

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15520

研究課題名(和文) 三対称性立体 共役系を用いた炭素同素体構造の科学

研究課題名(英文) Science of carbon allotrope structures with 3-fold symmetric polyhedral pi conjugated molecules

研究代表者

珠玖 良昭 (Yoshiaki, Shuku)

名古屋大学・教養教育院・講師

研究者番号：90816216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンのようなsp²炭素が作る炭素同素体構造の示す特徴的な物理を、構造制御や価数制御に利点を有する分子を用いて構築することで、さらに発展させることを目的として、分子により炭素同素体構造を構築する方法論の開拓と、得られた構造の発現する物性の探索を行った。3回対称性を有する種々のトリプチセン誘導体を用いることで、2次元的な相互作用を有する結晶を得ており、系統的な理論計算によってこのような分子群が作る対称性の高い結晶構造のバンド構造にはグラフェンの示すディラックコーンに加えフラットバンドという特徴的なバンド分散が必然的に含まれることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

立体 共役系に着目し、実験的に幾何学的な結晶構造の構築法の開拓を、理論計算からその構造に基づく特徴的な電子構造の理解を進めた本研究の成果は、物性研究や材料科学において分子の形に基づく結晶配列や多段階の酸化還元能に基づくバンドフィリング制御という研究指針を示したもので、近年注目を集める炭素同素体構造の物性開拓に資する結果と考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop the unique physics of sp² carbon allotropes like graphene by using molecules as building blocks. We have obtained highly symmetric 2D network structures of 3-fold symmetric triptycene derivatives. Systematic band calculations on these crystal structures revealed that the doubly degenerated molecular orbitals of symmetric triptycene derivatives can provide the flat band in addition to the Dirac cone.

研究分野：物性化学

キーワード：分子性ハニカム構造 バンド構造

1. 研究開始当初の背景

電気伝導性や磁性、光学特性といった固体物性の発現において、原子や分子など構成要素の性質に加えて、それらが固体中でどのように並んでいるかということが非常に重要であり、高い対称性に基づく特異な電子物性を示すものも知られている。例えば、炭素の同素体であるグラフェンは sp^2 炭素が平面ハニカム格子状に並び、その電子バンド構造にはディラックコーンと呼ばれる特異な構造を有することは広く知られている。同じ炭素の同素体であるダイヤモンドは sp^3 炭素が対称性の高い三次元構造を形成しており絶縁体であることが知られているが、そのバンド構造の価電子帯にはディラックノーダルラインと呼ばれる構造が存在し、非現実的なドーピング量ではあるが、ドーピングが可能であればグラフェンのディラック電子の物理と同様もしくはそれ以上の物性の発現が期待される。また、理論研究から sp^2 炭素でも、結合の二面角をおよそ 70° ねじることにより、**Gyroid** 構造と呼ばれる三次元的かつ高対称性な結晶構造の実現が可能で、**K₄** 炭素と名付けられたこの炭素同素体は金属伝導性とディラックコーンの存在が予測されている。このように、炭素の同素体は高い対称性と特徴的なバンド構造を有しており、非常に興味深い物質群であるにもかかわらず、構造制御やキャリアドーピングの難しさから研究対象が限られてしまっていた。

このような研究のなかで、近年分子を用いてグラフェンなどの炭素同素体構造の模倣を行う研究が行われてきたが、グラフェンや **K₄** 炭素のハニカムおよび **Gyroid** 構造は sp^2 炭素の三回対称性によって特徴づけられていることから、三回対称性を有する分子が炭素同素体構造を構築するためのビルディングブロックとして有用であると考えられている。我々は、このような三回対称性を有する分子の中でも、特にトリプチセン誘導体や **NDI- Δ** といった、剛直な三回対称性を持ち、 π 共役平面が一方向だけではなく多方向に向いた化合物群(立体 π 共役系分子)に着目した。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンや **K₄** 炭素といった sp^2 炭素が作る炭素同素体構造の物理を展開し発展させることを目的として、構造制御や価数制御に利点を有する分子を用いて炭素同素体構造を構築する方法論の開拓と、得られた構造の発現する物性の探索を行う。

3. 研究の方法

分子修飾により電子授受能を付与した立体 π 共役系は以下の特徴を有すると考えられる。

π 平面が分子間相互作用の方向と同じであるため、モデルとしている構造の相互作用以外の相互作用(ハニカム構造における面間相互作用)が小さい。

多電子の酸化もしくは還元が多段階に行える分子を用いることで、結晶へのヘビーなホールおよび電子ドーピングが段階的に可能。

分子に三回対称性を持たせることで容易かつ確実に sp^2 炭素の構造を構築でき、さらに分子修飾により結晶構造や電子構造等の細やかな制御が可能。

立体 π 共役を用いることで得られるこれらの利点は、構造制御、価数制御に加え相互作用の制御も兼ねており、これらを活かして、以下の実験・理論両面の手法を用いて立体 π 共役系炭素同素体構造の物性研究を進めた。

(1) 三回対称性を有する立体 π 共役分子として、電子供与性骨格を有し、分子サイズの異なる新規トリプチセン誘導体の合成を行い、電気化学特性など基礎的な物性測定を行った。また、それらの中性種および様々な条件下で作成した酸化還元種の結晶の単結晶構造解析を行った。

