

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年 5月23日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14064

研究課題名(和文) 二次元ハニカム状炭素物質の合成とその機能性の探索

研究課題名(英文) Preparation and properties of 2D honeycomb carbon materials

研究代表者

久保 孝史 (KUBO, Takashi)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：60324745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プロペラ状の芳香族炭化水素分子を周期構造単位とした、ハニカム二次元炭素物質の合成とその機能性の探索を研究目的とした。まず、構造単位となるトリナフトプロペランのヘキサプロモ誘導体(1)の合成収率向上の検討を行ったところ、これまでの20%から40%まで収率を向上させることに成功した。続いて、1の重合反応を金属基板上で行ったところ、1が基板上に立ったような形で吸着されることがわかり、さらにそのまま重合反応が進行し、一次元鎖を与えることも明らかとなった。そのほか、1の拡張化にも成功し、プロペラのブレード間での電子の移動速度の決定や、水素原子の原子間力顕微鏡による直接観測も行った。

研究成果の概要(英文)：In this study we prepared a hexabromo derivative (1) of a propeller-shaped polycyclic aromatic hydrocarbon as a component of honeycomb two-dimensional carbon materials, and also attempted to prepare honeycomb carbon materials on metal surfaces. Firstly, we succeeded in the improvement of synthetic yield of the hexabromo derivative from 20% to 40%. Subsequently, when the polymerization reaction of 1 was carried out on a metal substrate, it was found that 1 was adsorbed in a form as if standing on the substrate, furthermore, it was found that the polymerization reaction proceeded further, giving a one-dimensional chain. In addition, we succeeded in expansion of 1, and also determined the rate of electron hopping between the blades of the propeller-shaped molecule and directly observed hydrogen atoms by atomic force microscopy measurements.

研究分野：構造有機化学

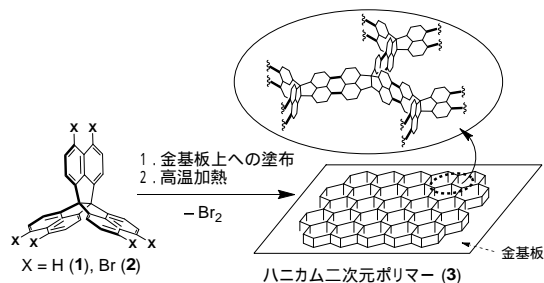
キーワード：トリナフトプロペラン ハニカム二次元炭素物質 一次元鎖 原子間力顕微鏡 電子移動反応

### 1. 研究開始当初の背景

二次元電子系は、巨大な電子移動度や量子ホール効果等の三次元電子系には見られない特徴的な電子物性を発現することから、エレクトロニクスの分野で盛んに研究が行われてきた。中でもグラフェンや MoS<sub>2</sub> に代表される八ニカム二次元電子系は、その特殊な対称性由来した特異な電子物性が発現することから、近年特に注目を集めている。しかし八ニカム二次元電子系は物質面で限られた存在であり、かつほとんどが無機化合物である。したがって求められる機能に応じて物性を制御するのが難しく、新規二次元材料の創出が求められていた。この問題を解決するため、申請者は分子の集積化によって八ニカム二次元構造を構築することを考え、プロペラ型芳香族化合物を集積化することで分子性結晶による二次元八ニカム格子を構築可能であることを明らかにした (Kubo et al. *Chem. Comm.* 2015, 3801)。しかし、電子物性が分子間の軌道の重なり依存性によって電子の移動が不十分であり、二次元系特有の性質を引き出すまでには至らなかった。

### 2. 研究の目的

申請者は従来の研究で、上記プロペラ型芳香族化合物の基本骨格となるトリナフトプロペラン(1)を収率良くヘキサプロモ化する合成法を見出した。一方、金基板上で芳香族プロモ誘導体を加熱すると脱プロモ化と同時に二量化が起きる反応が最近開発され (Fasel et al. *Nature* 2010, 466, 470)、様々なタイプのグラフェンナノリボンが化学合成できるようになってきている。これらの知見を参考に、申請者は1のヘキサプロモ体(2)を金基板上に塗布した後に高温加熱し、1を構造単位とする八ニカム二次元ポリマー(3)の合成に挑むことにする。さらには、3をテンプレートとして、カーボンナノチューブの合成によく用いられる化学気相成長法(CVD法)を用いて、八ニカム状のメソポーラス柱状炭素の合成にも挑戦する。これらの二次元炭素物質の機能性も解明する。



