

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6509086号  
(P6509086)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C O 7 C</b> 17/12	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	17/12
<b>C O 7 C</b> 25/22	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	25/22
<b>C O 1 B</b> 32/184	<b>(2017.01)</b>	C O 1 B	32/184

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-185711 (P2015-185711)	(73) 特許権者	504143441 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学
(22) 出願日	平成27年9月18日 (2015.9.18)		奈良県生駒市高山町8916-5
(65) 公開番号	特開2017-57182 (P2017-57182A)	(74) 代理人	110001069 特許業務法人京都国際特許事務所
(43) 公開日	平成29年3月23日 (2017.3.23)	(72) 発明者	山田 容子 奈良県生駒市高山町8916-5 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内
審査請求日	平成30年4月27日 (2018.4.27)	(72) 発明者	林 宏暢 奈良県生駒市高山町8916-5 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内
		審査官	水島 英一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェンナノリボン前駆体製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) ベンゼンに対してフタル酸無水物のアシル基をフリーデル・クラフツ反応させて2-ベンゾイル安息香酸を作製し、

b) 前記2-ベンゾイル安息香酸の脱水反応によりアントラキノンを作製し、

c) 前記アントラキノンの還元的カップリング反応によりアントラセンダイマーであるグラフェンナノリボン前駆体又は有機リチウム試薬を用いたカップリング反応によりアントラセントリマーであるグラフェンナノリボン前駆体を作製する

という工程を含むことを特徴とするグラフェンナノリボン前駆体製造方法。

【請求項2】

a) 1位及び2位の少なくとも1箇所に置換基R1を導入したベンゼンに対して、4位及び5位の少なくとも1箇所に置換基R2を導入したフタル酸無水物のアシル基をフリーデル・クラフツ反応させて2-ベンゾイル安息香酸誘導体を作製し、

b) 前記2-ベンゾイル安息香酸誘導体の脱水反応によりアントラキノン誘導体を作製し、

c) 前記アントラキノン誘導体の還元的カップリング反応によりアントラセンダイマー誘導体であるグラフェンナノリボン前駆体又は有機リチウム試薬を用いたカップリング反応によりアントラセントリマー誘導体であるグラフェンナノリボン前駆体を作製する

という工程を含むことを特徴とするグラフェンナノリボン前駆体製造方法。

【請求項3】

a) 1,2-ジフルオロベンゼンに対して4,5-ジフルオロフタル酸無水物のアシル基をフリー

10

20

デル・クラフツ反応させて2-ベンゾイル安息香酸誘導体を作製し、

b)前記2-ベンゾイル安息香酸誘導体の脱水反応によりアントラキノ誘導体を作製し、

c)前記アントラキノ誘導体の還元的カップリング反応によりアントラセンダイマー誘導体であるグラフェンナノリボン前駆体又は有機リチウム試薬を用いたカップリング反応によりアントラセントリマー誘導体であるグラフェンナノリボン前駆体を作製する

という工程を含むことを特徴とするグラフェンナノリボン前駆体製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェンナノリボンを作製するために用いられるグラフェンナノリボン前駆体、特に、そのエッジ（側端）をフッ素で置換したグラフェンナノリボンを製造する方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ムーアの法則に従い達成されてきた微細化に基づく電子デバイスの高性能化は、その物理的限界から今後10年以内に終焉を迎えると言われている。したがって、既存のシリコン材料が示す限界を打ち破る、革新的な新材料の創発が望まれている。中でも、グラフェンナノリボン（GNR）は既存のシリコン半導体を上回る優れた物性を示すことから注目を集めている。

【0003】

20

GNRの作製方法としては、ネガ型レジスト（ハイドロシルセスキオキサン）を用いて電子線リソグラフィにより形成する方法（非特許文献1等）、カーボンナノチューブを化学的に切開する方法（例えば、特許文献1）、有機溶媒に溶解したグラファイトフレークからソノケミカル法により形成する方法（非特許文献2等）などが報告されている。

【0004】

最近では、アントラセンダイマーを合成し、それらを原子レベルで平坦な(111)結晶面を有する金（Au）又は銀（Ag）の金属基板上に超高真空下で蒸着し、基板加熱によるラジカル反応により連結／縮環して、ボトムアップ的にGNRを形成する方法（非特許文献3等。以下、この方法を昇華法と呼ぶ。）が示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-158514号公報

