

基板上合成による高次アセンの合成と グラフェンナノリボンへの展開

奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科

山田 容子

1. はじめに

アセンは、ベンゼン環が直線的に連結した芳香族化合物であり、有機エレクトロニクス材料や光学材料をはじめとする様々な機能性材料として注目されている。^{1,2} 結合するベンゼン環の数(N)が増加するにつれ、最高被占軌道(HOMO)のエネルギーレベルが上昇、最低空軌道(LUMO)のエネルギーレベルが低下するため、HOMO-LUMO エネルギーギャップが小さくなり、容易に酸化されやすく、不安定になる。理論計算からも、 $N=7$ 以上の高次アセンでは、ビラジカル性の開殻構造の寄与により反応性が高く不安定になることが予想されている。これらの不安定性は Clar の芳香族セクステットルールで理解することができる(Figure 1a)。アセン分子は、分子構造中に芳香族セクステットを一つしか書くことができないため、 N が大きくなるにつれ、その分子の不安定性が増加する。一方ベンゼン環がジグザグ状に連結するフェナセン類では、芳香族セクステットをベンゼン環一つ置きに書くことができるため、 N が増加しても安定であり、 $N=5\sim 11$ のフェナセンの合成と蒸着による有機トランジスタ特性評価が報告されている。³

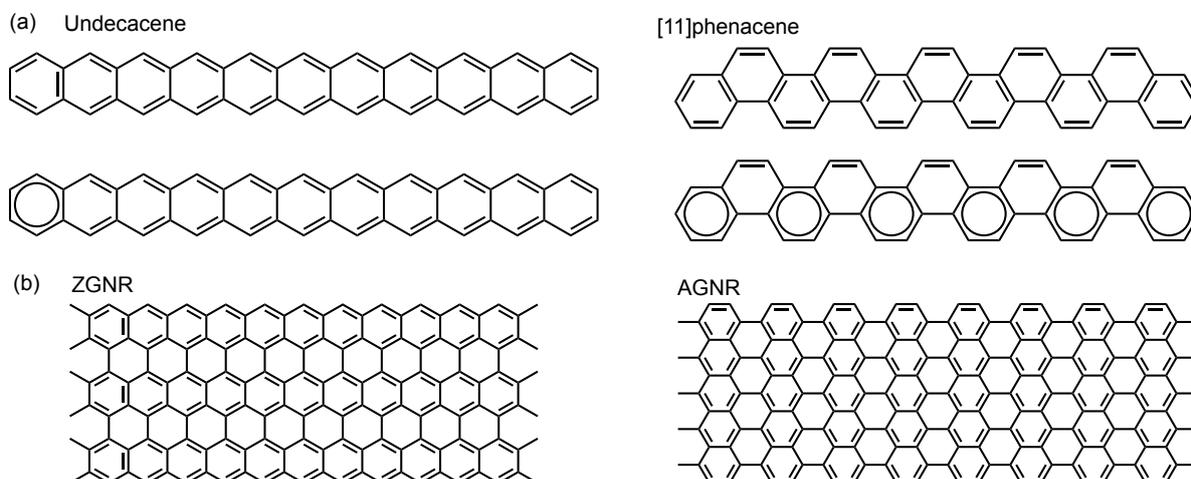


Figure 1. (a)ウンデカセン (左) とフェナセン (右) の分子構造 (上) およびそれらの Clar セクステット表記 (下), (b) ZGNR (左) と AGNR (右) の例.

一方、グラフェン、グラフェンナノリボン(GNR)、カーボンナノチューブなどのカーボンナノ材料は次世代有機電子材料として期待される。GNR 実用化のためには、リボンの幅や長さ、エッジ構造を規格化する必要がある。小分子ユニットを連結、縮環するボトムアップ合成法の開発が急務である。アセンやフェナセンは、ジグザグ型 GNR(ZGNR)あるいはアームチェア型 GNR(AGNR)の極細ユニットと捉えることもできるため(Figure 1b)、アセンやフェナセンの電子特性の理解は、GNR の物性理解にも

3. 高次アセンの基板上合成

不安定な分子の電子構造を調べるもう一つの有力な手法として、前駆体を用いた基板上合成と顕微鏡観測があげられる。2000年代には、走査型トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)の技術が急速な発展に伴い、有機分子1分子レベルでの観測が可能になった。チップの先にCO分子を導入した非接触(nc)-AFMは、原子レベルの解像度で分子を観測でき、走査トンネル分光(STS)は、分子の局所的な電流-電圧特性の測定により、分子軌道の詳細を実測し、基板表面での分子軌道エネルギーを見積もることができる。前駆体法を用いた基板上合成と、STMやAFMによる測定を組み合わせることで、不安定な分子の電子構造の実測が可能になった。

