

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288016

研究課題名(和文) 分子レベルでのグラフェンの電子構造の理解と新規物性の探索

研究課題名(英文) Understanding the electronic state of graphene at the molecular level and elucidation of new functions

研究代表者

久保 孝史 (Kubo, Takashi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60324745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンが持つ「エッジ状態」と「ディラック点」という2つの大きな電子的特徴を、化学合成したモデル分子を用いて分子レベルで理解し、その特徴的電子構造に由来する特異な電子物性を解明するのが本研究の目的である。エッジ状態の研究については、芳香族環とアセチレンを組み合わせる主骨格を形成し、最後にコブ領域を埋めてジグザグ端を形成する反応の開発に成功した。またディラック点については、新たな三回対称性分子の合成と二次元集積化を試み、実際に二次元八ニカム格子の形成に成功した。また、3枚の羽根の間で起きる電子移動反応の速度を正確に調べることも行い、集積体における電子移動速度を決定する手掛かりとなる情報を得た。

研究成果の概要(英文)：We understand two major electronic features of graphene, "edge state" and "Dirac point" at the molecular level using chemically synthesized model molecules and elucidate the unique electronic properties derived from its characteristic electronic structure. For the study of the edge state, we succeeded in developing a reaction to form the main skeleton by combining aromatic rings and acetylene and finally filling the cob region to form zigzag edges. Regarding the Dirac point, attempts were made to synthesize new two-dimensional symmetric molecules and two-dimensional integration, and actually succeeded in forming a two-dimensional honeycomb lattice. Furthermore, we investigated the rate of the electron transfer reaction occurring between the three blades, and obtained information serving as a clue to determine the electron transfer rate in the stack.

研究分野：構造有機化学

キーワード：グラフェン 二次元ポリマー 芳香族化合物 三回対称 ディラック点 エッジ状態

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、Geim と Novoselov による単離以降 (Novoselov, K. S. et al. *Science* 2004, 2010 年ノーベル物理学賞)、物理や化学、それに電子デバイスへの応用の分野において非常に注目を集めている。その電子的特徴は2つあり、1つは π 電子がハチの巣状に二次元的に広がることで生じるゼロギャップの線形バンド構造 (ディラック点と呼ばれる)、もう1つはジグザグ端に現れる特殊な磁気状態 (エッジ状態と呼ばれる) である。前者は著しく高い電子移動度や巨大反磁性、後者は室温強磁性という電子物性と関係が深く、これらの本質的理解と産業への応用は、グラフェン研究の非常に重要な課題となっている。

申請者らはこれまでに、巨大芳香族分子 (ナノサイズのグラフェン) を化学合成し、結晶構造解析や磁気測定を通じて、エッジ状態が発現する機構を分子レベルで解明することに取り組んできた。その研究により、エッジ状態は、 π 結合の開裂による不安定化と芳香族性の確保による安定化の、微妙なバランスの上になり立つ特殊な電子状態であることが明らかとなり、それをまとめた申請者らのオリジナル論文 (Kubo et al. *JACS* 2010) は、世界的に著名な雑誌である *Angew. Chem. Int. Ed.* の highlight (Lambert, *ACIE* 2011) で紹介された。

申請者らはさらに、ディラック点についても分子論的アプローチで研究を行っている。三回対称性の分子を合成し、それを集積化させることで、グラフェンと等電子構造をもつ二次元構造体を構築する研究を3年前から始め、グラフェン以外の二次元構造体を持つディラック点由来の新たな特徴を明らかにすることを目指している (春季年会や基礎有機化学討論会にて発表)。

本研究を開始するにあたり、申請者らはこれまでに次のような予備的な結果と見えてきた課題を得ている。

エッジ状態について

(1) 結果 1. アントラセンをペリ縮環させると、2つの不對電子がジグザグ端に局在化し始め、1 nm の分子サイズでもエッジ状態が発現するのを明らかにした (Kubo et al. *JACS* 2010, *JACS* 2013)。

(2) 結果 2. アントラセンより長いアセンをペリ縮環させると、より多くの不對電子がジグザグ端に局在化する (つまりマルチスピン系となる) ことを理論的に予測した (Kubo et al. *Solid State Commun.* 2013)。

(3) 課題 マルチスピンの出現する分子サイズはどのくらいか。マルチスピン系の特徴的物性は何か。

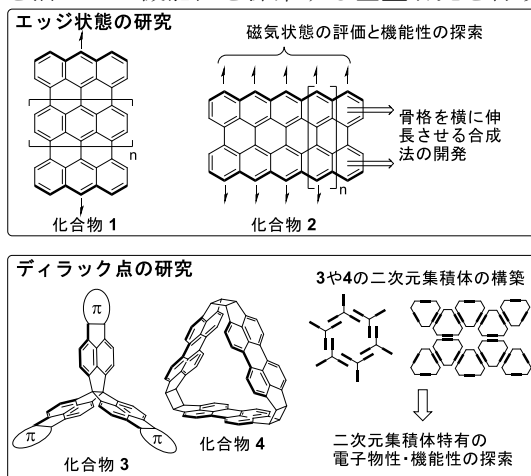
ディラック点について

(1) 結果 三回対称性分子が形成するハチの巣状の二次元構造体は、ディラック点を持つことを理論的に明らかにし、さらに分子の合理的合成法を開発することにも成功した。

