

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655128

研究課題名（和文） 三回対称を有するプロペラ分子の合成と集積状態の電子構造解明

研究課題名（英文） Synthesis of propeller molecules with 3-fold symmetry and elucidation of their electronic structures in the solid state

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：60324745

研究成果の概要（和文）：分子を結晶中あるいは基盤上でハチの巣状に並べることができれば、グラフェンと等電子構造を有する固体を生み出すことが可能となる。そこで「三回対称性」を有するプロペラ状芳香族分子を合成し、再結晶を行ったところ、実際に固体中でハチの巣構造を形成することが明らかとなった。このプロペラ分子を F₄-TCNQ と混合したところ電荷移動錯体が得られ、X線構造解析の結果、この電荷移動錯体もハチの巣構造を有していることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Honeycomb arrangement of molecules in a crystal or on a substrate would lead to the same electronic structure as graphene. We focused on π -conjugated molecules having three-fold symmetry and actually prepared them, and investigated their structure and physical properties. X-ray crystallographic analysis demonstrated that the compound with fluoranthene moieties gave a honeycomb structure in the crystal. We also prepared a CT complex of the compound with F₄-TCNQ and X-ray crystallographic analysis revealed that the CT complex also adapts a honeycomb structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能、グラフェン、ディラックフェルミオン、三回対称

1. 研究開始当初の背景

2004年に Geim および Novoselov らがグラフェンの容易な単離法を報告して以来、グラフェンは物理・化学の両分野において非常に注目を集めている。グラフェンは、sp²炭素六員環のみで構成される二次元構造体であるが、その物性的特徴として、ゼロギャップ電気伝導と zigzag 端のみに現れる磁気モーメントの2点を挙げることができる。これらの特徴により、グラフェンはエレクトロニクスやスピントロニクスの新規材料として期待されており、シリコンに置き換わる物質として注目されている。しかし、グラフェンは、

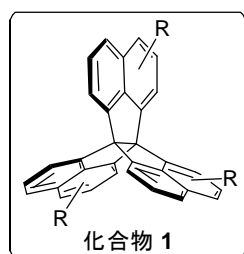
その二次元シート上に付着する不純物の影響を受けやすい、シートの形（エッジの形）を制御しにくい、などの欠点があり、それらの克服、あるいはグラフェンと同様の電子的特徴を有する物質の開発が求められている。

グラフェンがゼロギャップ電気伝導性を示すのは、ハチの巣状に並ぶ π 電子が作り出す、特殊なバンド構造に由来する。もし仮に不對電子を有する分子をハチの巣状に並べることができれば、分子を用いてグラフェンの特殊なバンド構造を再現できることになり、グラフェンの持つ電子的特徴を分子集積化によって生み出すことが可能となる。本来

ラジカル種は不安定な物質であるが、我々がこれまで研究してきた芳香族炭化水素ラジカルに関する知見を活かし、化合物合成から物性評価まで、一連の研究を短期間で実施する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、結晶中あるいは基盤上でハチの巣状に並ぶことが期待できる芳香族化合物を新たに開発することである。具体的に想定した化合物は化合物 **1** のような分子であり、その構造的特徴は、 π 共役平面が三回対称に配置されているところにある。初年度は、合成に注力し、新たな分子を複数個生み出すことを目標とし、同時に単分子状態の物性も明らかにすることにした。次年度は、一電子酸化状態（一電子酸化により分子に不対電子が導入される）の分子集積体の物性を明らかにすることに注力し、グラフェンとの相同性を明らかにすることにした。



グラフェンの電子構造をいかにして分子で生み出すか？その解の一つが、三回対称性を有するプロペラ分子の集積化であると申請者は考えた。集積化するかわり結晶化は、不純物の少ない状態を作り出すには最適の方法で、六角配置を持つ二次元電子系の性質を、正確に明らかにすることができる。本研究による成果により、グラフェンと同様の性質を持つ物質の設計指針が定まり、エレクトロニクスやスピントロニクスの材料の幅を広げることにつながると期待される。

3. 研究の方法

本研究では、比較的小さな分子を集積化させることでグラフェンと等電子構造を生み出すという新たな概念を提案する。想定している集積構造を図 1 に示す。図 1 の概念を説明すると、一電子酸化された三回対称性プロペラ分子は、不対電子を一つ有する sp^2 炭素と同じ状態とみなすことができる。集積化によりパイ平面が重なった形で二次元シートを形成すると期待されるが、分子が三回対称を有しているため、ハチの巣構造となることが期待される。対アニオン層（図の白丸の球）が二次元シート間に挟まれば、二次元シート間には電子的相互作用が生まれず、純粋な二次元電子系として取り扱える。不対電子が六角配置で二次元格子を形成していることか