我々は、ヘプタセン($N=7$)およびノナセン($N=9$)のジケトン前駆体を合成し、対応する高次アセンの基板上合成と電子構造の解明に成功した。¹³ ノナセンに関する結果をFigure 4に示す。ノナセンのジケトン前駆体(9DK)を超高真空下 Au(111)面に真空蒸着しSTMで観測すると、Figure 4aが得られた。分子ごとに明るい2つのスポットが観測されたことから、9DKはsyn体であることがわかった。470 nmのLED光を照射することにより、ロッド状のSTM像、nc-AFM像が得られ、DFT計算の結果ともよく一致したことからノナセンに変換したことが示された(Figure 4b-d)。また STS測定により、ノナセンの金基板上でのHOMOおよびLUMOの分子軌道とエネルギーレベルを見積もった(Figure 4e)。ペンタセンからノナセンまでのHOMO-LUMOギャップ実測値を開殻シングレット構造および閉殻構造の計算値と比較することで、ノナセンは開殻シングレット構造であることを実証した(Figure 4f, g)。

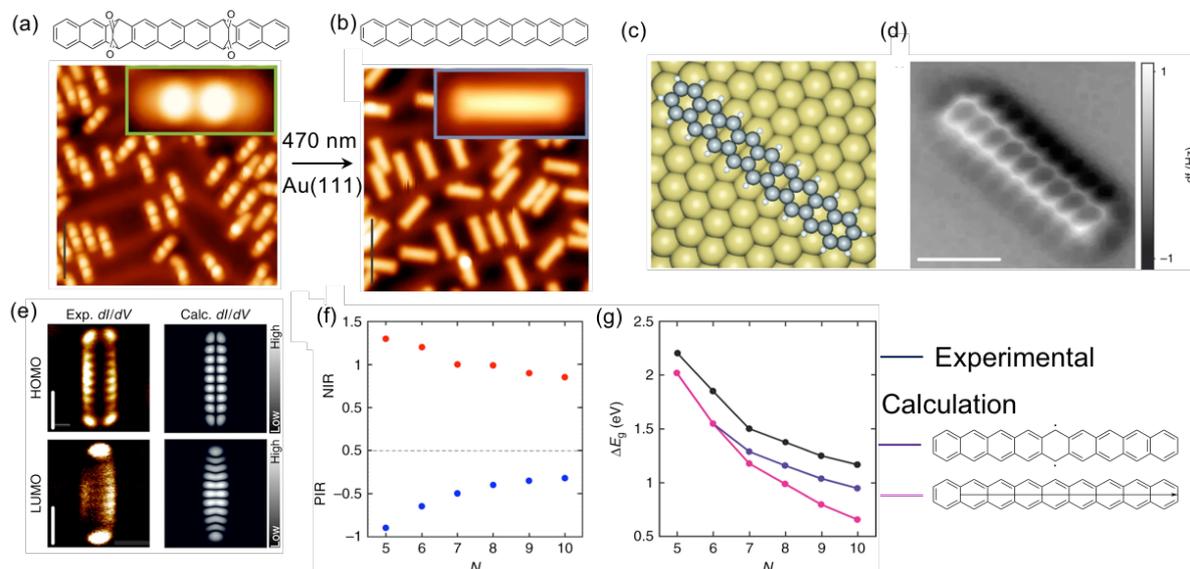


Figure 4 ノナセン前駆体 9DK からノナセンへの Au(111)基板状での光変換. 9DK の STM 像(a)とノナセンの STM 像(b), DFT 計算(c), および nc-AFM 像(d). (e)実験的な定電流微分コンダクタンスマップ(左), および気相における対応する $N+1$ および $N-1$ 電子フロンティア軌道の DFT シミュレーション(右). (f) 実験的に決定された Au(111)上のペンタセンからデカセンまでのアセンの正および負イオン共鳴(それぞれ PIR および NIR)エネルギー. (g) 計算で見積もられた一重項開殻(青曲線)および閉殻(ピンク曲線)構造のエネルギーギャップと, (f)から求められたエネルギーギャップ(黒曲線).¹³ Adapted with permission from ref 13. Copyright © 2019, Authors of ref. 13.