(2) 課題 三回対称性分子で本当に二次元構造体が構築できるのか。

2. 研究の目的

上記の背景や研究成果を基に、本研究では以下の点を具体的な目標として、グラフェンの持つ特殊な電子構造の本質的理解とその特徴を活かした機能性を探索する基盤研究を行う。

エッジ状態について

(1) 化合物 2 の骨格を横に伸ばしていくための、効率的な合成法を開発する。これにより、未だ達成されていないジグザグ端の割合が大きいナノグラフェン (ZGNR) の化学合成が可能となり、原子単位で構造制御された ZGNR が利用できるようになる。

(2) 様々な長さの化合物 2 を用いて、ジグザグ端の長さや磁気状態の関係を、マルチスピン系の観点から明らかにする。この実験により、グラフェンが有する磁気状態 (すなわちエッジ状態) の発現機構を詳細に明らかにすることができる。

(3) エッジ状態を有する化合物に特有の電子物性 (たとえば、磁気特性や非線形光学特性) を探索する。これにより、グラフェンの未だ明らかにされていない電子物性が見いだされ、グラフェンの新たな利用法を示すことができる。

以上、モデル化合物 2 の合成と物性評価を通じて、未だ充分な解明に至っていないグラフェンのエッジ状態の起源にせまり、その特殊な電子状態ならではの機能性を引き出すことを目指す。

ディラック点について

(1) ハチの巣状の二次元構造体の構成成分となる、化合物 3 と 4 の合成法を確立する。

(2) 化合物 3, 4 を電子酸化し、ハチの巣状の二次元構造体を構築する手法を確立する。

(3) 二次元構造体にディラック点が存在しているかどうかを検証するために、電気伝導性の温度依存性を調べる。これにより、 π 積層によるディラック点の形成という作業仮説が現実的なものであるかどうかを検証できる。

(4) 二次元構造体をグラフェン上に形成させ、異種の二次元構造体間の相互作用から生まれる新規物性・機能性を探る。

以上、分子性物質を用いてハチの巣状の二次元構造体を構築する方法を世界に先駆けて確立し、既存の二次元構造体であるグラフェン

とは異なる、新たな物性を明らかにすることを旨とする。

3. 研究の方法

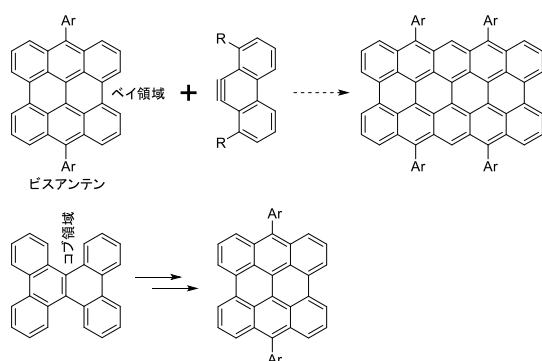
エッジ状態については、その発現要因の解明とその電子構造に特徴付けられる電子物性の探索を目的として、1) ナノグラフェン分子2の効率的合成法の開発、2) 構造解析と磁気測定によるエッジ状態発現要因の解明、3) 磁気特性と光学特性に着目したエッジ状態特有の機能性の探索、を行うことにした。

一方、ディラック点については、ディラック点を発現する分子集積体の構築とその電子構造に特徴付けられる電子物性・機能性の探索を目的として、1) 三回対称性分子の合成法の確立、2) 分子集積化によるハチの巢状の二次元構造体の構築、3) 二次元集積体に特有の電子物性・機能性の探索、4) グラフェンとの相互作用により生まれる新たな機能性の探索、を行うこととした。

4. 研究成果

エッジ状態について

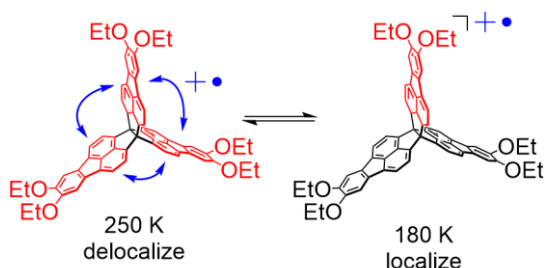
2枚のアントラセンをペリ縮環させたビスアンテンを横方向に π 拡張する合成法の開発に取り組んだ。ビスアンテンを出発物質としてベイ領域にアントラセン誘導体を Diels-Alder 反応させることには成功したものの、そこからジグザグ端を形成させるために種々の反応条件を試みたが、いずれも望ましい結果が得られなかった。そこで芳香環とアセチレンの組み合わせで π 主骨格を形成させ、最後にコブ領域を埋めてジグザグ端を形成させる反応開発に取り組んだ。種々条件検討の結果、コブ領域にプロモ基を残した合成中間体からジグザグ端の形成に至り、ビスアンテンの単離に成功した。現在、この手法を用いてペリペンタセンの合成に取り組んでいる。



