

令和元年5月29日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13977

研究課題名(和文) K4分子結晶化学の構築

研究課題名(英文) Crystal engineering for molecule-based K4 structure

研究代表者

阿波賀 邦夫 (Awaga, Kunio)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：10202772

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、グラフ理論によって「強等方性」という概念が提唱され、K4格子、ダイヤモンド格子、八ニカム格子の3種のみがこの性質をもつことが結論された。本研究では、立体共役分子を用いて分子性K4ならびに八ニカム格子をつくり、その物性開拓を行った。その結果、[TBA]3[(-)-NDI-]2は3次元K4構造に結晶化し、その中で局在した不対電子がハイパーカゴメ格子を形成することを見出した。極低温物性測定を通じて、スピン・リキッド基底状態を結論した。その他、Rb3[p-TT]結晶中で分子性2次元八ニカム格子を見出し、これがグラフェンと同様なバンド構造を有すること示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「強等方性」をもつK4格子、ダイヤモンド格子、八ニカム格子だが、その高い対称性によってDirac coneなどの特異なバンド構造をもつことが予言・実証されている。しかし、これらから超伝導などの機能物性を引き出すためにはバンドフィリング制御が不可欠だが、たとえばダイヤモンドなどの元素物質では、その制御量にはおのずと限界がある。本研究では、このような特異な構造を分子で作り上げる一つの方法論を確立することができた。今後、より自由なバンドフィリング制御に道を開く成果である。

研究成果の概要(英文)：Recently, graph theory proposed the strong isotropic property, which was realized only on the following three lattices, diamond, K4 and honeycomb. In the present project, we tried to synthesize molecule-based K4 and honeycomb lattices with polyhedral pi-conjugated molecules. It was found that [TBA]3[(-)-NDI-]2 crystallized into a K4 lattice, in which unpaired electrons formed a hyperkagome lattice. Low-temperature physical measurements revealed a spin-liquid ground state in it. We also found a molecule-based honeycomb lattice in Rb3[p-TT] with an exotic band structure, which was similar to that of graphene.

研究分野：物性化学

キーワード：K4構造 分子結晶 スピンリキッド

1. 研究開始当初の背景

炭素同素体として、グラファイト、ダイヤモンド、フラーレンやナノチューブなどの分子性ナノカーボンの存在は確立しているが、近年、グラフ理論が、 sp^2 炭素からなる炭素の新しい同素体として「 K_4 構造」と呼ばれるキラルな3次元構造を提案した。これは、結合する sp^2 炭素の2平面を $\theta=70^\circ$ ($\cos \theta=1/3$)ほどねじりながら3次元構造をつくるという型破りなもので、金属伝導やディラックコーンの存在がバンド計算から予測されている。このように興味深い物性が期待される K_4 構造ではあるが、金属オキサレート配位高分子錯体などの局在電子系では報告があるものの、 K_4 炭素そのものや、 π 電子のような非局在電子系での構造構築の例はない。我々は本研究の開始直前、2013年に合成の報告がなされたNDI- Δ というキラルな分子を電気化学的に還元したNDI- Δ ラジカルアニオン塩において、3方向に伸びる等方的な π - π 交換相互作用によって K_4 構造が形成されることを発見した。

2. 研究の目的

本研究では、NDI- Δ ラジカルアニオン塩において見出された K_4 結晶を手掛かりに、ラジカル分子でつくる K_4 結晶の合成法を確立することを第一の目的とした。さらに、NDI- Δ ラジカルアニオン塩において磁気測定、光学測定、極低温測定など進め、 K_4 構造というまったく新しい結晶構造に起因する特異な電子物性を引き出すことを目的とした。

K_4 格子、ダイヤモンド格子、ハニカム格子の3種のみが、幾何学において「強等方性」をもつと結論されている。研究期間の後半には、ダイヤモンド格子やハニカム格子をもつラジカル分子結晶の作製と物性開拓を目指した。