ら、この集積体は、グラフェンの等電子構造体として扱うことができる。

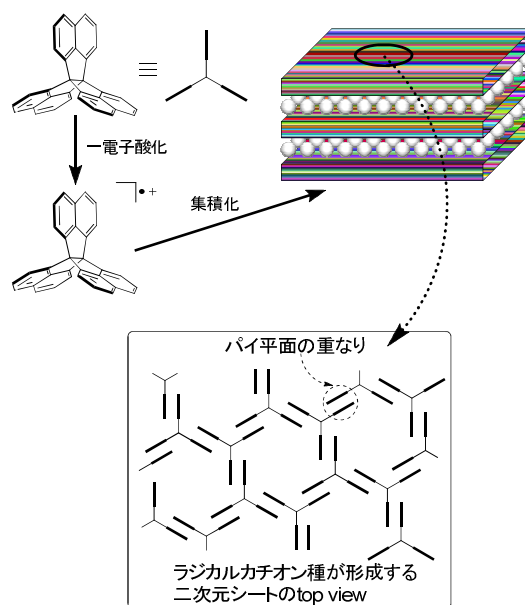


図 1 三回対称性を有するプロペラ状ラジカルカチオン種が形成する二次元シートの模式図

三回対称性プロペラ分子は、トリプチセンと呼ばれる化合物以外にはほとんど例が無い。トリプチセンはベンゼン環三枚の分子であるが、芳香環が小さいため酸化状態が不安定であり、かつ、有効なパイ平面の重なりが望めない。本研究のプロペラ分子は芳香環をナフタレンに拡張することにより、安定なラジカルカチオン状態と大きなパイ平面の重なりを確保することを目論んだ。

4. 研究成果

プロペラ分子 **1** は、Dyker らによって合成法が報告されているが (Tetrahedron 2000, 56, 8665)、この合成法は段階数こそ少ないものの、収率の低い段階が多く、しかも非常に長い反応時間 (21 日間) を要する段階があり、大量合成には不向きである。2 年目に実施予定の物性評価には、多量の化合物が必要となることから、まずは **1** の改良合成法の開発を行った。

申請者は数年前に、芳香族ケトンが効率よく分子内 Friedel-Crafts 反応を起こす反応条件を見出している。この反応条件を用いれば、図 2 の左側に示す出発物質 (1-プロモナフタレンとアセナフテンキノン) を用いて、わずか 2 段階で **1** を合成することが可能になると予想した。そこで、使用する試薬、溶媒、温度などの反応条件の最適化を行ったところ、「全 2 段階、トータル収率 90% 以上、全反応時間 2 日間」という当初の目標を達成することに成功した。

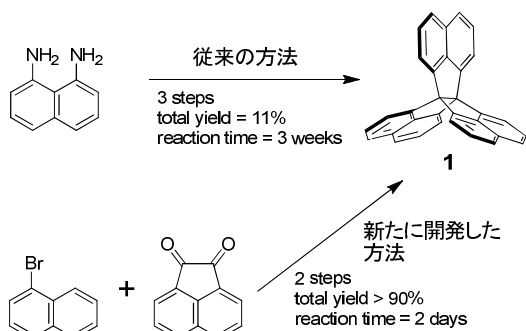
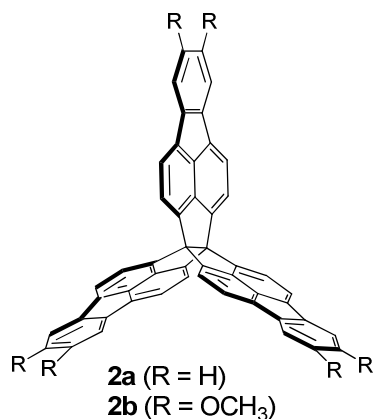


図2 プロペラ分子の改良合成法

1の大量合成が行えるようになったのを活かして、1の π 拡張化の検討を行うことにした。1のナフタレン環をフルオランテン環にした化合物**2a**とそのメトキシ誘導体**2b**の合成を試み、種々の条件検討の結果、収率よく両者を合成することができた。



1aの再結晶を行ったところ、図3のようなハチの巣構造をとることが分かった。理想的な二次元シートにはなっていないが、ハチの巣構造構築にプロペラ分子が非常に有用であると予想させる結果である。