【特許文献2】特開2014-218386号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】M. Y. Han et al., Phys. Rev. Lett., 98 (2007), 206805

【非特許文献2】X. Li et al., Science, 319 (2008), 1229

【非特許文献3】J. Cai et al., Nature, 466 (2010), 470

【非特許文献4】Chen Y. et al., ACS Nano, 7 (2013), 6123

40

【非特許文献5】Wagner, P. et al., J. Phys. Chem. C, 117 (2013), 26790

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

バンドギャップ等のGNRの半導体としての特性は、GNRの幅（リボン幅）によって変化することが知られている（特許文献2等）。アントラセンダイマーを前駆体とする昇華法（非特許文献3、非特許文献4等）では、リボン幅の揃ったGNRを作製できる反面、リボン幅が1 nm以上のGNRを作製することができないため、GNRの特性を制御することが難しい。一方、GNRのエッジ部分に置換基を導入することで、GNRの幅を変えることなく、バンドギャップなどのGNRの特性を制御できることが計算により予測されている（非特許文献5）

50

が、これまで昇華法で作製されるGNRのエッジは全て水素終端であった。

【0008】

したがって、バリエーションに富むGNRを作製できるGNR前駆体分子の開発により、材料としてのGNRの可能性が開発され、幅広い次世代デバイスへの応用が期待される。しかしながら、GNRのエッジ部位を置換基で系統的に修飾した例は報告されていない。すなわち、GNRの特性制御には、GNRのリボン幅を制御する方法（特許文献2等）しか開発されていないと言える。

【0009】

このように、GNRの物性はエッジ部分への置換基導入により大きく変調させることが可能であるが、この達成には、GNRの前駆体となる材料を、有機合成を用いて作製することが必要となる。しかしながら、GNRの作製には、1)昇華法を用いて基板上に材料を配列する、2)高温処理によりGNRに変換する、というステップを踏むことになる。この際、従来型の水素終端GNRの作製に用いられている前駆体分子構造から構造を大きく変化させてしまうと、昇華法による基板上での配列制御過程がうまく進行せず、GNRが得られない可能性がある。

【0010】

本発明は上記の事情に鑑みて成されたものであり、その目的とするところは、従来より用いられている水素終端グラフェナノリボン作製用の前駆体分子（アントラセンダイマー）の構造から大きく逸脱せず、かつ、材料の特性を様々に変調させることのできる前駆体分子を作製する方法を提供することである。

【0011】

そして、その中でも特にエッジ部のフッ素化に着目し、フッ素修飾率を系統的に制御できる前駆体分子を合成することで、グラフェナノリボンのバンドギャップやPN極性などの物性を、自由に制御できることが期待される。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するために成された本発明に係るグラフェナノリボン前駆体製造方法は、図1に示すように（以下において化合物（X）とは図1中の記号X（1から4までの数字）の化合物を表し、工程yは図1中の記号y（aからd2までの英小文字）で表されたプロセスに対応する。）、

a)ベンゼンに対してフタル酸無水物のアシル基をフリーデル・クラフツ反応させて2-ベンゾイル安息香酸（1）を作製し、

b)前記2-ベンゾイル安息香酸（1）の脱水反応によりアントラキノン（2）を作製し、

c)前記アントラキノン（2）の還元的カップリング反応によりアントラセンダイマー（3）であるグラフェナノリボン前駆体又は有機リチウム試薬を用いたカップリング反応によりアントラセントリマー（4）であるグラフェナノリボン前駆体を作製する（c1、c2）

という工程を含むことを特徴とする。

【0013】

本発明に係る方法では、作製されたグラフェナノリボン前駆体であるアントラセンダイマー（3）又はアントラセントリマー（4）は、従来のそれらと何ら変わるところがなく、これらの前駆体を用いて（図1においてd1及びd2で示す臭素化工程を経た後）、従来の昇華法によりグラフェナノリボンを製造することが期待できる。

【0014】

本発明に係るグラフェナノリボン前駆体製造方法の特徴は、出発物質であるフタル酸（無水物）とベンゼンに様々な置換基を導入しておくことにより、様々な置換基で修飾されたアントラセンダイマー又はアントラセントリマー（グラフェナノリボン前駆体）を作製することができ、これらを元に、様々なエッジ修飾を有するグラフェナノリボンを製造することができる、ということである。