3. 研究の方法

カチオン種のサイズや形状を変えながら、(-)-NDI- Δ の K_4 結晶を作製し、化学組成や結晶構造に対する効果を調べる。得られた物質に対して、 K_4 構造の有無を結論したうえで、磁気特性や伝導度特性といった基礎的な電子物性を調べる。バンド計算の結果を物理的な性質を付き合わせることで、構造と物性の相関を理解する。このような分子性 K_4 格子やハニカム格子を得るため、3方向への分子間相互作用が期待されるトリプテセン骨格に着目し、その誘導体を合成する。ラジカル塩を合成して、その結晶構造解析や物性測定を進める。

4. 研究成果

さまざまな指示電解質を用いて(-)-NDI- Δ の電解結晶化を試みたところ、10種類程度の K_4 結晶が得られたが、その化学組成は、 $[TBA]_3[(-)NDI-\Delta]_2$ のように、常に3:2塩であった。これによって、(-)-NDI- Δ の価数は厳密に-1.5価であることが結論された。これを基に、不對電子に着目して(-)-NDI- Δ 塩の結晶構造を見直し、「不對電子がつくる格子」を改めて見直すと、三角形が頂点を共有しながら構成される3次元hyper Kagome格子に一致することを突き止めた(図1)。この格子は、現在、注目を集めているSpin frustration格子で、理想的なHeisenberg spin系である有機ラジカル結晶中で見出されたのはこれが初めてである。電気伝導度測定を行った結果、これらの塩は絶縁体であり、モット絶縁体であることが分かった。mK域の極低温までの物性測定を進めたところ、高温側ではワイス温度-15Kのキュリーワイス則に従う一方、極低温まで磁気的なオーダーは一切なく、熱容量の温度依存性からSpin liquid状態に特有の大き

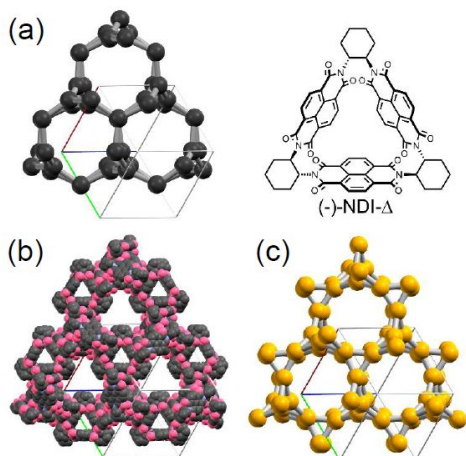


図1 (a) K_4 格子, (b) (-)-NDI- Δ がつくる分子性 K_4 構造, (c) 不對電子がつくるHyper Kagome格子

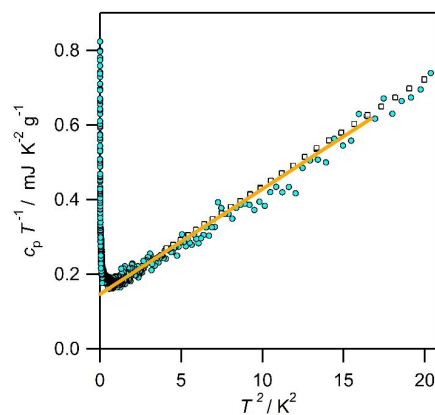


図2 $[TBA]_3[(-)NDI-\Delta]_2$ の熱容量の温度依存性。

な γ 項を見出し(図2)、Spin Liquid 状態の形成を結論した。

研究期間の後半には、 π 平面の法線ベクトルが3方向を向いた *p*-トリプチセンベンゾキノン (*p*-TT) に着目し、このラジカルアニオン塩の結晶化を行った。*p*-TTを種々の還元剤および電解質を用いて化学的、電気化学的に還元することにより、ラジカルアニオン塩の結晶化を試みたところ、アルカリ金属をカウンターカチオンとした条件において金属光沢をもつ赤色固体が得られた。Li塩およびRb塩について単結晶構造解析を行った。いずれの結晶構造においてもTTとの3 : 1塩であり、TTの結合長からTTのトリラジカルトリアニオン種が生成していることが分かった。