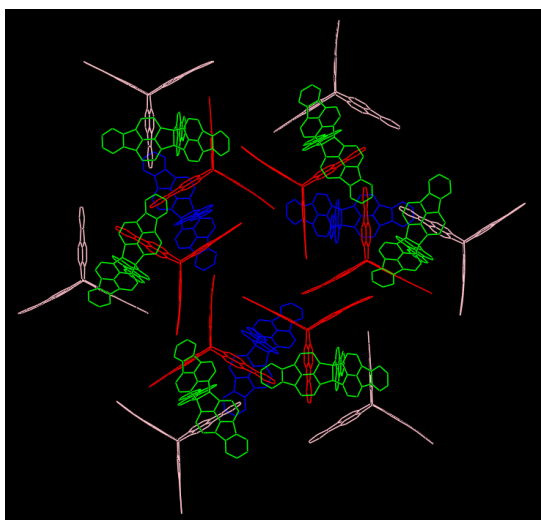


図3 プロペラ分子**2a**の結晶構造

ハチの巣構造でディラック点を生み出すには、各分子が不対電子を持たなくてはならない。そこで**2a**を五塩化アンチモンを用いて一電子酸化したが、難溶解性の構造不明物を与えるのみであった。そこで、溶解度の向上と酸化電位の低下を見込んで、**2a**にメトキシ基を導入した**2b**の合成を行った。

2bの電気化学測定を行ったところ、**2b**は確かに**2a**よりも酸化されやすくなっていることが分かったが、一電子酸化剤との反応では、今のところ、良好な単結晶が得られておらず、結晶中でどのような配列を取っているか不明である。一方、 F_4 -TCNQとの反応では、その電荷移動錯体が良好な単結晶を与え、X線構造解析の結果、理想像に近い、ハチの巣型の二次元シートを形成していることが明らかとなった(図4)。

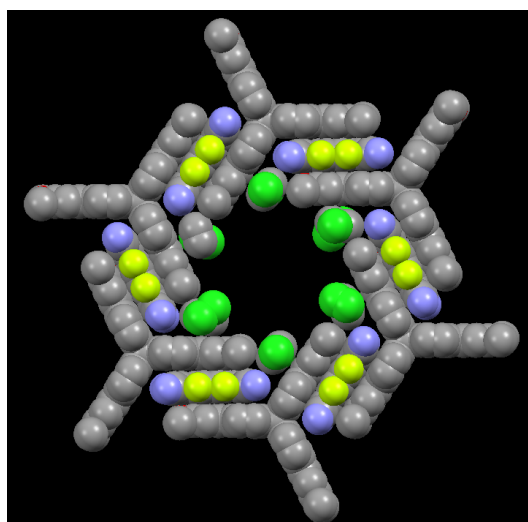
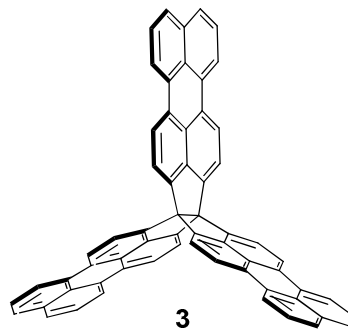


図4 プロペラ分子**2b**と F_4 -TCNQからなる電荷移動錯体の結晶構造

以上のように、プロペラ型構造を持つ三回対称性分子は、ハチの巣構造の形成に有利な構造をしていると思われる。

最後に、現在研究を進めている新たな三回対称性プロペラ分子について述べる。 π 共役系のさらなる拡張を行った、ペリレン骨格を有する分子**3**の合成を行った。



最終反応段階の生成物の 1H -NMR測定では、シンプルな5種類のシグナルのみが観測され、**3**の生成を強く示唆している。今後は、単分

子の特性評価と共に、集積状態の構造と物性の解明を行う予定である。

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)

[学会発表] (計 2 件)

(1)宮崎翔伍, 平尾泰一, 蔵田浩之, 久保孝史, ハニカム構造構築を目指した π 拡張[3.3.3]プロペランの合成と物性, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 立命館大学(滋賀県), 口頭発表

(2)宮崎翔伍, 平尾泰一, 蔵田浩之, 久保孝史, フェナレニル骨格をもつプロペラ型分子の合成と物性, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶應義塾大学(神奈川県), ポスター発表

[その他]

ホームページ等

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

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: 60324745