

分子性結晶を用いたグラフェン類似構造体の構築

Construction of a Graphene Analog Based on Molecular Crystals

大阪大学大学院理学研究科化学専攻 助教 平尾 泰一

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,

Yasukazu Hirao

1. はじめに

グラフェン (Graphene) とは sp^2 炭素が蜂の巣格子状に配列した二次元のシート状化合物である (Figure 1)。このグラフェンを層状に集積化したものはグラファイトとして知られ、電極材料を中心に盛んに用いられている。一層のみからなるグラフェンは、2004年に Novoselov と Geim らによってグラファイト結晶面を粘着テープで剥ぎ取ることによって作製できることが報告された¹⁾。この発見は、化学、物理、材料科学、電子工学の多分野にわたって衝撃をあたえ、多くの研究者の関心を集めることとなった。

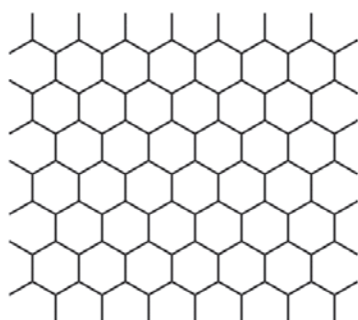


Figure 1. グラフェンの構造

グラフェンが多くの研究者を魅了する点は、その特異なバンド構造にある (Figure 2)。通常のバンド構造は放物線の価電子帯と伝導帯から成る。しかし、グラフェンのバンド構造は線形の価電子帯と伝導帯から成り、それらは点で接する。ディラックポイントと呼ばれるこの点における電子 (Dirac 型 Fermi 粒子) は有効質量ゼロとみなされ、相対論波動方程式である

Dirac 方程式にしたがう。これが半整数量子ホール効果²⁾等の特異な物理現象をもたらす。

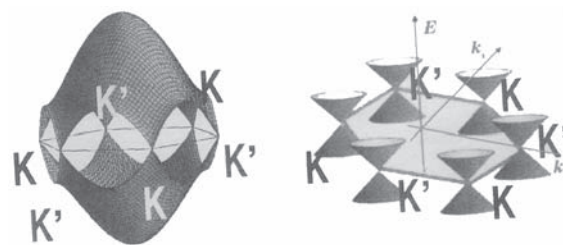


Figure 2. グラフェンのバンド構造

グラフェンの特異なバンド構造は格子の対称性に由来している。グラフェンの蜂の巣格子は非ブラベ格子であり、結晶の単位胞の中に二個の原子が存在する。この蜂の巣格子の電子のバンド構造をタイト・バインディング模型によって計算すると Figure 2 のようになり、K 空間にディラックポイントが2個生じることになる。これは1947年、Wallace らによって提案された³⁾。そして、2004年に Geim らによって実験的に証明された。このようにグラフェンの特異な電子構造は、蜂の巣格子のもつ対称性によって規定されている⁴⁾。つまり、原子から成るグラフェンでなくとも、分子からなる分子性結晶からでもグラフェンと同様の電子構造を発現させることが可能なはずである。本研究課題ではこのアイデアを実現させるべく、蜂の巣格子をもつ分子性結晶の構成単位となる低分子を新たに設計・合成し、さらには結晶状態においてグラフェンと等電子構造を実現することを目指した。

我々は、これまで分子性結晶の固体物性に関する研究を行ってきた⁵⁾。望みの固体物性を発現させるためには結晶中の分子配列を制御することが必要であり、分子間相互作用部位の選択が特に重要となる。縮合多環芳香族炭化水素であるフェナレニルは不対電子を一つもつ中性ラジカルであり、分子間で強力な π - π スタック型のダイマーを形成することが知られている⁶⁾。そのため優れた分子間相互作用部位として適当である。ダイマー形成時、フェナレニル間には分散力に加えて、不対電子間の交換相互作用が強く働く。またダイマーの構造は不対電子の分布から、一つのフェナレニルのちょうど真上に反転させたもう一方の分子が重なるという規則性をもっている (Figure 3)。このフェナレニルを分子骨格に組み込んだ際、分子間の強い相互作用と高い規則性を利用して、分子の配列制御が比較的容易になることが期待できる。