ディラック点について

三回対称性のプロペラ型分子について、フルオランテンとペロピレンを配した化合物の合成に成功した。フルオランテンの方は、溶解度を向上させる置換基を導入した誘導体を合成し、一電子酸化状態における電子の非局在化様式を実験的に明らかにした。三枚のフルオランテン環の間での電子のホッピング速度は室温で 10^8 s^{-1} 程度であった。金属基板上で分子を堆積させ、ハニカム二次元格子を形成

させた場合に、分子間と分子内で十分な速度で電子が移動可能であることを示唆する結果である。



一方、プロペラ型分子にプロモ基を6つ導入した分子の合成に成功し、基板上に堆積させ、その集積構造の観察を行った。現在、分子間での結合形成による重合化を試みている。

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)

[雑誌論文] (計 17 件) 全て査読有り

- ① Maciej Krzeszewski, Takuya Kodama, Eli M. Espinoza, Valentine I. Vullev, Takashi Kubo, Daniel T. Gryko: *Nonplanar Butterfly Shaped π -Expanded Pyrrolopyrroles*. Chemistry - A European Journal 09/2016; 22(46)., DOI:10.1002/chem.201603282
- ② Hiroyuki Kurata, Taihei Inoue, Takeshi Suzuki, Yasukazu Hirao, Kouzou Matsumoto, Takashi Kubo: *Synthesis, Structure, and Properties of Quinone Methides Incorporating Thiophene and Bithiophene Derivatives: New Overcrowded Extended Quinonoid π -Systems*. Synlett 06/2016; 27(14)., DOI:10.1055/s-0035-1561475
- ③ Kazuyuki Uchida, Zhongyu Mou, Miklos Kertesz, Takashi Kubo: *Fluxional σ -Bonds of the 2,5,8-Trimethylphenalenyl Dimer: Direct Observation of the Six-Fold σ -Bond Shift via a π -Dimer*. Journal of the American Chemical Society 03/2016; 138(13)., DOI:10.1021/jacs.6b01791
- ④ Tomohiko Nishiuchi, Shin-ya Uno, Yasukazu Hirao, Takashi Kubo: *Intramolecular Interaction, Photoisomerization, and Mechanical C-C Bond Dissociation of 1,2-Di(9-anthryl)benzene and Its Photoisomer: A Fundamental Moiety of Anthracene-Based π -Cluster Molecules*. The Journal of Organic Chemistry 02/2016; 81(5)., DOI:10.1021/acs.joc.6b00134
- ⑤ Kazuyuki Uchida, Soichi Ito, Masayoshi Nakano, Manabu Abe, Takashi Kubo: *Biphenalenylidene: Isolation and Characterization of the Reactive Intermediate on the Decomposition Pathway of Phenalenyl Radical*. Journal of the American Chemical Society 01/2016; 138(7)., DOI:10.1021/jacs.5b13033

