

低次元ナノカーボン材料の精密合成

(沖縄科技大¹・マックス・プランク高分子研²) ○成田 明光^{1,2}

Precision Synthesis of Low-Dimensional Nanocarbon Materials (¹*Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University*, ²*Max Planck Institute for Polymer Research*) ○Akimitsu Narita,^{1,2}

Whereas graphene demonstrates exceptional electronic and mechanical properties, its lack of bandgap prohibits its applications as an active semiconductor material.¹ In contrast, nanostructures of graphene, such as quasi-zero-dimensional (0D) graphene quantum dots (GQDs) and quasi-one-dimensional (1D) graphene nanoribbons, have non-zero bandgaps as well as unique electronic, optical, and magnetic properties that are distinct from those of 2D graphene and dependent on their chemical structures. Although GQDs and GNRs cannot be obtained with precise chemical structures by predominant top-down fabrication methods, as represented by the lithographic patterning of graphene, bottom-up chemical synthesis can achieve such low-dimensional nanocarbons with atomically precise structures.¹⁻³ For example, we have achieved π -extension of $N = 7$ armchair GNR (7-AGNR) with partial zigzag edges, which demonstrated unique topological electronic states at junctions with pristine 7-AGNR segments (Figure 1a,b),⁴ highlighting further potential of bottom-up-synthesized GNRs as topological materials. We have also synthesized dibenzo[*hi*,*st*]ovalene as an atomically precise GQD with a combination of armchair and zigzag edge structures, and demonstrated its strong red fluorescence and unique photophysical properties that render DBOV interesting for optical applications such as lasering and imaging with the super-resolution microscope techniques (Figure 2c,d).^{5,6}

Keywords : Nanocarbon; Bottom-up synthesis; Graphene nanoribbon; Nanographene; Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

グラフェンのナノ構造であるナノグラフェンは、その化学構造に依存したエネルギーギャップや特異な電氣的、光学的、磁氣的性質を示し、次世代ナノカーボン材料として近年盛んに研究されている¹⁾。特に、0次元状のグラフェン量子ドット (GQD) や1次元短冊状のグラフェンナノリボン (GNR) が注目を集めており、発光材料としての応用やナノエレクトロニクスや量子情報技術への展開も期待されている。物理学やナノテクノロジーの分野においては、グラフェンからのリソグラフィによる切り出しに代表されるトップダウン法による研究が進められているが、このような手法では正確な構造や特定の物性を得るのが困難である。そこで我々は、有機化学や高分子化学の手法を用いたボトムアップ法により、原子レベルで正確な構造をもった GNR の合成研究を進めている¹⁻³⁾。また、GQD とみなせる大型の多環芳香族炭化水素 (PAH) の合成や物性評価を通して、構造物性相関の確立や材料応用を見据えた研究も行なっている。

GNR のボトムアップ合成は、前駆体となる有機化合物を適切な構造を持ったポリマーへと重合し、さらに脱水素環化反応により「平面化」することにより行われる¹⁻

3). 前駆体の設計と合成が鍵となり、様々な構造や物性を持った GNR を合成することが可能となる。例えば、我々は Roman Fasel 教授 (EMPA) との共同研究により、炭素原子 7 個分の幅を持つアームチェア型 GNR (7-AGNR) をジグザクエッジにより π 拡張することに成功し (図 1 a,b)、7-AGNR とのヘテロ接合を形成することにより、接合部位において特異なトポロジカル電子状態が発現することを示した⁴⁾。

また、アームチェア型とジグザク型のエッジ構造を併せ持つジベンゾ[hi,st]オバレン (DBOV) を合成し、強い赤色蛍光や誘導放出を示すことを報告した (図 1 c,d)⁵⁾。レーザーや光ファイバー増幅器、超解像蛍光顕微鏡法への応用可能性を示唆する結果も得られている⁶⁾。DBOV の位置選択的なブロモ化を経て、サーカムピレン (circumphyrene) の合成にも成功した⁷⁾。

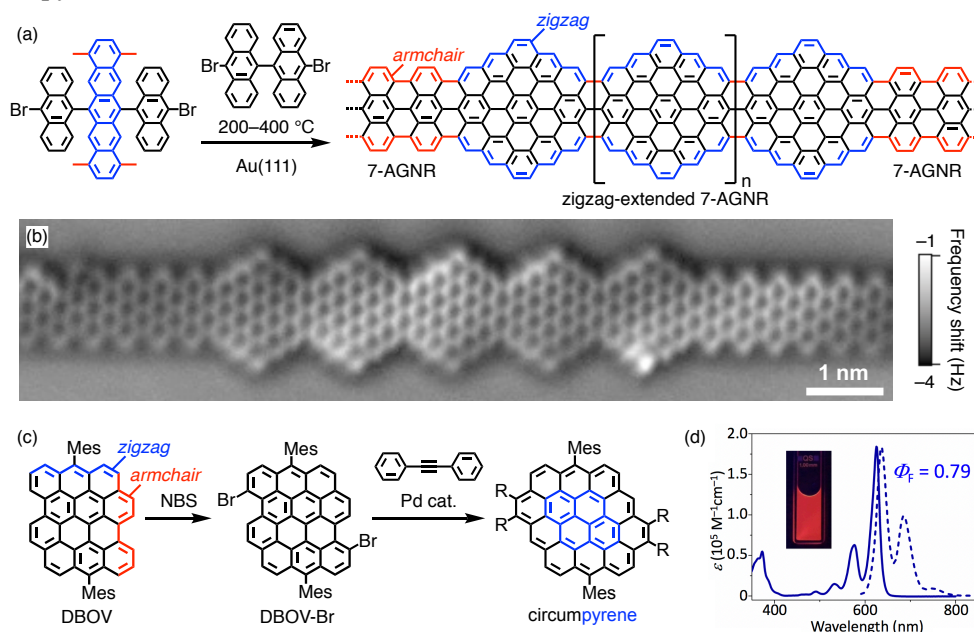


図 1 (a) ジグザクエッジ拡張した 7-AGNR と 7-AGNR のヘテロ接合の Au(111)表面上での合成. (b) 得られた GNR ヘテロ接合の AFM 像.⁴⁾ (c) DBOV のブロモ化を経た Circumphyrene の合成と (d) DBOV の光学スペクトル.⁵⁾

- 1) X.-Y. Wang, A. Narita and K. Müllen, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 2, 0100.
- 2) X. Xu, K. Müllen, A. Narita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93, 490.
- 3) Z. Chen, A. Narita, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2001893.
- 4) O. Gröning, S. Wang, X. Yao, C. A. Pignedoli, G. Borin Barin, C. Daniels, A. Cupo, V. Meunier, X. Feng, A. Narita, K. Müllen, P. Ruffieux, R. Fasel, *Nature* **2018**, 560, 209.
- 5) G. M. Paternò, Q. Chen, X.-Y. Wang, J. Liu, S. G. Motti, A. Petrozza, X. Feng, G. Lanzani, K. Müllen, A. Narita, F. Scotognella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6753.
- 6) X. Liu, S.-Y. Chen, Q. Chen, X. Yao, M. Gelléri, S. Ritz, S. Kumar, C. Cremer, K. Landfester, K. Müllen, S. H. Parekh, A. Narita, M. Bonn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 496.
- 7) Q. Chen, D. Schollmeyer, K. Müllen, A. Narita, *J Am Chem Soc* **2019**, 141, 19994.