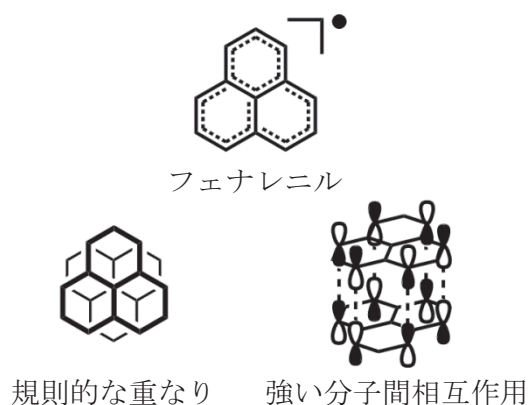


Figure 3. フェナレニルの重なり様式

低分子から蜂の巣格子を組むうえでもう一点重要なものは三回対称性の付与である。三回対称性をもつプロペラ型の分子を構成単位とした場合、集積化状態の一つとして蜂の巣格子が考えられる (Figure 4)。我々は三回対称軸をもち、かつ剛直な骨格をもつ分子としてプロペラン ([3.3.3]Propellane) に着目した。この三回対称性をもつ [3.3.3]Propellane を中心に、分子間相互作用部位としてのフェナレニルを三枚直接縮環させた P_3 -Propellane **1** を新規化合物の基本骨格とした。フェナレニル単体と同様に、

化合物 **1** の場合についてもフェナレニル部位が相互作用部位となり、二量化することで蜂の巣格子の構造を保つことができると期待している。拡張ヒュッケル法バンド計算からは、期待する配列構造をとり、尚且つ一分子につき二電子酸化した状態 (ジカチオンラジカル) において、ディラックポイントをもつことが見積もられた。

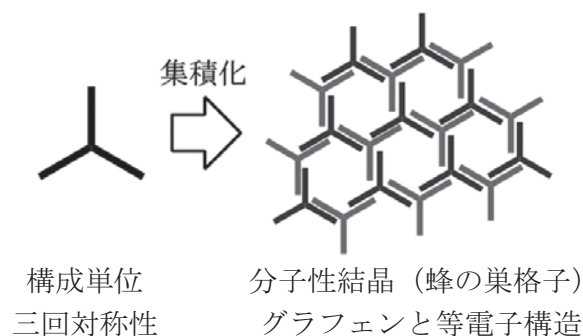
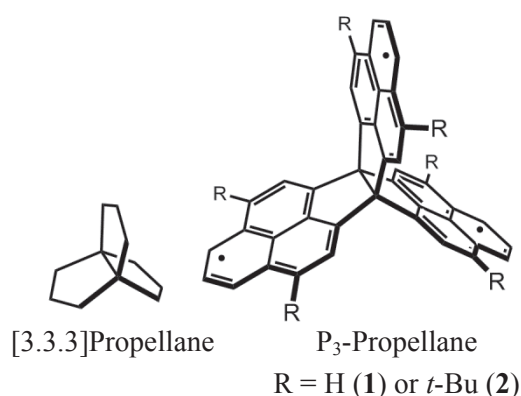


Figure 4. フェナレニルの重なり様式



さて、分子性結晶によってグラフェンの等電子構造を実現した場合の特色として以下の三点挙げられる。一点目は分子を構成単位としているため、電子の出し入れ (ドーピング) が容易である点である。二点目はグラフェンを構成する炭素の共有結合に比べて、分子性結晶における分子間相互作用は弱いため、格子さらには電子構造を柔軟に変化させることが可能となる点である。例えば、外場によって伝導度等の物性をコントロールすることができる可能性もある。最後の点は、化学的安定性の向上である。グラフェンシートでは面に垂直な方向に π 軌道

が剥き出しの状態で存在しているため、隣接のグラフェンシートや他の物質からの影響（物理または化学吸着など）を受けやすく、グラフェンの構造や電子状態の安定性に問題がある。これに対して分子 **1** を蜂の巣格子状に集積化することで得られる二次元シートでは、面垂直方向には伝導に寄与しない多数の CH 結合が突き出すのみである。これによって、伝導電子が流れる面内部は外界から遮断され、結晶内に安定で孤立した二次元電子系が存在することになる。