### 3. 研究の方法

本研究では、以下の三つの段階的な研究計画を立てた。

#### (1) 基板上での八ニカム二次元ポリマーの合成

二次元ポリマーの作成においては、Fasel らのグラフェンナノリボンの合成法 (Fasel et

al. *Nature* 2010, 466, 470) を参考に、金基板上に化合物 2 を塗布し、高温で加熱することにより重合反応を進行させることとした。

#### (2) 八ニカム状のメソポーラス柱状炭素の合成

作成した二次元ポリマーをテンプレートとして、カーボンナノチューブの合成に用いられる化学気相成長法(CVD法)を適用し、メソポーラス柱状炭素の合成に挑むことにした。Itami らの開発したカーボンナノリングをカーボンナノチューブに成長させる方法 (Itami et al. *Nature Chem.* 2013, 5, 572) を参考に、二次元ポリマーをサファイヤ基板に転写したあと、炭素源となるエタノールガスを導入し、真空下 500 で 15 分間加熱する計画を立てた。

#### (3) 合成した二次元ポリマーとメソポーラス柱状炭素の物性の評価と機能性の探索

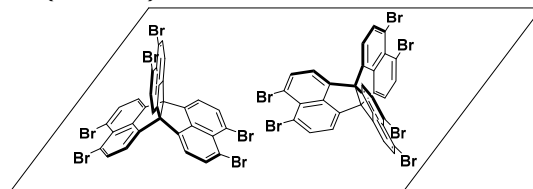
合成した構造体の構造確認と電子物性の評価については、現在共同研究を行っているバーゼル大学の川井茂樹博士の協力を得て実施することにした。AFM を用いて二次元ポリマーの状態観察を高精度で行い、さらに STM や STS 装置を用いて基板上的物質の電子状態を観察することにした。機能性の探索については、二次電池あるいは軽量性と堅牢性に優れた炭素材料としての使い方を探ることにした。

### 4. 研究成果

#### (1) ヘキサプロモ体 2 の収率向上

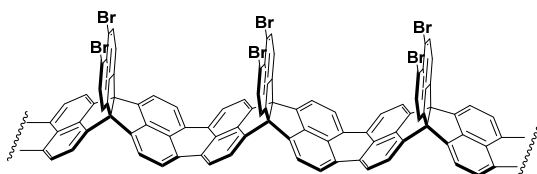
八ニカム二次元ポリマーの構造単位となる 2 の合成については、以前、当研究室で開発した反応に基づいて行っていたが、収率が 20% にとどまるという問題があった。今回、溶媒や反応時間などの反応条件を最適化することで、収率を 40% まで向上させることができた。また、プロモ以外のハロゲン置換基として、クロロ基やヨウ素基の導入を行う反応開発にも成功した。

(2) ヘキサプロモ体 2 の基板上での重合反応  
金属基板上に 2 を真空蒸着したところ、二種類の配向で 2 が基板上で並ぶことが明らかとなった。下図のように、四つのプロモ基が基板に接する形で分子が立ったようになる場合(下図左)と、ナフタレン環のプロトンが基板に接する形で分子が寝たようになる場合(下図右)の二種類である。



重合反応を基板上で進行させるために加熱したところ、寝た様に吸着した分子は消失

し、立った様に吸着した分子が重合した一次元鎖が得られることが分かった。ジプロモナフタレン部位が、プロモ基の脱離に伴い二量化し、その結果、ペリレン骨格が出現することを考えると、分子が大きくたわみながら重合反応が進行するという驚くべき結果が得られたことになる。これまで基板上での芳香族化合物の重合反応は、平面化合物が得られることがほとんどであったが、それらとは一線を画する結果である。

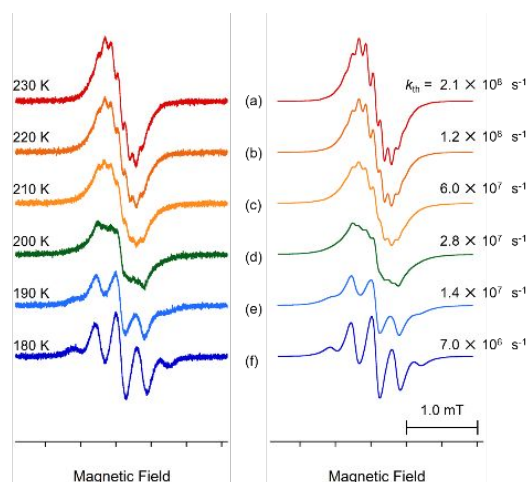
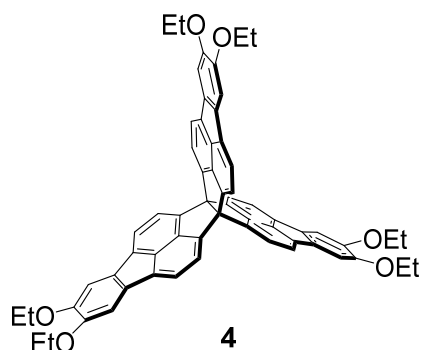