【0015】

すなわち、本発明に係るグラフェンナノリボン前駆体製造方法は、図2に示すように（以下において化合物（X）とは図2中の記号X（11から16までの数字）の化合物を表し、工程yは図2中の記号y（aからc2までの英小文字）で表されたプロセスに対応する。）

a)1位及び2位の少なくとも1箇所に置換基R1を導入したベンゼンに対して、4位及び5位の少なくとも1箇所に置換基R2を導入したフタル酸無水物のアシル基をフリーデル・クラフツ反応させて2-ベンゾイル安息香酸誘導体（11）を作製し、

b)前記2-ベンゾイル安息香酸誘導体（11）の脱水反応によりアントラキノ誘導体（12）を作製し、

c)前記アントラキノ誘導体（12）の還元的カップリング反応によりアントラセンダイマー誘導体（15）であるグラフェンナノリボン前駆体又は有機リチウム試薬を用いたカップリング反応によりアントラセントリマー誘導体（16）であるグラフェンナノリボン前駆体を作製する（c1、c2）

という工程を含むという形態で有効に実施することができる。

#### 【0016】

この方法において、出発物質であるベンゼンに導入した置換基R1と、フタル酸（無水物）に導入した置換基R2が、本発明に係る方法の製造物であるアントラセンダイマー誘導体又はアントラセントリマー誘導体（グラフェンナノリボン前駆体）の両端において置換基として残り、それがグラフェンナノリボンにおけるエッジ修飾となる。

#### 【0017】

そこで、図2にも示したように、上記方法の工程b)において両端に様々な置換基を有するアントラキノ誘導体（図2の（12）～（16）等）を作製しておき、それらを適宜組み合わせると還元的カップリング反応又は有機リチウム試薬を用いたカップリング反応により、様々なアントラセンダイマー誘導体（図2の（17）等）やアントラセントリマー誘導体（図2の（18）等）であるグラフェンナノリボン前駆体を作製することができる。すなわち、出発物質であるベンゼンの置換基とフタル酸（無水物）の置換基を予め任意に設定しておくことにより、グラフェンナノリボンにおけるエッジ修飾を任意に制御することができる。

#### 【0018】

なお、出発物質であるベンゼン及びフタル酸（無水物）に導入しておく置換基R1、R2は、1個だけであってもよいし、2個であってもよい。また、ベンゼンに2個の置換基を導入する場合、これら2個の置換基は同一であってもよく異なってもよい。フタル酸に2個の置換基を導入する場合も同様である。ベンゼン及びフタル酸にそれぞれ1個の置換基を導入した場合は、置換基を導入した箇所に応じて図2の（12）、（13）等のアントラキノ誘導体を作製され、ベンゼン及びフタル酸にそれぞれ2個の置換基を導入した場合は、図2の（14）のアントラキノ誘導体を作製される。また、ベンゼン及びフタル酸のいずれか一方に1個の置換基を導入し、他方に2個の置換基を導入した場合は、図2の（15）、（16）等のアントラキノ誘導体を作製される。図2には、これらアントラキノ誘導体（12）～（16）等から作製されるグラフェンナノリボン前駆体として（17）及び（18）を例として挙げたが、これらに限定されない。また、グラフェンナノリボン前駆体（17）及び（18）の置換基R1～R8は同一であってもよく異なってもよい。

#### 【0019】

ここで、グラフェンナノリボンのエッジ修飾、すなわち、出発物質であるベンゼンの置換基とフタル酸（無水物）の置換基、としてはフッ素F、塩素Cl、臭素Br等のハロゲン元素や、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基などの置換基、縮環チオフェン等の芳香族等を用いることができるが、その中ではフッ素Fが極めて有望である。フッ素Fは、1)全原子中で最大の電気陰性度を示す、2)ファンデルワールス半径が水素の次に小さい、3)形成されたC-F結合が極めて強固、といった特徴を示す。そのため、材料のフッ素化は、その特性・物性を大きく変えることができる有効な手段である。したがって、通常は水素