さらに我々は、より簡便に合成可能なテトラアザウンデカセンの前駆体(N11BCOD)合成とテトラアザウンデカセンおよび類縁体の基板上合成に成功した。¹⁴ 前駆体を金基板上で 280 度に加熱すると、架橋されたエチレンが脱離し、アセ

ン状の化合物が観測された。得られたアセンのバンドギャップはペンタセンのバンドギャップに近い 1.6 eV であり，基板上的残留水素により窒素上が水素化された還元体(NH11)が得られたことが示唆された。一方，前駆体のエチレン架橋を STM チップを用いて電圧操作すると，バンドギャップ 1.35 eV の化合物が得られ，テトラアザウンデカセン(N11)が得られたことが示唆された。また，縮環したピロールを1つまたは2つ有する副生成物(N11Py1 及び N11Py2)も観測され，基板上脱離反応では，エチレンが協奏的な脱離ではなく段階的に脱離していることが示唆された。

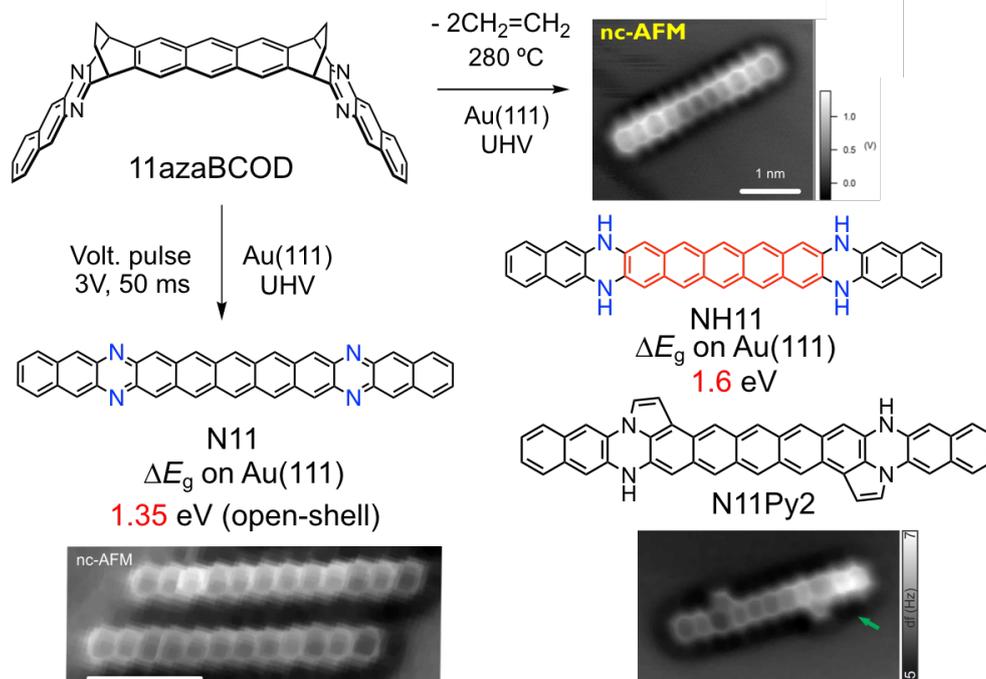


Figure 5 テトラアザウンデカセンの前駆体(N11BCOD)を用いた基板上合成と nc-AFM 像.¹⁴ Adapted with permission from ref 14. Copyright © 2022, Authors of ref. 14.

4. グラフェンナノリボンの基板上合成の試み

Fasel らによって 2010 年に 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene (DBBA)から 7-AGNR (7 は幅方向の炭素の数) の基板上合成が報告されて以降,¹⁵ AGNR のボトムアップ合成が勢力的に展開されている(Figure 6a). AGNR のバンドギャップはリボンの幅に大きく依存する。幅方向の炭素の数 M を 3 の倍数で分類すると ($M = 3p, 3p+1, 3p+2, p$ は整数), そのグループごとに M が大きくなるほどバンドギャップが小さくなる。我々は，ヘプタセン前駆体のジブromo体(Br-7DK)を合成し，15-AGNR の合成を試みた(Figure 6b).¹⁶ Br-7DK を金基板上に蒸着後 435 K に加熱すると，脱ブromo化反応が起こり，STM 像からは 7DK のオリゴマーが観測された(Figure 7a). 強く明るい部分とやや明るい部分が交互に観測されることから，7DK は *anti* 体であることがわかる。また，分子間の距離が $7.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$ であることから，炭素同士が直接分子間結合しているのではなく，炭素と炭素の間に金原子が挿入されている前駆体-金複合体(7DK-Au)が得られたことがわかり，C-Au の距離は $2.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ と見積もられた。この結果は，DFT 計算の結果とよく一致している(Figure 7b). 金基板表面でアントラセン部分は基板上で平らに相互作用しており，その結果，6, 8, 15, 17 位の水素が炭素-炭素結合の形成を阻害し，脱ブromo化により生じたラジカルは，金基板の Au 原子と結合したと考えられる。さらに，複合体 7DK-Au を 535K に加熱したり，あるいはジケトン部位に STM チップで電圧をかけると脱カルボニル化が起こり，複合体 Hep-Au が得

