

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19118

研究課題名(和文) 基板上合成による超高次アセン及びその金属錯体の合成と電子構造の解明

研究課題名(英文) On-surface synthesis and investigation of electronic structure of higher acenes and their metal complexes

研究代表者

山田 容子 (Yamada, Hiroko)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：20372724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼン環が直線上に縮環したアセンは優れた有機半導体材料として高く注目されているが、ペンタセン(ベンゼン数 $N=5$)以上の高次アセンは酸化に対して不安定であること、有機溶媒に難溶であることから合成や誘導体化が困難である。そこでノナセン($N=9$)の光前駆体を合成し、超高真空下金基板上で光照射することでノナセン($N=9$)の合成に成功した。ヘプタセン($N=7$)やノナセンの電子構造を走査型プローブ顕微鏡(STM)やノンコンタクト原子間力顕微鏡(nc-AFM)で観測し、HOMO-LUMOのエネルギーギャップを理論値と比較することで、ヘキサセン以上のアセンは一重項開殻構造を有していることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1965年に予測された半導体の集積度に関する「ムーアの法則」が2017年に終焉を迎えたと宣言され、ポストシリコン材料としてナノカーボン材料への期待は高く、グラフェン・カーボンナノチューブ・グラフェンナノリボン(GNR)の合成開発が盛んである。しかし、長さ・幅の規定されたGNR、特にジグザグエッジナノリボン(ZGNR)は、導電性を持つと予測されるもののエッジがラジカル性を帯びるため不安定で、単離が困難である。アセンはGNRの部分構造であるとともにボトムアップ合成のユニットとしても注目されており、その電子構造の解明は学術的にも、応用の上からも重要な知見となる。

研究成果の概要(英文)：Acene is a compound with a structure of linearly-fused benzene rings. It has attracted much attention as organic semiconductor materials, but synthesis and derivatization of pentacene ($N=5$; N is a number of benzene rings) and longer is difficult because they are less soluble in organic solvents and are unstable for oxidation. We were successful to prepare bis- α -diketone precursor of nonacene. The precursor was vacuum-deposited on Au(111) surface and converted to nonacene by photoirradiation under ultra-high-vacuum. The electronic structure of nonacene and heptacene was investigated by STM and nc-AFM measurements. The comparison of experimentally obtained energy gap with computed values suggested nonacene and heptacene have singlet open-shell structure on Au(111).

研究分野：有機化学

キーワード：アセン ノナセン グラフェンナノリボン 走査型プローブ顕微鏡 原子間力顕微鏡 開殻構造

1. 研究開始当初の背景

1965年に予測されて以来50年間実現されてきた、半導体の集積度に関する「ムーアの法則」が2017年に終焉を迎えたと宣言され、ポストシリコンの新しい材料開発に大きな期待が集まっている。中でもナノカーボン材料への期待は高く、ボトムアップ・トップダウンのグラフェン・カーボンナノチューブ・グラフェンナノリボン(GNR)の合成開発が盛んである。しかし、長さ・幅の規定されたGNR、特にジグザグエッジナノリボン(ZGNR)は、導電性を持つと予測されるもののエッジがラジカル性を帯びるため不安定で、単離が困難である。ベンゼン環が直線上に縮環したアセンはZGNRの部分構造であり、長軸方向に伸ばした物質は最細のジグザグエッジグラフェンナノリボン(ZGNR)と位置付けることができる。アセン類は優れた有機半導体材料として高く注目されているが、ペンタセン(N=5)以上の高次アセンは酸化に対して不安定であること、有機溶媒に難溶であることから合成や誘導体化が困難である。

我々は『前駆体法』を利用して、新規化合物の合成や有機エレクトロニクスデバイスの溶液プロセスによる薄膜構造制御を展開してきた。『前駆体法』とは、光、熱などの外部刺激で脱離可能な置換基が導入された前駆体に、溶液・薄膜・固体・結晶状態で外部刺激を与えて構造変化させ、それに伴い結晶性・溶解度・電気伝導度・吸収・発光などの物理的性質を変化させる方法である。我々が2005年にペンタセンジケトン前駆体の定量的光反応によるペンタセン合成を報告した後(*Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212等)、NeckersやBettingerらのグループが同手法を応用して高次アセンであるヘキサセンからノナセン(N=6~9)のスペクトル検出に成功したことから(Bettinger et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010等)この前駆体法の有用性は自明である。我々はヘプタセンの前駆体を合成し、スイスRoman Fasel教授との共同研究により基板上でヘプタセンの一分子観測に成功し2017年8月に報告した(*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11658)。この過程で、金基板上でのジケトン前駆体からアセンへの変換反応は、光照射だけでなく、加熱・探針操作によってもできることを見出した。2017年8月には、超高真空中金属基板上での高次アセン観測が我々を含む複数のグループより立て続けに報告されたが、その電子構造に関する知見は必ずしも整合性が取れておらず、慎重な研究が必要であった。また、ジブロモ前駆体はAu(111)面から金原子を引き抜き、金原子をリンカーとしたヘプタセンオリゴマーを形成することを初めて見出し、上記論文で合わせて報告した。我々はこれらの研究を通じて基板上合成の特異性と可能性を見出し、新規高次アセン化合物の合成とその電子状態の解明に適用できると考えた。