10

20

30

40

50

で置換されているグラフェンナノリボンのエッジ部分をフッ素で修飾することが可能となれば、グラフェンナノリボンの物性制御につながる可能性がある。

【0020】

この点を考慮すると、本発明に係るグラフェンナノリボン前駆体製造方法はフッ化グラフェンナノリボン前駆体の製造方法として好適に利用することができ、その場合、本発明に係る方法は、図3に示すように（以下において化合物（X）とは図3中の記号X（21から28までの数字）の化合物を表し、工程yは図3中の記号y（aからhまでの英小文字）で表されたプロセスに対応する。）

a) 1,2-ジフルオロベンゼンに対して4,5-ジフルオロフタル酸無水物のアシル基をフリーデル・クラフツ反応させて2-ベンゾイル安息香酸誘導体を作製し、

b) 前記2-ベンゾイル安息香酸誘導体の脱水反応によりアントラキノン誘導体を作製し、

c) 前記アントラキノン誘導体の還元的カップリング反応によりアントラセンダイマー誘導体であるグラフェンナノリボン前駆体又は有機リチウム試薬を用いたカップリング反応によりアントラセントリマー誘導体であるグラフェンナノリボン前駆体を作製する

という工程を含むという形態で有効に実施することができる。

【0021】

より具体的には、次のような工程で実施し得る。

a) 1,2-ジフルオロベンゼンに対して4,5-ジフルオロフタル酸無水物のアシル基をフリーデル・クラフツ反応させて2-ベンゾイル安息香酸誘導体（21）を作製し、

b) 前記2-ベンゾイル安息香酸誘導体（21）の脱水反応により2,3,6,7-テトラフルオロアントラキノン（22）を作製し、

c) 前記2,3,6,7-テトラフルオロアントラキノン（22）の還元的カップリング反応、又は前記2,3,6,7-テトラフルオロアントラキノン（22）とアントラキノンの還元的カップリング反応によりアントラセンダイマー誘導体（23、25）であるグラフェンナノリボン前駆体、又は2,3,6,7-テトラフルオロアントラキノン（22）と9-プロモアントラセンの有機リチウム試薬を用いたカップリング反応によりアントラセントリマー誘導体（27）であるグラフェンナノリボン前駆体を作製する。

【発明の効果】

【0022】

本発明に係るグラフェンナノリボン前駆体製造方法では、製造されたグラフェンナノリボン前駆体であるアントラセンダイマー又はアントラセントリマーは従来のそれらと何ら変わるところがなく、これらの前駆体を用いて従来の昇華法によりグラフェンナノリボンを製造することができる。また、出発物質であるフタル酸（無水物）とベンゼンに様々な置換基を導入しておくことにより、様々な置換基で修飾されたグラフェンナノリボン前駆体を製造することができ、これを元に、様々なエッジ修飾を有するグラフェンナノリボンを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の実施形態を示す合成工程図。

【図2】本発明の別の実施形態を示す合成工程図。

【図3】本発明の実施例1～実施例3の合成工程図。

【図4】本発明の実施例1～実施例3で作製されるグラフェンナノリボン前駆体を用いて製造されるグラフェンナノリボンの形態図。

【図5】グラフェンナノリボンの概略構成図。

【図6】図5のグラフェンナノリボンのエッジに様々な修飾を施した場合のバンドギャップエネルギーの値のグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明を実施したいいくつかのグラフェンナノリボン前駆体の製造方法について、図3を参照しつつ詳細に説明する。なお、以下の合成に用いた試薬および溶媒は、市販品

10

20

30

40

50

をそのまま使用するか、乾燥剤存在下で蒸留精製したものを使用した。NMRはJEOL社製JNM-ECA600を用いて測定し、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として使用した。精密質量測定には、ブルカー社製Autoflex II MALDI TOF MSもしくはJEOL社製JMS-700を用いた。

【実施例 1】

【0025】

実施例 1 は、図 3 の記号 2 4 で表されるグラフェンナノリボン前駆体を作製したものである。

【0026】

[化合物 2 1 の生成 = プロセス a]

50 ml 丸底フラスコに 4,5-ジフルオロフタル酸無水物 (5.0 g, 27.2 mmol) と 1,2-ジフルオロベンゼン (16.0 ml, 165 mmol) を加え、50 °C で 20 分間加熱した。室温に冷却後、塩化アルミニウム  $\text{AlCl}_3$  (7.9 g, 54 mmol) を 30 分かけて加え、室温で 4 時間撹拌した。次いで、これを 0 °C に冷却した後、1 M 塩酸溶液をゆっくり加えて反応を停止し、ジエチルエーテル抽出を 3 回行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレーターで溶媒を除去することで、目的化合物 2 1 (7.4 g, 24.9 mmol) を収率 91% で白色固体として得た。

NMR およびマススペクトルの結果を以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ , J = Hz) 7.96 (t, 9.0 Hz, 1H), 7.63 (t, 8.4 Hz, 1H), 7.41 (br, 1H), 7.23-7.19 (m, 2H)