Rb₃(*p*-TT)結晶 (hexagonal P6/m) では、ラジカル間の強い分子間相互作用および特徴的な分子構造を反映して、*p*-TTはハニカム状の二次元構造を形成しており、この層間にカチオン層を挟んだ層状構造を形成していた(図3)。この構造をもとにバンド計算を行ったところ、グラフェンと同様なDirac Coneが存在し、グラフェンのような等電子構造を分子でつくるという当初の目的が達成された。

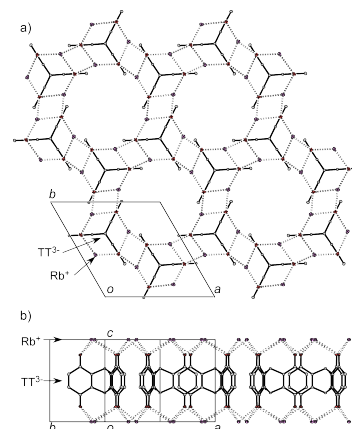


図3 Rb₃TTの結晶構造。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

A. Mizuno, Y. Shuku, K. Awaga, Bull. Chem. Soc. Japan, in press.

Y. Shuku, A. Mizuno, R. Ushiroguchi, C. S. Hyun, Y. J. Ryu, B-K. An, J. E. Kwon, S. Y. Park, M. Tsuchiizu, K. Awaga, An exotic band structure of a supramolecular honeycomb lattice formed by a pancake π - π interaction between triradical trianions of triptycene tribenzoquinone, 査読有, *Chem. Commun.*, **54**, 3815 (2018), (DOI: 10.1039/C8CC00753E)

A. Mizuno, Y. Shuku, M.M. Matsushita, M. Tsuchiizu, Y. Hara, N. Wada, Y. Shimizu, K. Awaga, 3D Spin-Liquid State in an Organic Hyperkagome Lattice of Mott Dimers, 査読有, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 057201 (2017), (DOI:10.1103/PhysRevLett.119.057201)

〔学会発表〕(計6件)

K. Awaga, Multi-dimensional magnetic systems formed by polyhedral π -conjugated radicals, ICC2018, Sendai, Japan, July 30 - Aug. 4, 2018

K. Awaga, Spin Liquid States in Spin-Frustrated Systems of Organic Radicals, ICM2018, San Francisco, USA, July 16-20, 2018

K. Awaga, C. Nanjo and K. Eguchi, Template Effects on Porphyrazine Thin Films toward Application to Organic Electronics, ICPP-10, Munich, Germany, July 3-5, 2018

K. Awaga, Energy and Information Conversion Assisted by Electric Double Layers at Liquid-Solid Nano-Interfaces, 231st ECS Meeting, New Orleans, USA, May 28-June 1, 2017

K. Awaga, Redox-Active Molecule-Based Frameworks for Energy Storage- Rechargeable Li Batteries of Molecular Clusters, MOFs and COFs, The 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov.27-Dec.2, 2016

K. Awaga, K4 Structure Formed by a Triangular π Radical Anion, ICMM2016, Sendai, Japan, Sept.4-8, 2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

名称：炭素材料の製造方法、電極の製造方法電極、及び電気化学デバイス

発明者：阿波賀邦夫, 張中岳, Yang Wu, Dongwan Yan

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2019-035188

出願年：2019年

国内外の別：国内

名称：ハイブリッド材料の製造方法、ハイブリッド材料、電極の製造方法、電極、及び電気化学デバイス

発明者：阿波賀邦夫，張中岳，Yang Wu

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2018-166553

出願年：2018 年

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等：<http://advmat.chem.nagoya-u.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。