この結果を非常に重要なものと捉え、現在、その構造の詳細な確認と電子構造の解明を行っている。ハニカム二次元ポリマーの検討はその一次元鎖の検討を終えた後で実施する予定である。

### (3) トリナフトプロペラン1の 拡張化とその電子構造の解明

一次元鎖やハニカム二次元ポリマーにおいて、プロペランのブレード間の電子的相互作用に関する知見は、これらの材料を電子材料に用いるにあたり、重要なものとなってくる。そこで、1の 拡張化を行い、一電子酸化することで不対電子を導入し、その不対電子の移動速度を調べることで、ブレード間の相互作用を見積もることとした。

拡張トリナフトプロペラン(4)を五塩化アンチモンで一電子酸化したところ、ラジカルカチオン種(4<sup>+</sup>)が得られた。ESR スペクトル測定を行ったところ、鋭いシグナルが得られたが、興味深いことに測定温度によって、ピークの形が異なることが分かった。電子移動速度を考慮に入れたシミュレーションを行ったところ、測定温度範囲内(230 K - 180 K)において、電子移動速度が  $2.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  から  $7.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  と変化することが分かった。ピークの分裂パターンと合わせて解析を行ったところ、基本的に不対電子は1つのブレードに局在化しているが、熱活性化型のブレード間ホッピングを起こす、という解釈に至ることができた。(発表論文)



### (4) トリナフトプロペラン1を用いた水素原子の直接観察

化合物2が金属基板上で立つことが明らかになったことから、その合成前駆体である1についても、基板上での配向を調べてみた。その結果、1も分子が基板に対して立ったような形になることが明らかになった。その配向においては、分子のプロトンが基板に対して垂直に飛び出たような形となり、AFMを用いた水素原子の直接観測に理想的な状況が実現される。そこで、実際に測定を行ったところ、非常に明瞭な水素原子の像を得ることができた。(発表論文)

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Shigeki Kawai, Tomohiko Nishiuchi, Takuya Kodama, Peter Spijker, Remy Pawlak, Tobias Meier, John Tracey, Takashi Kubo, Ernst Meyer, Adam S. Foster, Direct quantitative measurement of the C=O...H-C bond by atomic force microscopy, *Science Advances* **2017**, *3*, e1603258, DOI:10.1126/sciadv.1603258

(査読あり)

Takuya Kodama, Yasukazu Hirao, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo, Elucidation of Intramolecular Through Space Electronic Communication in Propeller Shaped Molecule, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1006-1009, DOI: 10.1002/cplu.201700045

(査読あり)

[学会発表](計6件)

Takashi Kubo, Spin distribution of multi-phenalenyl radicals, *International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (ISRIUM)*, 2017.6.18-22, Sorrento, Italy.

Takuya Kodama, Takashi Kubo, Spin-spin interaction of multi-phenalenyl radicals, *8<sup>th</sup> Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-8)*, 2017.7.18-22, Brisbane, Australia.

Takashi Kubo, Spin distribution of multi-phenalenyl radicals, *17<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, 2017.7.23-28, New York, USA.

Takuya Kodama, Yasukazu Hirao, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo, Elucidation of the Through-Space Spin Delocalization Mode of Phenalenyl-Fused [3.3.3]Propellane, *日本化学会 第 97 春季年会*, 2017.3.16-19, 慶応義塾大学

Takuya Kodama, Yasukazu Hirao, Tomohiko, Nishiuchi, Takashi Kubo, Synthesis and Properties of Phenalenyl Based Propellar Shaped Hydrocarbon Radical, *The 15<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016)*, 2016.9.4-8, 仙台国際センター

Takuya Kodama, Yasukazu Hirao, Tomohiko, Nishiuchi, Takashi Kubo, Synthesis and Properties of Through-Space Conjugated Phenalenyl Radical, *Workshop on New -Electronic Systems: Theory and Experiments*, 2016.4.25, 大阪大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久保 孝史 (KUBO, Takashi)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：6 0 3 2 4 7 4 5