HR-MS: calc. 298.0253, found 298.0250

【0027】

[化合物 2 2 (2,3,6,7-テトラフルオロアントラキノン) の生成 = プロセス b]

化合物 2 1 (7.4 g, 24.9 mmol) の硫酸 (39 ml) 溶液を、100 °C で 6 時間撹拌した。次に、室温に戻した後、氷を加えることで反応を停止した。生じた白色沈殿をろ過し、メタノールで洗浄することで目的化合物 2 2 (5.0 g, 17.9 mmol) を収率 72% で灰色固体として得た。

NMR およびマススペクトルの結果を以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ , J = Hz) 8.10 (t, 8.4 Hz, 4H)

HR-MS: calc. 280.0142, found 280.0152

【0028】

[化合物 2 3 の生成 = プロセス c]

マイクロウェーブ用反応容器に化合物 2 2 (100 mg, 0.36 mmol)、アントラキノン (76 mg, 0.37 mmol)、亜鉛 (0.90 g, 13.8 mmol)、および酢酸 (6.0 ml) を加え撹拌し、得られた懸濁液に対して濃塩酸 (3.0 ml) を滴下した。5 分間撹拌した後、マイクロウェーブを用いて 140 °C で 4 時間加熱した。室温まで冷却後、亜鉛 (0.90 g, 13.8 mmol)、酢酸 (1.0 ml)、濃塩酸 (3.0 ml) を加え 5 分間撹拌後、マイクロウェーブを用いて 140 °C で 4 時間加熱した。室温まで冷却後、水を加え、生じた白色沈殿をろ過することで回収した。得られた混合物をシリカカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) により精製して、目的化合物 2 3 (48 mg, 0.12 mmol) を収率 34% で薄い黄色の固体として得た。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ , J = Hz) 8.73 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.18 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.80 (dd, 18.6 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.50-7.48 (m, 2H), 7.23-7.20 (m, 2H), 6.98 (d, 8.4 Hz, 2H), 6.72 (dd, 20.4 Hz, 7.8 Hz, 2H)

HR-MS: calc. 426.1032, found 426.1022

【0029】

[化合物 2 4 = グラフェンナノリボン前駆体 2 4 の作製 = プロセス d]

窒素雰囲気下で化合物 2 3 (20 mg, 0.047 mmol) と NBS (N-Bromosuccinimide, 60 mg, 0.34 mmol) のクロロホルム (5 ml) / アセトニトリル (18 ml) 溶液を、窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流した。その後、NBS (100 mg, 0.56 mmol) を加え、さらに 48 時間加熱還流した。室温に冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止し、クロロホルム

10

20

30

40

50

抽出を3回行った。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた混合物をシリカカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン）により精製して、目的化合物 2 4（20 mg, 0.034 mmol）を収率73%で薄黄色の固体として得た。

NMRおよびマススペクトルの結果を以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ , J = Hz) 8.74 (d, 9.0 Hz, 2H), 8.40 (dd, 20.4 Hz, 7.8 Hz, 1H), 7.64-7.61 (m, 2H), 7.27-7.24 (m, 2H), 6.98 (d, 8.4 Hz, 2H), 6.75 (d, 19.2 Hz, 8.4 Hz, 2H)

HR-MS: calc. 583.9223, found 583.9233

#### 【実施例 2】

##### 【0030】

実施例 2 は、図 3 の記号 2 6 で表されるグラフェンナノリボン前駆体を作製したものである。

[化合物 2 5 の生成 = プロセス e]

マイクロウェーブ用反応容器に化合物 2 2（50 mg, 0.18 mmol）、亜鉛（0.30 g, 5.3 mmol）、および酢酸（1.5 ml）を加え攪拌し、得られた懸濁液に対して濃塩酸（1.0 ml）を滴下した。5分間攪拌した後、マイクロウェーブを用いて140 で4時間加熱した。室温まで冷却後、亜鉛（0.30 g, 5.3 mmol）、濃塩酸（1.0 ml）を加え5分間攪拌後、マイクロウェーブを用いて140 で4時間加熱した。室温まで冷却後、水を加え、生じた白色沈殿をろ過することで回収した。得られた混合物をシリカカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン）により精製して、目的化合物 2 5（40 mg, 0.08 mmol）を収率45%で白色固体として得た。

