

実施課題名：機能性ナノグラフェンの開発

【背景】

当研究室では、グラファイトを酸化分解することで得られるナノグラフェンを化学的に修飾することで機能性ナノグラフェンを開発している。具体的には、ナノグラフェンのエッジ部分に機能性有機置換基を導入することでナノグラフェン-有機ハイブリッド化合物を合成し、その物性の解明を行っている。ハイブリッド化合物の構造の帰属には高分解能と高いS/N比が必須である。そこでハイブリッド化合物の構造解析に700 MHz NMRを用いた。

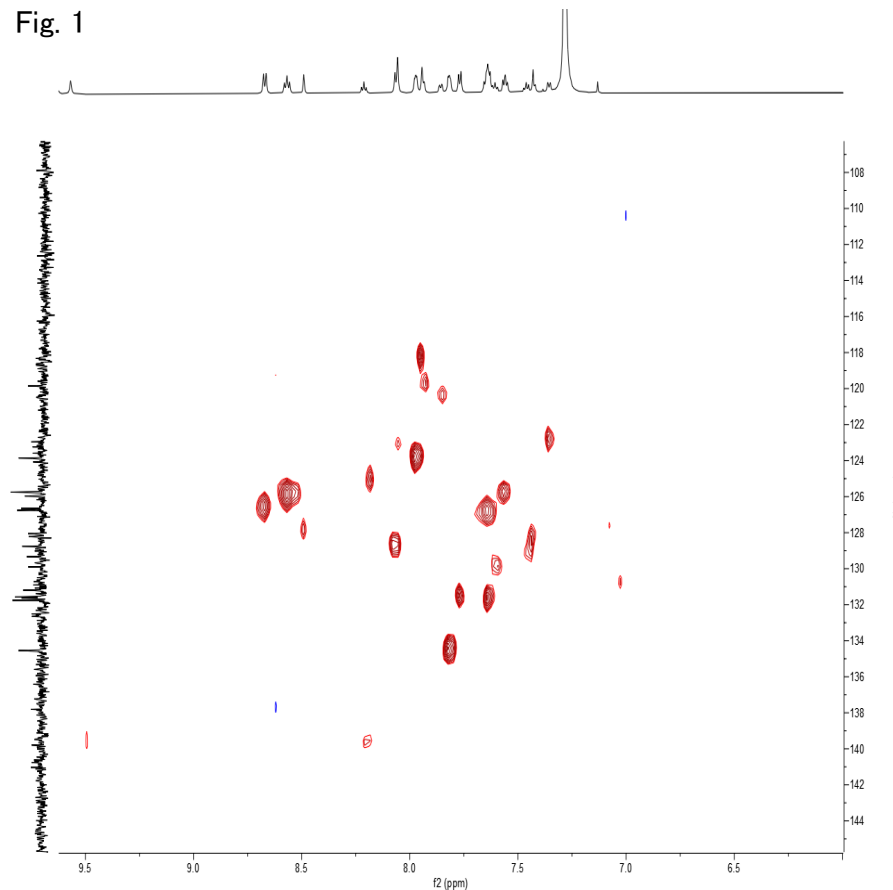
【実施内容】

機能性有機置換基を有機合成化学的手法により合成し、それを当研究室が開発した方法により得られるナノグラフェンに導入した。合成した機能性ナノグラフェンをサイズ排除クロマトグラフィーで精製した。このハイブリッド化合物を広島大学が所有している700 MHz NMRを用いて構造解析を行った。

具体的にはナノグラフェンの電子状態の評価を行った。末端に多環式芳香族炭化水素を持つ有機置換基(プローブ)を合成し、それをナノグラフェンのエッジ部分に導入し、NMRを測定した。ナノグラフェンの構造は一定ではないため、構造解析にはエッジ部分の構造を模したモデル化合物のNMRを用いた解析も必要である。このモデル化合物も700 MHz NMRをもちいることで十分な分解能をもつスペクトルを得ることができた(Fig.1はモデル化合物のHSQCスペクトル)。

測定結果より、プローブとして用いた多環式芳香族炭化水素のスペクトルの帰属が可能になり、さらに化学シフトを決定することができた。これにより、ナノグラフェンの電子状態の把握することができた。

Fig. 1



ナノグラフェンの帰属に必須な化合物のHSQCスペクトル

NMR 共用プラットフォーム
実施課題 利用報告書

課題受付番号	PF22-01-047			
利用課題名	機能性ナノグラフェンの開発			
所属機関	広島大学			
所属部署	大学院先進理工系科学研究科基礎化学プログラム			
役職・氏名	役職	准教授	氏名	関谷亮
利用実施時期、及び期間	2022年08月01日～2022年12月31日 総利用日数:3.5日 <input checked="" type="checkbox"/> 当初計画どおり・ <input type="checkbox"/> 当初計画変更 (変更理由)			