られた。脱カルボニル化は通常光照射により起こるが、金表面の触媒作用により加熱や加電圧でも進行した。

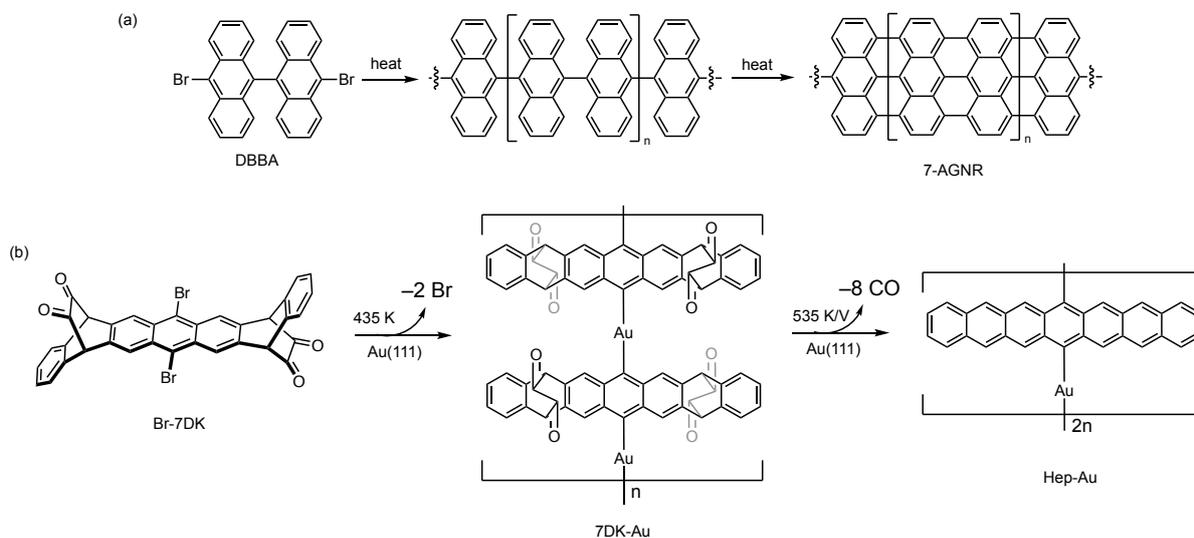


Figure 6 (a)DBBA から 7-AGNR と(b)Br-7DK から Hep-Au 複合体の基板上合成^{15,16}

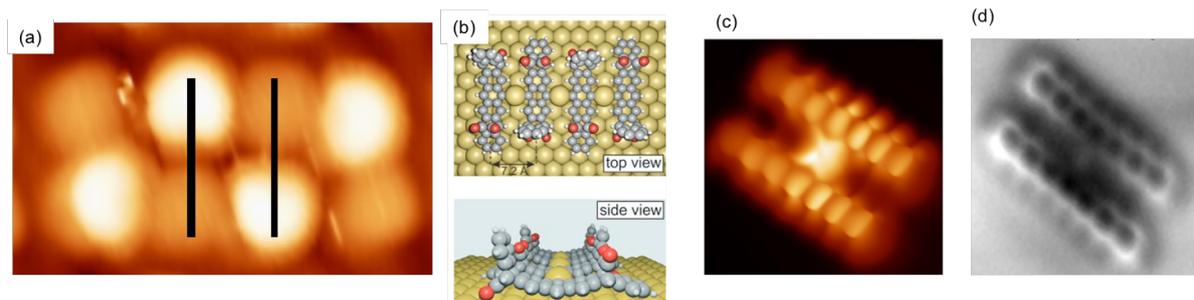


Figure 7. DK-Au 複合体の(a)高分解 STM 像と(b) DFT 計算によるシミュレーション. Hep-Au 複合体の(c) 高分解 STM 像と(d)nc-AFM 像。¹⁶ Adapted with permission from ref. 16. © 2017 American Chemical Society.