NMRおよびマススペクトルの結果を以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ , J = Hz) 8.56 (s, 2H), 7.84 (dd, 18.6 Hz, 8.4 Hz, 4H), 6.63 (dd, 19.2 Hz, 7.2 Hz, 4H)

HR-MS: calc. 498.0655, found 498.0666

##### 【0031】

[化合物 2 6 = グラフェンナノリボン前駆体 2 6 の作製 = プロセス f]

化合物 2 5（50 mg, 0.10 mmol）の酢酸（30 ml）溶液に臭素（0.1 ml）を滴下し、90 で4時間加熱した。室温まで冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止し、生じた白色沈殿をろ過により回収した。得られた混合物をシリカカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン）により精製し、白色の目的化合物 2 6（65 mg, 0.10 mmol）として定量的に得た。

NMRおよびマススペクトルの結果を以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ , J = Hz) 8.45 (dd, 19.2 Hz, 7.8 Hz, 4H), 6.66 (dd, 19.2 Hz, 7.8 Hz, 4H)

HR-MS: calc. 655.8847, found 655.8819

#### 【実施例 3】

##### 【0032】

実施例 3 は、図 3 の記号 2 8 で表されるグラフェンナノリボン前駆体を作製したものである。

[化合物 2 7 の生成 = プロセス g]

9-プロモアントラセン（925 mg, 3.6 mmol）とTMEDA（tetramethylethylenediamine、2.4 ml, 16.1 mmol）のTHF（tetrahydrofuran、120 ml）溶液を-50 に冷却後、1.6 M n-BuLiヘキサン溶液（2.4 ml）を窒素雰囲気下で滴下した。その後、-50 で4時間攪拌後、化合物 2 2（257 mg, 0.90 mmol）のTHF（40 ml）懸濁液を上記の混合溶液に加えた。3時間かけてゆっくりと室温まで昇温し、室温で10時間攪拌した。次に、エバポレーターで混合溶液を濃縮後、ヨウ化ナトリウム（810 mg, 5.4 mmol）、次亜リン酸ナトリウム水和物（834 mg, 7.9 mmol）、酢酸（100 ml）を加え2.5時間加熱還流した。室温に冷却後、エバポレーターを用いて濃縮し、クロロホルム/メタノールで再結晶化を行うことで、目的化合物 2 7（269 mg, 0.45 mmol）を収率50%で黄色結晶として得た。

NMRおよびマススペクトルの結果を以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ , J = Hz) 8.80 (s, 2H), 8.25 (d, 8.4 Hz, 4H), 7.58-7.56 (m, 4H), 7.39-7.37 (m, 4H), 7.24 (d, 9.0 Hz, 4H), 6.86 (d, 10.2 Hz, 4H)

HR-MS: calc. 602.1652, found 602.1647

【 0 0 3 3 】

[ 化合物 2 8 = グラフェンナノリボン前駆体 2 8 の作製 = プロセス h ]

300 ml 2 口丸底フラスコに、窒素雰囲気下で化合物 2 7 (10 mg, 0.017 mmol)、NBS (6.2 mg, 0.035 mmol)、クロロホルム (10 ml)、および、アセトニトリル (20 ml) を加え、10時間加熱還流した。その後、NBS (10 mg) を加え、さらに7時間加熱還流した。室温に冷却後、亜硫酸水素ナトリウムで反応を停止し、クロロホルムで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。得られた混合物をシリカカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/クロロホルム = 1/6) により精製して、白色の目的化合物 2 8 (5.4 mg, 0.0071 mmol) を収率43%で得た。

10

NMRおよびマススペクトルの結果を以下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ , J = Hz) 8.81 (d, 9.0 Hz, 4H), 7.72-7.69 (m, 4H), 7.42-7.40 (m, 4H), 7.24 (d, 9 Hz, 4H), 6.85 (t, 9.6 Hz, 4H)

HR-MS: calc. 757.9862, found 757.9861

【 0 0 3 4 】

以上のように、出発物質であるフタル酸無水物及びベンゼンに予めフッ素置換基を導入しておき、本発明に係る方法で合成を進めてゆくことにより、様々な形態のフッ素エッジ修飾を有するグラフェンナノリボン前駆体を作製することができる。これらの各種グラフェンナノリボン前駆体を組み合わせることにより、図 4 (a) ~ (d) に示すように、最終的に作製されるグラフェンナノリボンのエッジにおけるフッ素修飾を任意に制御することができ、様々なバンドギャップやPN極性などの物性を、自由に制御できることが期待される。

