confined Pores in a Two-Dimensional Porous Network Using a Tailored Molecular Building Block. *ACS Nano*. **2016**, *10*, 2113-2120.
3. Tahara, K.; Gotoda, J.; Carroll, C. N.; Hirose, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Square Tiling by Square Macrocycles at Liquid/Solid Interface: Co-Crystallization with One- or Two-Dimensional Order. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6806-6816.
4. Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; van Gorp, H.; Frederckx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S.; De Feyter, S. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5520-5535.
5. Kawai, S.; Haapasilta, V.; Lindner, B. D.; Tahara, K.; Spijker, P.; Buitendijk, J. A.; Pawlak, R.; Meier, T.; Tobe, Y.; Foster, A. S.; Meyer, E. Thermal Control of a Sequential On-Surface Transformation of a Hydrocarbon Molecule on Copper Surface. *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12711.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. 247th ACS National Meeting & Exposition, Division of Collide and Surface Chemistry (COLL) Symposium on Supramolecular Self-assembly at Surfaces, “Tailoring Surface-Confined Nanopores within 2D Porous Molecular Networks ” May, 2014 (Dallas, USA)
2. 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), “ Functionality of Surface-confined Molecular Networks at the Liquid/Solid Interfaces” November, 2014 (Matsue, Japan)

著作物

1. 戸部 義人, 田原 一邦, 「表面・界面を反応場として用いる二次元ポリマーの合成」, CSJ Current Review 二次元物質の科学, 日本化学会編, 化学同人, 印刷中.
2. Tahara, K. PROFILE: Early Excellence in Physical Organic Chemistry. *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 243.
3. Tahara, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Synergistic Effect on Superlattice Formation in Self-Assembled Monolayers at Liquid-Solid Interfaces. CRC Press, Synergy in Supramolecular Chemistry, Chapter 6, 2014 pp91-110.
4. 戸部 義人, 田原 一邦, 「直接観察から探る π 電子科学」, CSJ Current Review 未来材料を創出する π 電子系の科学, *12*, 105-111 (2013).