1. 本課題の概要・目的

「Society 5.0」実現のための研究開発の推進において、ナノテクノロジー・材料科学技術の推進が掲げられている(「ものづくりの基盤を支える教育・研究開発」, 2018年版ものづくり白書(経産省・厚労省・文科省))。その中で我が国の資源的な制約を克服し、産業競争力を強化するための指針の一つとして「材料の高性能化に不可欠な希少金属の代替材料の開発」が挙げられている。その中で四つの重要な項目(磁石材料, 電子材料, 触媒・電池材料, 構造材料)が設定されており, 申請者は「構造材料」に注目している。炭素を主要な構成元素とする「ナノカーボン材料」は希少金属の代替ともなりうる構造材料の一つである。ナノカーボン材料の中で「グラフェン」は重要な構造材料であり, グラフェンおよびその類縁体の付加価値の創造は我が国の学術および産業において極めて重要である。

当研究では、グラファイトを酸化分解することで得られるナノグラフェンを化学的に修飾することによる機能性ナノグラフェンの開発を推進している。具体的には、ナノグラフェンのエッジ部分に機能性有機置換基を導入することでナノグラフェン-有機ハイブリッド化合物を合成し、ナノグラフェンに新しい機能性を付与することや、ナノグラフェンの物性の改変を目指している。これらの研究のためにはナノグラフェンの電子状態を明らかにすることが不可欠である。そこで、分子末端にプローブをもつ有機置換基をナノグラフェンのエッジに導入し、NMRを用いたナノグラフェンの電子状態の解明を目的とした。

2. 成果の概要

実施内容

機能性有機置換基を有機合成化学的手法により合成し、当研究室が開発した方法により得られるナノグラフェンのエッジに導入した。合成した機能性ナノグラフェンはサイズ排除クロマトグラフィーで精製した。ハイブリッド化合物の溶解性と、同じく構造解析に必須なナノグラフェンのエッジを模したモデル化合物の溶解性を考慮すると、高いS/N比を得るためには高分解能のNMRが必須である。そこで、広島大学が所有している700 MHz NMRを用いて構造解析を行った。その後、各種分光測定を行い、機能性ナノグラフェンの物性を評価した。

本課題により得られた成果と当初目標との比較

今回の研究では、ナノグラフェンの電子状態の評価をNMRで行った。具体的には、末端に多環式芳香族炭化水素をもつ有機置換基を合成し、それをナノグラフェンのエッジ部分に導入した。このナノグラフェンは溶解性に問題があるため、通常のNMR装置では十分なS/N(特に ^{13}C NMR)を得ることができない。広島大学に設置してある700 MHz NMRを用いて測定することで十分なSNをもつスペクトルを得ることができた。測定結果より、プローブとして用いた多環式芳香族炭化水素のスペクトルの帰属が可能になり、さらに化学シフトを決定することができた。これにより、ナノグラフェンの電子状態を把握することができた。よって当初の目的を達成できたと考えられる。

成果発表

国際学会発表

1. Nanographenes Carrying Luminous Organic Substituents
Saki Arimura, Ikuya Matsumoto, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAK 2022), Kota Kinabalu, Malaysia Nanographenes and Two-Dimensional Materials
Ryo Sekiya and Takeharu Haino

国内学会発表

1. アントラセン分子によるナノグラフェン表面の修飾
高橋周作・関谷 亮・灰野岳晴
2. 超分子相互作用を利用したナノグラフェンの自己組織化
関谷 亮・松本育也・有村咲紀・灰野岳晴
3. 発光色の異なる二種類の有機置換基を導入した新規ナノグラフェン材料の光物性
有村咲紀・関谷亮・灰野岳晴

今後の展開

高分解能のNMRを用いることで、ナノグラフェンの電子状態の探求に多環式芳香族を用いることが有効であることを明らかにした。本研究の成果を基盤とし、プローブの分子構造を制御することでより詳細な電子状態の探求を行いたい。さらに分子間の相互作用を利用したナノグラフェンの電子状態の制御についても研究を推進したいと考えている。

3. 社会・経済への波及効果の見通し

ナノグラフェンを含む炭素材料は、カーボンリサイクルやカーボンニュートラルの観点から重要な研究である。これらの研究には炭素材料の電子状態の解明が不可欠である。本研究により明らかとなったナノグラフェンの電子状態は当該分野の研究に貢献できると考えられる。

4. 利用における感想(改善要望等を含む)

特にありません。

5. 今後のNMR共用プラットフォームに対する期待

特にありません。

6. 成果公開延期の希望の有無

()あり : (○)なし

「あり」の場合理由:

7. その他

8. 利用施設

広島大学

溶液 700MHz

利用期間 1: 2022 年 11 月 15 日～2022 年 11 月 17 日

9. その他の利用施設