20

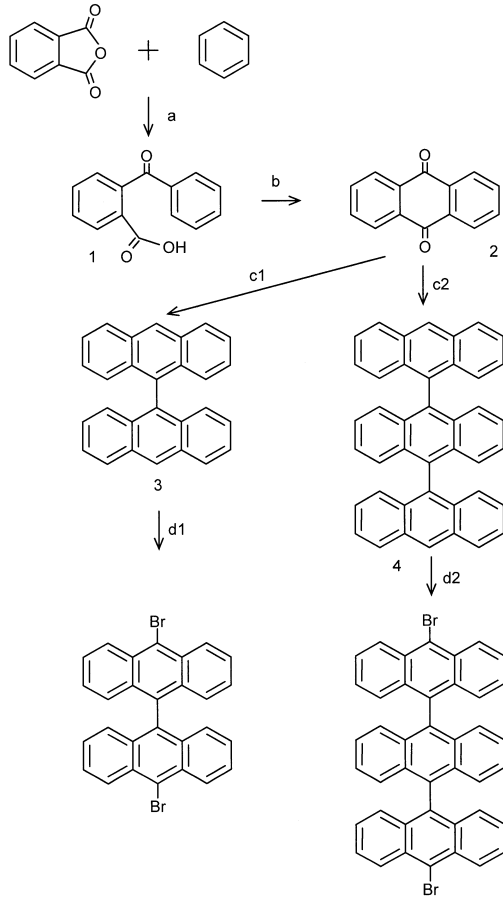
【 0 0 3 5 】

図 5 に示すように、エッジ部分を様々な置換基 ( ) で修飾した場合の、グラフェンナノリボンの半導体としてのバンドギャップエネルギーを計算した結果を図 6 に示す (非特許文献 5)。従来の水素 (-H) 基のバンドギャップエネルギーが1.5~2.0 eV程度であるのに対し、全エッジをフッ素で置換した場合のエネルギーは1~1.5 eVとなっており、半導体特性を変調できることを示唆している。