(2) 分子を用いて炭素同素体構造の等構造を構築する方法論の確立という目的を達成するため、分子軌道計算の結果や既報分子の情報をもとにして構造制御および価数制御に適切な分子設計による物質開拓を行った。また、実験によって得られた結晶構造のバンド計算を系統的に行うことで、立体 π 共役系の作る結晶構造がつくるバンド構造の理解を深め、特異な物性の発現を目指した。

4. 研究成果

実験・理論の両面から研究を進め、下記の成果の一部をまとめて国際会議 **Pacificchem2021** において発表を行った。

(1) トリプチセン骨格を有し、電子授受能の期待ができる種々の π 共役化合物を分子軌道計算の結果を基に設計し、それらの合成を行った。先述の **p-TT** のように π 共役系の小さなトリプチ

セン誘導体においては、電子授受能は有する者の結晶内の空孔の小ささからキャリアドーピングに伴うカウンターイオンの脱挿入が困難であったため、特に π 共役系を拡張した電子ドナー性およびアクセプター性トリプチセン誘導体の合成を進めた。得られた分子の中性体の結晶作成に加え、電気化学測定から電子授受能を有することが確かめられた分子については、酸化還元種の塩の結晶作成も進め、種々のラジカル塩を得ている。その中から、広い π 共役系としてメトキシ基を導入したトリフェニレン骨格を有するドナー性トリプチセン誘導体のラジカルカチオン種が、結晶構造解析の結果より分子が八ニカム構造を形成することを見出した。結晶内の空孔の直径は **15** と **p-TT** の **7** から拡張することにも成功した。しかし、結晶が風解性を有することからこの結晶を用いたバンドフィリング制御には至らなかった。

また、配位能を有するトリプチセン誘導体と遷移金属錯体の合成も行い八ニカム様の結晶構造を得ることにも成功した。結晶内では、トリプチセン配位子の形を活かして分子と遷移金属イオンが幾何学的に整列しており、八ニカム様結晶構造形成に伴い遷移金属イオン周りの配位子が特異な配位環境を実現していることがわかった。

(2) 先行研究や(1)で得られた結晶構造を基に、強束縛近似モデルによる電子バンド構造の系統的な解析を行った。先行研究で得られている **p-TT** や **NDI- Δ** の結晶構造から得られた電子バンド構造にはディラックコーンに加えてフラットバンドと呼ばれる全く分散のない構造が見出されていたが、本研究で得られたトリプチセン誘導体の作る結晶構造においても、同様にディラックコーンやフラットバンドといった特徴的なバンド分散が計算によって得られている。このようなフラットバンド中の電子は、有効質量が **0** のディラック電子とは対照的に有効質量が無限大となり、強磁性や超電導と強く関わっているとして注目を集めている。フラットバンドは炭素原子を構成要素とするグラフェンや **K4** 炭素のバンド構造には現れない構造であるが、分子性炭素同素体構造においては分子の三回対称性から現れる縮退した分子軌道に由来して発現することが分かっており、三回対称性立体 π 共役系を用いることで、結晶構造に由来したディラックコーンだけでなく分子の縮退軌道に由来したフラットバンドを必然的に生み出すことができることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mizuno Asato, Shuku Yoshiaki, Suizu Rie, Tsuchiizu Masahisa, Awaga Kunio	4. 巻 23
2. 論文標題 3D supramolecular chiral crystal structures of radical anion salts of (?) -NDI- and possible magnetic phase diagrams	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5053 ~ 5059
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ce00628b	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 Richardson Jonathan G., Mizuno Asato, Shuku Yoshiaki, Awaga Kunio, Robertson Neil, Morrison Carole A., Warren Mark R., Allan David R., Moggach Stephen A.	4. 巻 23
2. 論文標題 Evaluating the high-pressure structural response and crystal lattice interactions of the magnetically-bistable organic radical TTTA	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 4444 ~ 4450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ce00577d	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 Ushiroguchi Ryo, Shuku Yoshiaki, Suizu Rie, Awaga Kunio	4. 巻 20
2. 論文標題 Variable Host-Guest Charge-Transfer Interactions in 1D Channels Formed in a Molecule-Based Honeycomb Lattice of Phenazine Analogue of Triptycene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7593 ~ 7597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c01176	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 Pilia Luca, Shuku Yoshiaki, Dalgleish Simon, Hofmann Detlef W.M., Melis Nicola, Awaga Kunio, Robertson Neil	4. 巻 918
2. 論文標題 Effect of fluorination on the crystal and electronic structure of organometallic cyclopentadienyl-phenylenediamino-cobalt complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 121277 ~ 121277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2020.121277	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4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yoshiaki Shuku
2. 発表標題 Honeycomb crystal structures formed by redox active benzoquinone fused triptycene derivatives
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉行琢磨、珠玖良昭、阿波賀邦夫
2. 発表標題 チアントレン骨格を有するトリプチセン誘導体のカチオンラジカル塩の結晶構造および物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshiaki Shuku, Kunio Awaga
2. 発表標題 Honeycomb Crystal Structures Formed by Redox Active Triptycene Derivatives
3. 学会等名 The 9th International conference on Organic Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiaki Shuku, Asato Mizuno, Kunio Awaga
2. 発表標題 Molecular Spin Gyroids Formed with Polyhedral pi Conjugated Molecules
3. 学会等名 日本化学会春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------