合成戦略として、Trisnaphtho[3.3.3]propellane **3** を合成し、3つ同時にフェナレニル環を形成していくことを計画した。**3** は 1990 年に既に合成・単離されている⁷⁾。しかしながら、合成の問題点として、全収率 11% で低収率であること、最後の合成段階の反応が長時間（数週間）かかってしまうこと、精製困難であるということがあった。2000 年に改良合成が提案された⁸⁾。しかし反応時間と精製の問題は改善されたが、低収率（全収率 17%）の問題は改善されなかった。そこで、**1** の中間体である **3** の改良合成法の開発についても取り組んだ。

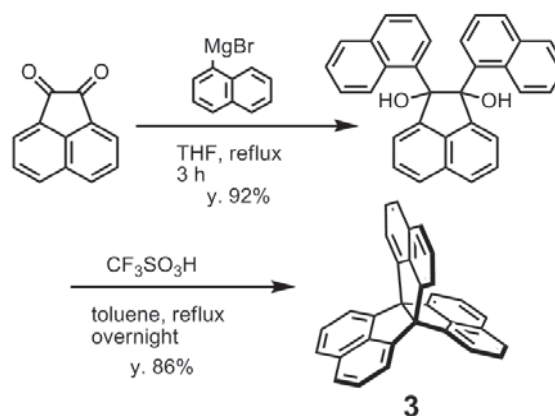
また単分子の性質を解明することを目指した誘導体 P₃-Propellane **2** についても着目した。誘導体 **2** では分子間相互作用（ダイマー化）を阻害する位置に嵩高い置換基 (*t*-Bu 基) を導入している。単分子の性質の中で特に注目しているのがスピン電子状態である。P₃-Propellane では三つのスピンのプロペラン骨格によって正三角形に配置されるため、スピンフラストレート系となることが予想される。しかしながら、対称性の低下に伴って、縮退した基底状態の分裂が発現する可能性もある。

本研究課題ではグラフェンの特異な電子構造を分子性結晶から実現することを念頭に、その構成単位となる分子を新たに設計・合成することを試みた。以下ではその合成法および構造の同定を中心に報告する。

2. 実験結果

はじめに、我々は P₃-Propellane の中間体である Trisnaphtho[3.3.3]propellane **3** の合成を

実施した。新たに見出した Scheme 1 にしたがうことで、全 2 段階、全収率 86% で合成することに成功した。この合成法では、従来法と比べて短ステップ、高収率化を達成している。アセナフトキノンを出発物質として、1-プロモナフタレンから調製したグリニャール試薬を作用させることで **3** の前駆体を得た。トルエン溶液中、トリフルオロメタンスルホン酸を加え、加熱還流することで、ピナコール転移、脱水反応が進行し、プロペラ型分子 **3** が生成した。



Scheme 1.

得られた Trisnaphtho[3.3.3]propellane **3** について結晶化を行い X 線構造解析から分子構造について調べた。三回対称軸を有する剛直な構造であった。結晶構造は CH- π 相互作用が支配的なものであり、 π - π スタックは見られなかった。そのため蜂の巣格子の形成には至らなかった。ナフタレンでは π 平面が小さいため π - π スタックが優位に働かなかったものと考えられる。**3** の電子構造について知見を得るために塩化メチレン溶液中の紫外可視吸収測定をおこなった。**3** はナフタレン、アセナフテンに比べて、吸収端が長波長側にシフトしていた (Figure 5)。これは **3** の共役系が中心プロペラン部分において切れているにもかかわらず、ナフタレン環同士がホモ共役していることを示唆している。我々が目指す分子性結晶からなるグラフェン類似構造体では、すべてのフェナレニル部位が互いに相互作用していなければならない。分子間はフェナレニル部位間の π - π スタックを介して相互作用することを想定してい

が、分子内については未知数であった。しかし今回の実験結果から、プロペランが分子内の相互作用を保つうえで問題にはならないことが明らかとなった。逆に、**3**が剛直な三回対称構造をとっていたことから、プロペランが蜂の巣格子を目指すうえで有用な骨格であることが明らかになった。