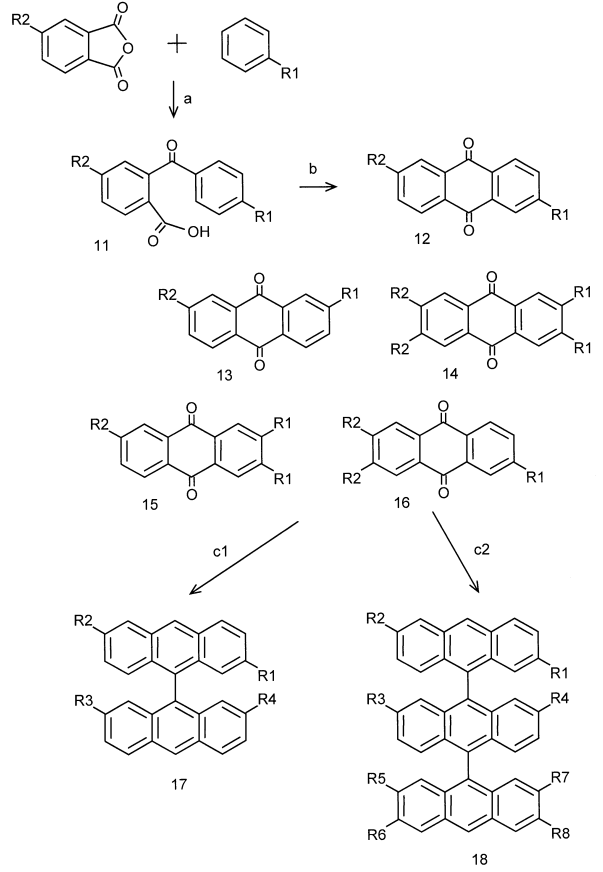
30



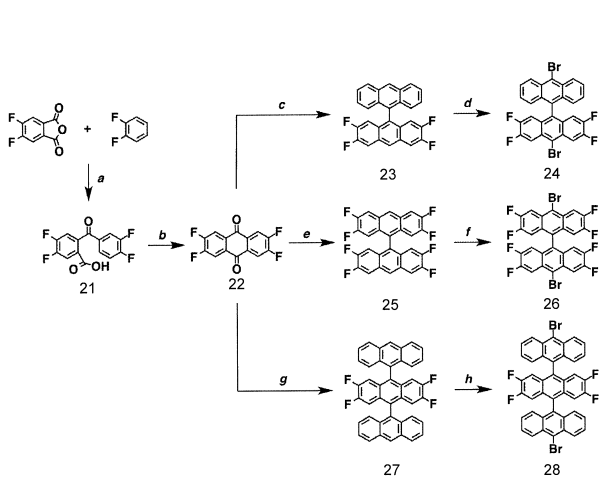
【 図 1 】



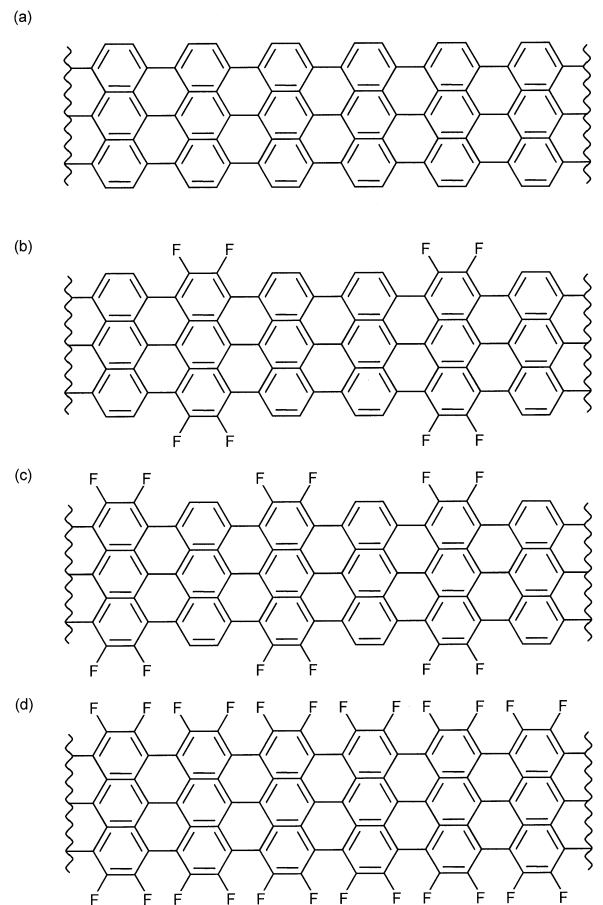
【 図 2 】



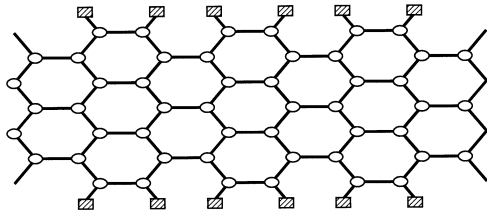
【 図 3 】



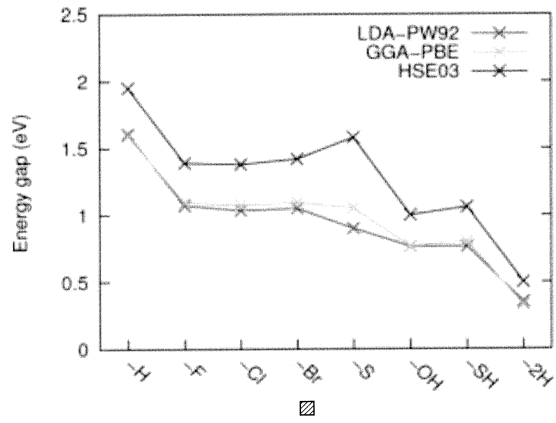
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2014-218386(JP,A)  
国際公開第2014/097032(WO,A1)  
Tetrahedron, 2002年, 58, 10345-10351  
Tetrahedron Letters, 1995年, 36(35), 6297-6300  
ORGANIC PREPARATIONS AND PROCEDURES INT., 1996年, 28(5), 609-612  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1998年, 71(11), 2715-2720  
ACS NANO, 2017年 5月19日, 11, 6204-6210  
Hiroko Yamada et al., A Proposal of New Strategy for Bottom-up Synthesis of Graphene Nanoribbons, 第48回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 講演要旨集, 2015年 2月21日, 5, 2S-5  
林 竜之介 他, ボトムアップ式グラフェンナノリボン作製を目指した前駆体分子の合成, 日本化学会講演予稿集, 日本, 2016年, 96th, 3 PC-236

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C  
C01B  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)