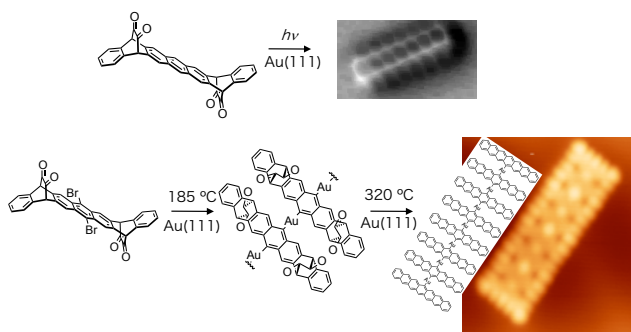


図1 (上) 基板上ヘプタセン合成と(下) 基板上ヘプタセン一金複合体合成 *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11658.

2. 研究の目的

本研究では、通常の溶液中での反応では合成が難しい高次アセンの基板上合成法を確立し、これまで理論的に予測されていた高次アセンの電子構造を実証することを目的とした。また我々が見出した金原子をリンカーとするアセンオリゴマーの電子構造からエッジの反応性を考察し、ZGNRの基礎物性やエッジの反応性に関する知見をエレクトロニクス・スピントロニクス材料へとフィードバックすることを目的とした。

3. 研究の方法

『前駆体法』を利用してノナセンなどの高次アセンの α -ジケトン前駆体の合成法を確立し、表面科学の専門家であるスイス R. Fasel 教授との共同研究により、ジケトン前駆体を超高真空中 Au(111)基板上で光照射することで、ノナセン等高次アセンへ変換する。走査型プローブ顕微鏡(STM)やノンコンタクト原子間力顕微鏡(nc-AFM)測定により電子状態を明らかにする。

また、ヘプタセンのジブロモ前駆体を Au(111)表面上で加熱すると、ヘプタセンが直接連結されたヘプタセンオリゴマーではなく、金原子をリンカーとするヘプタセン一金複合体が形成することを見出した。このアセンの電子構造と反応性を明らかにし、GNR 合成への緒とするとともに、新しいナノ構造体の創成に発展させる。

4. 研究成果

(1) ノナセンの電子構造解明

ノナセンの光前駆体の合成に成功した(図2a;論文1)。この前駆体を超高真空中、Au(111)基板上で470 nmの可視光を照射するとノナセンに変換された(図2b, c;スイスFasel教授らとの共同研究)。高解像度STMで観察したところ、ノナセンは、分子の95%が、ヘプタセンは60%がAu(111)面上でAu Adatomと相互作用していることが観察され(図2d)、ノナセンやヘプタセン

がラジカル性を帯びていることが示唆された。さらに、ヘプタセンとノナセンの微分コンダクタンスの測定により、HOMO と LUMO の値を実験的に見積もり計算値と比較したところヘキサセンより長いアセンは Au(111) 基板上では開殻一重項状態であることを実験的に証明した(図 2 e-g)。