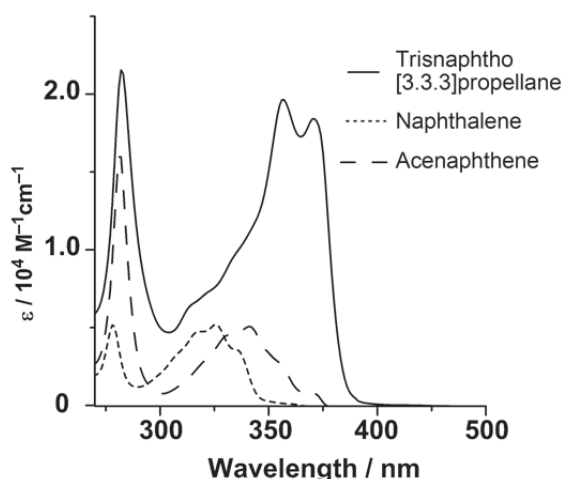
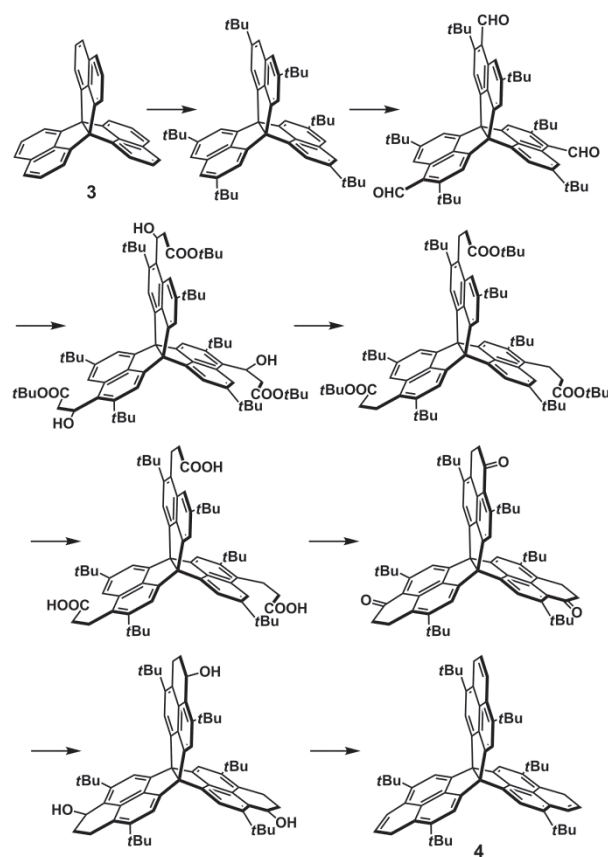


Figure 5. UV-Vis スペクトル

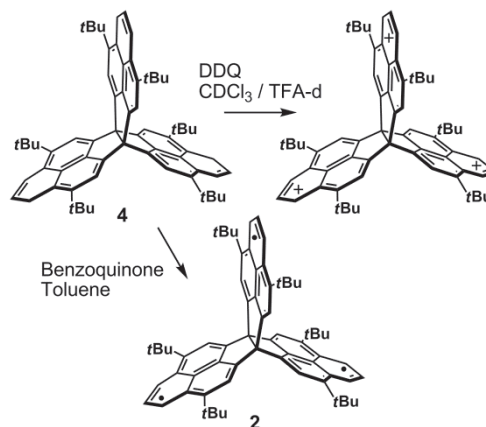
次に単分子の性質を狙った P₃-Propellane **2** の合成について検討をおこなった。**3**を出発物質として計8段階で前駆体となる**4**までを合成することができた (Scheme 2)。この合成ルートでは三枚同時に置換基導入や増炭反応、フリーデル・クラフツ環化反応をおこなったが、それらの収率は比較的高いものであった。目的化合物の**2**はラジカル化合物であるため NMR による同定ができない。そのため、トリカチオン体についても作成した。酸性条件下 (重トリフルオロ酢酸) で 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン (DDQ) を重クロロホルム溶液に対して加えることでトリカチオン体を発生させた (Scheme 3)。¹H-NMR スペクトルより目的の構造が確認できた。また、すべてのピークがシャープであったことから、**2**のトリカチオン体は溶液中において高い対称性を有していることが示唆された。