5. 終わりに

前駆体法を用いることで、通常の条件では合成できない不安定な高次アセンの電子構造を測定し議論することが可能になった。さらに金基板上では金の触媒作用により、本来安定な脱離基を加熱や STM チップによる電圧操作で脱離することも可能である。残念ながら、高次アセンの前駆体から低バンドギャップ 15-AGNR の合成に用いることはできなかったが、通常の条件では合成が難しい金のアドアトムとアセンの複合体の生成を確認した。基板上合成によって、基板上特有の反応や超高真空下合成による安定化など、新しい化合物や材料の合成と物性評価が可能になった。本稿では述べなかったが、low band gap GNR である 17-AGNR の基板上ボトムアップ合成にも成功しており、¹⁷ 基板上合成による新規材料合成のさらなる発展が期待される。

6. 謝辞

本研究は奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科機能有機化学研究室の林宏暢助教および多くの学生諸氏とともに行いました。また高次アセンの基板上合

成はスイス Empa, R. Fasel 教授, J. I. Urgel 博士およびグループメンバーとの共同研究であり, AGNR の基板上合成は富士通株式会社佐藤信太郎博士及びグループメンバーとの共同研究です. 心より感謝致します.

参考文献

1. Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
2. Anthony, J. E. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
3. (1) Okamoto, H.; Kawasaki, N.; Kaji, Y.; Kubozono, Y.; Fujiwara, A.; Yamaji, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 19470–10471. (2) Okamoto, H.; Hamao, S.; Eguchi, R.; Goto, H.; Takabayashi, Y.; Yen, P. Y.-H.; Liang, L. U.; Chou, C.-W.; Hoffmann, G.; Gohda, S.; Sugino, H.; Liao, Y.-F.; Ishii, H.; Kubozono, Y. *Sci Rep* **2019**, *9*, 4009, and references cited here.
4. Suzuki, M.; Aotake, T.; Yamaguchi, Y.; Noguchi, N.; Nakano, H.; Nakayama, K.; Yamada, H. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **2014**, *18*, 50–70.
5. Yamada, H.; Kuzuhara, D.; Suzuki, M.; Hayashi, H.; Aratani, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 1234–1267.
6. Watanabe, M.; Chen, K.-Y.; Chang, Y. J.; Chow, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1606–1615.
7. Strating, J.; Zwanenburg, B.; Wagenaar, A.; Udding, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *3*, 125–128.
8. (1) Uno, H.; Yamashita, Y.; Kikuchi, M.; Watanabe, H.; Yamada, H.; Okujima, T.; Ogawa, T.; Ono, N. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1981–1983. (2) Yamada, H.; Yamashita, Y.; Kikuchi, M.; Watanabe, H.; Okujima, T.; Uno, H.; Ogawa, T.; Ohara, K.; Ono, N. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212–6220.
9. Nakayama, K.; Ohashi, C.; Oikawa, Y.; Motoyama, T.; Yamada, H. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6244–6248.
10. Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3193–3212 and references cited here.
11. Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S.-W.; Chao, T.-H.; Goto, K.; Islam, M. M.; Yuan, C.-H.; Tao, Y.-T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574–578.
12. Miyazaki, T.; Watanabe, M.; Matsushima, T.; Chien, C.; Adachi, C.; Sun, S.; Furuta, H.; Chow, T. J. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10677–10684.
13. Urgel, J. I.; Mishra, S.; Hayashi, H.; Wilhelm, J.; Pignedoli, C. A.; Giovannantonio, M. D.; Widmer, R.; Yamashita, M.; Hieda, N.; Ruffieux, P.; Yamada, H.; Fasel, R. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 861.
14. Eimre, K.; Urgel, J. I.; Hayashi, H.; Giovannantonio, M. D.; Ruffieux, P.; Sato, S.; Otomo, S.; Chan, Y. S.; Aratani, N.; Passerone, D.; Gröning, O.; Yamada, H.; Fasel, R.; Pignedoli, C. A. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 511.
15. Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
16. Urgel, J. I.; Hayashi, H.; Giovannantonio, M. D.; Pignedoli, C. A.; Mishra, S.; Deniz, O.; Yamashita, M.; Dienel, T.; Ruffieux, P.; Yamada, H.; Fasel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11658–11661.
17. Yamaguchi, J.; Hayashi, H.; Jippo, H.; Shiotari, A.; Ohtomo, M.; Sakakura, M.; Hieda, N.; Aratani, N.; Ohfuchi, M.; Sugimoto, Y.; Yamada, H.; Sato, S. *Commun. Mater.* **2020**, *1*, 36.