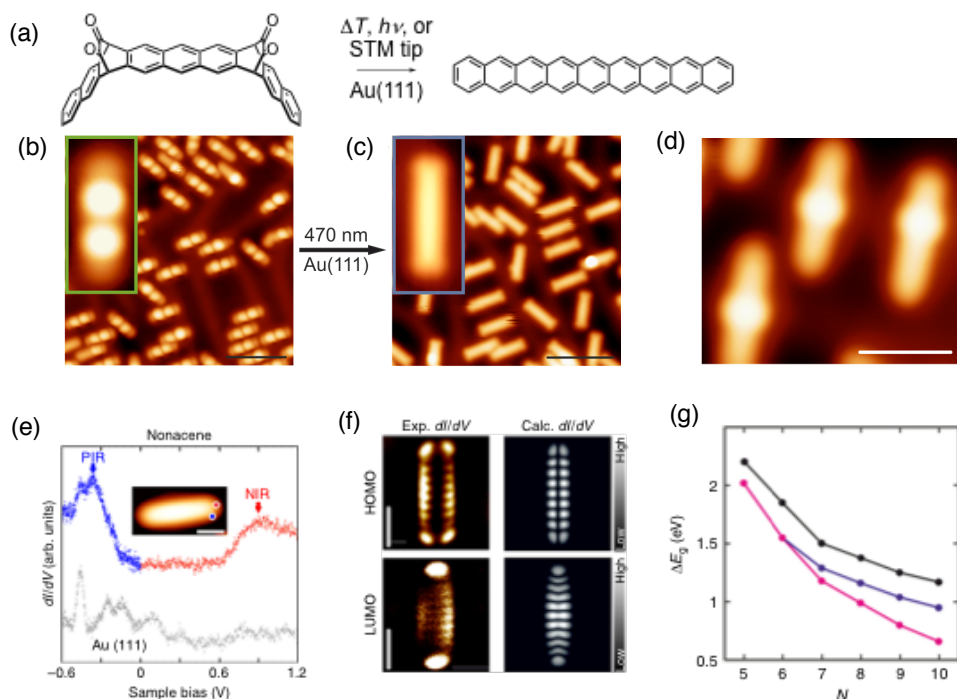


図 2 (a)前駆体からノナセンへの Au(111)基板上反応。(b)前駆体、(c)ノナセン、(d) Au adatom と相互作用しているノナセンの STM イメージ。ノナセンの(e)微分コンダクタンスと(f) 実験および計算で得られた気相中の HOMO と LUMO の DFT シミュレーション。(g)エネルギーギャップの実験値(黒)と開殻一重項状態(青)と閉殻構造(ピンク)の計算値。横軸 N はアセンのベンゼン環の数。Nature Commun. 2019,10, 861.

(2) ヘプタセンのジブロモ前駆体を用いたナノ構造体の合成

ヘプタセンジブロモ前駆体を基板上で加熱すると、ヘプタセンオリゴマーの代わりに、金との複合体ができる(図 1)が、ターフェニル体と共蒸着し、基板上で加熱することでその反応性を確認したところ、図 3 に示すようなナノ構造体を得られた(論文 2)。したがって、図 1 でヘプタセンオリゴマーが得られなかったのはペリ位の水素の立体障害によるものであり、前駆体の反応性は十分であることが明らかとなり、今後の基板上グラフェンナノリボンボトムアップ合成戦略における前駆体の構造に関して重要な知見が得られた。

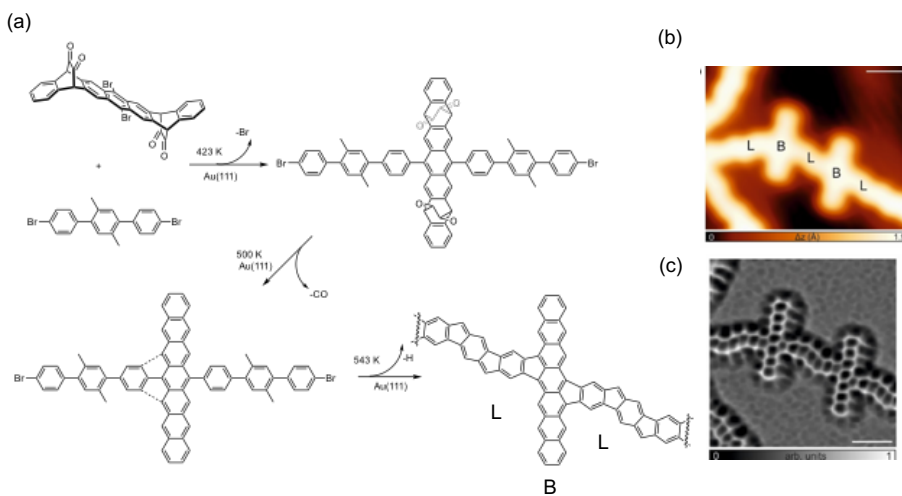


図 3 ヘプタセンジブロモ前駆体とターフェニルから基板上合成したナノ構造体の(a)合成スキーム、(b)高解像度 STM イメージ、(c) nc-AFM イメージ。ChemPhysChem 2019, 20, 2360.