一方のトリラジカル体**2**についてだが、前駆体**4**に対して脱気封管中、ベンゾキノンを用いて脱水素反応を行うことで発生させた

(Scheme 3)。紫外可視吸収スペクトル測定から同定を試みたが、単分子のフェナレニルとは大きく異なるスペクトルが観測されたため、実際に**2**が系中で綺麗に発生しているかについて確証が得られなかった。また電子スピン共鳴 (ESR) 測定で得たスペクトルからも構造の同定には至っていない。そこで X 線構造解析から構造を同定すべく、現在、様々な条件下で結晶化を試みているところである。ただ、立体的に嵩高い置換基によって安定化させているものの、不對電子を三つ有するトリラジカルであるため



Scheme 2.



Scheme 3.

溶液中での安定性は高くない可能性がある。今後、安定であるトリカチオン体を出発物質として電解還元法を用いた結晶化についても試みる予定である。同定後はこれまでの吸光スペクトル、ESR スペクトルを基に P₃-Propellane の電子構造について考察する予定である。

蜂の巣格子構築を目的とした P₃-Propellane **1** は *t*-Bu 置換体 **2** と同様に **3** を出発物質として合成を試みた。環化反応に関して無置換体では巻く方向が異なった場合、五員環が得られる可能性がある。ただ、今回の基質および反応条件では六員環が選択的に生成した。最後に前駆体に対して *p*-クロラニルを用いた脱水素反応をおこなった。反応直後に固体の析出が観測された。この析出が自己凝集によるものなのか、分解物によるものなのかは現在明らかになっていない。そのため引き続き同定をおこなっている。一方、**1** のトリカチオン体についても DDQ によって発生させた。¹H-NMR スペクトルから **2**、**3** と同様の高い対称性をもつ構造が示唆された。

3. まとめ

本研究課題において我々は、蜂の巣格子というかつてない特異な分子配列を構築すべく、プロペランに三枚のフェナレニルを縮環させた新規芳香族炭化水素ラジカルの設計および合成をおこなった。現在トリラジカル種の単離・同定には至っていないが、その酸化種であるトリカチオン種については NMR から同定することに成功している。スペクトルから導かれる分子構造は、三回対称性をもつプロペラ型の形状であった。我々はプロペランの剛直な三回対称構造と自己凝集能の高いフェナレニルを組み合わせた P₃-Propellane は、蜂の巣格子に限らず新たな分子配列を開拓するうえで有望であると考えている。今後、スピン電子状態を中心とした単分子の性質、さらには分子性結晶の作成について精力的に研究をおこなっていく予定である。

謝辞

本研究は大阪大学大学院理学研究科化学専攻

の青葉充哉氏、宮崎翔伍氏、久保孝史教授、蔵田浩之講師、松本幸三助教との共同研究です。また、本研究を援助していただいた財団法人近畿地方発明センターに感謝いたします。

参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y., Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- 2) Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **2005**, *438*, 201.
- 3) P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622.
- 4) W. M. Lomer, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1955**, *A227*, 330.
- 5) (a) A. Shimizu, Y. Hirao, M. Nakano, T. Kubo, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *24*, 876. (b) A. Shimizu, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Matsuzaki, H. Okamoto, M. Nakano, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, and T. Kubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5482.
- 6) K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakushi, J. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619.
- 7) (a) G. Dyker, J. Körning, P. Bubenitschek, P. G. Jones, *Liebigs. Ann.* **1997**, 203. (b) G. Dyker, T. Kerl, J. Körning, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *105*, 1805. (c) G. Dyker, T. Kerl, J. Körning, P. Bubenitschek, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8665.
- 8) (a) K. Christoph, E. Volker, W. Gerhard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 912. (b) A. Wolter, U. Fasol, R. Japplet, E. Dormann, *The. Am. Phy. Soc.* **1996**, *54*, 12272.

研究成果発表

- 1) 宮崎翔伍、平尾泰一、青葉充哉、松本幸三、蔵田浩之、久保孝史、日本化学会第 92 春季年会、2PA-083.