- ⑥ Zhongyu Mou, Takashi Kubo, Miklos Kertesz: *Hetero- π -Dimers of Phenalenyls*. Chemistry - A European Journal 11/2015; 21(50)., DOI:10.1002/chem.201503409
- ⑦ Takashi Kubo: *Recent Progress in Quinoidal Singlet Biradical Molecules*. Chemistry Letters 06/2015; 44(2):111-122., DOI:10.1246/cl.140997
- ⑧ Takashi Kubo, Shogo Miyazaki, Takuya Kodama, Mitsuya Aoba, Yasukazu Hirao, Hiroyuki Kurata: *A facile synthesis of trinaphtho[3.3.3]propellane and its π -extension and the formation of a two-dimensional honeycomb molecular assembly*. Chemical Communications 02/2015; 51(18)., DOI:10.1039/c4cc09883h
- ⑨ Masayoshi Nakano, Takuya Minami, Hitoshi Fukui, Kyohei Yoneda, Yasuteru Shigeta, Benoît Champagne, Edith Botek, Koji Ohta, Kenji Kamada, Takashi Kubo: *Static Electric Field Effect on Third-Order Nonlinear Optical (NLO) Properties of Singlet Diradical Molecules: Toward the Realization of an Electric Field Induced Open-Shell NLO Switch*. AIP Conference Proceedings 01/2015; 1642(1):477-480., DOI:10.1063/1.4906724
- ⑩ Yasukazu Hirao, Tohru Saito, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo: *Isolation of a Hydrogen-Bonded Complex Based on the Anthranol/Anthroxyl Pair: Formation of a Hydrogen-Atom Self-Exchange System*. Angewandte Chemie International Edition 01/2015; 54(8)., DOI:10.1002/anie.201410796
- ⑪ Daisuke Inokuchi, Kouzou Matsumoto, Kenji Kobayashi, Koji Onishi, Yasukazu Hirao, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo: *Efficient Synthesis of Tetra-4-pyridylmethane: Pyrolysis of Tri(4-pyridyl)-4-pyridylazomethane*. Chemistry Letters 01/2015; 44(1):32-34., DOI:10.1246/cl.140850
- ⑫ Zhongyu Mou, Kazuyuki Uchida, Takashi Kubo, Miklos Kertesz: *Correction to Evidence of σ - and π -Dimerization in a Series of Phenalenyls*. Journal of the American Chemical Society 11/2014; 136(52)., DOI:10.1021/ja509243p
- ⑬ Takashi Kubo: *Phenalenyl-Based Open-Shell Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. The Chemical Record 11/2014; 15(1)., DOI:10.1002/tcr.201402065
- ⑭ Kyohei Yoneda, Masayoshi Nakano, Kotaro Fukuda, Hiroshi Matsui, Shota Takamuku, Yuta Hirosaki, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Benoît Champagne: *Third-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Open-Shell Molecular Aggregates Composed of Phenalenyl Radicals*. Chemistry - A European Journal 08/2014; 20(35)., DOI:10.1002/chem.201402197
- ⑮ Yi Tian, Kazuyuki Uchida, Hiroyuki Kurata, Yasukazu Hirao, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo: *Design and Synthesis of New Stable Fluorenyl-Based Radicals*. Journal of the American Chemical Society 08/2014; 136(36)., DOI:10.1021/ja507005c
- ⑯ Kazuyuki Uchida, Yasukazu Hirao, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo, Sayaka Hatano, Katsuya Inoue: *Dual Association Modes of the 2,5,8-Tris(pentafluorophenyl)phenalenyl Radical*. Chemistry - An Asian Journal 07/2014; 9(7)., DOI:10.1002/asia.201402187
- ⑰ Akihito Konishi, Yasukazu Hirao, Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo, Masayoshi Nakano, Kenji Kamada: *Anthenes: Model systems for understanding the edge state of graphene nanoribbons*. Pure and Applied Chemistry 04/2014; 86(4):497-505., DOI:10.1515/pac-2013-0811
- [学会発表] (計 7 件) 招待講演のみ
- ① Takashi Kubo, Synthesis and Characterization of Stable Fluorenyl-Based Hydrocarbon Radicals, The 11th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-11), Daejeon, Korea, 2016.10.27-30. Invited Lecture.
- ② Takashi Kubo, Investigation of the dimerization behavior of phenalenyl radicals, Osaka City University International Conference (OCUIC2016), Osaka, Japan, 2016.8.31-9.4. Invited Lecture.
- ③ Takashi Kubo, Self-Association Behaviors of Phenalenyl Radicals, 70th Fujihara Seminar, Fukuoka, Japan, 2016.4.17-21. Invited Lecture.
- ④ Takashi Kubo, Revisiting the chemistry of the phenalenyls. 250th ACS National Meeting & Exposition, Boston, USA, 2015.8.16-22. Invited Lecture.
- ⑤ Takashi Kubo, Experimental Study on Association Mode of Phenalenyl Radicals, 7th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Singapore, 2015.7.5-10. Invited Lecture.
- ⑥ Takashi Kubo, New Aspects of Association of Phenalenyl Radicals, Gordon Research Conferences, Holderness, USA, 2015.6.21-26. Invited Lecture.
- ⑦ Takashi Kubo, Investigating the dimerizations of phenalenyl radicals, International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules 2014 (ISRIUM2014), Hiroshima, Japan, 2014.4.1-6. Invited Lecture.
- [図書] (計 2 件)
- ① Takashi Kubo, In Organic Redox Systems, Toru Nishinaga, ed.; Wiley Ltd. New Jersey, 2015, pp. 287-309
- ② Akihito Konishi, Takashi Kubo, In Chemical Science of π -Electron Systems, Takeshi Akasaka, Atsuhiko Osuka, Shunichi Fukuzumi,

Hideki Kandori, Yoshio Aso, eds.; Springer Ltd.
Tokyo, 2015, pp. 337-377

[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：60324745

(2)研究分担者

中野 雅由 (NAKANO, Masayoshi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：80252568

鎌田 賢司 (KAMADA, Kenji)

国立研究開発法人産業総合研究所・主任研究員

研究者番号：90356816