- 1) José I. Urgel, Shantanu Mishra, Hironobu Hayashi, Jan Wilhelm, Carlo A. Pignedoli, Marco Di Giovannantonio, Masataka Yamashita, Nao Hieda, Pascal Ruffieux, Hiroko Yamada,* Roman Fasel* Nat. Commun. 2019, 10, 861/1-9.
- 2) José I. Urgel,* Marco Di Giovannantonio,* Guido Gandus, Qiang Chen, Hironobu Hayashi, Pascal Ruffieux, Silvio Decurtins, Akimitsu Narita, Daniele Passerone, Hiroko Yamada, Shi-Xia Liu, Klaus Müllen, Carlo A. Pignedoli, Roman Fasel* ChemPhysChem, 2019, 10, 2360-2366.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Jose I. Urgel, Marco Di Giovannantonio, Guido Gandus, Qiang Chen, Xunshan Liu, Hironobu Hayashi, Pascal Ruffieux, Silvio Decurtins, Akimitsu Narita, Daniele Passerone, Hiroko Yamada, Shi Xia Liu, Klaus Mullen, Carlo A. Pignedoli, Roman Fasel | 4. 巻 20 |
| 2. 論文標題 Overcoming Steric Hindrance in Aryl Aryl Homocoupling via On Surface Copolymerization | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ChemPhysChem | 6. 最初と最後の頁 2360 ~ 2366 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1002/cphc.201900283 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Urgel Jose I., Mishra Shantanu, Hayashi Hironobu, Wilhelm Jan, Pignedoli Carlo A., Di Giovannantonio Marco, Widmer Roland, Yamashita Masataka, Hieda Nao, Ruffieux Pascal, Yamada Hiroko, Fasel Roman | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 On-surface light-induced generation of higher acenes and elucidation of their open-shell character | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Nature Communications | 6. 最初と最後の頁 861/1 ~ 9 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-08650-y | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 林 宏暢、山田 容子 | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 「光変換型前駆体法」を利用した高次アセンおよび高次アセン複合体の作製 | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 光化学協会誌 | 6. 最初と最後の頁 114 ~ 117 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 林 宏暢、山田 容子 | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 高次アセンの合成とナノカーボン材料創成への展開 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 月間ファインケミカル | 6. 最初と最後の頁 32 ~ 38 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 林 宏暢、山田 容子 | 4. 巻 75 |
| 2. 論文標題 どこまで伸びる - ベンゼン環の連結競争 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 化学 | 6. 最初と最後の頁 68 ~ 69 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 11件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 On-surface light-induced generation of higher acenes |
| 3. 学会等名 ICMAT2019 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 On-surface light-induced synthesis of higher acenes from alpha-diketone-type precursors |
| 3. 学会等名 14th International Symposium on Functional pi-Electron Systems (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Large Acenes and Graphene Nanoribbons |
| 3. 学会等名 11h Conference in CEMES, France (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Large Acenes and Graphene Nanoribbons |
| 3. 学会等名 Conference in Strasbourg University (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Large Acenes and Graphene Nanoribbons |
| 3. 学会等名 Conference in Bordeaux University (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Large Acenes and Graphene Nanoribbons |
| 3. 学会等名 Conference in Renne University (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hironobu Hayashi |
| 2. 発表標題 On-surface synthesis of higher acenes by precursor approach |
| 3. 学会等名 Lecture in BUCH (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Large Acenes and Graphene Nanoribbons |
| 3. 学会等名 The 3rd Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 山田 容子 |
| 2. 発表標題 前駆体法による機能性材料開発 |
| 3. 学会等名 ハリス理化学研究所イブニングセミナー (招待講演) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 Visible-light-induced photodecarbonylation of α -diketone-type large acene precursors on Au(111) surface |
| 3. 学会等名 第55回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山田 容子 |
| 2. 発表標題 Development of π -Extended Aromatic Materials Using Precursor Approach |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Large Acenes and Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt |
| 3. 学会等名 The third international symposium on the synthesis and application of curved organic pi-molecules & materials(Curo-pi-3) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroko Yamada, Hironobu Hayashi |
| 2. 発表標題 Precursor Approach for On-Surface Synthesis |
| 3. 学会等名 International workshop On-Surface Synthesis (OSS18) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada |
| 2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Self-Assembled Graphene Nanoribbon from Partially Fluorinated Precursors |
| 3. 学会等名 International workshop On-Surface Synthesis (OSS18) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科
http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/publication.html

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-----------|--|---|----|
| 連携 研究者 | 林 宏暢 (Hayashi Hironobu) (00736936) | 奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教 (14603) | |