

整理番号	2023-J-052	報告者氏名	林 宏暢
------	------------	-------	------

研究課題名 2次元磁性分子ネットワーク：表面化学合成によるノナセンの連結と物性評価

- <代表研究者> 機関名：物質・材料研究機構 職名：主任研究員 氏名：林宏暢
- <共同研究者> 機関名：物質・材料研究機構 職名：グループリーダー 氏名：川井茂樹
- 機関名： 職名： 氏名：
- 機関名： 職名： 氏名：
- 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、有機系2次元ナノ材料の開発に取り組んだ。具体的には、ベンゼン環が9つ連結したノナセンを基礎とした「2次元ノナセンネットワーク」の構築を目指した。ノナセンは基底状態でピラジカル性を示し、それを連結したナノ構造体は、超高速電子輸送やユニークなスピン特性が期待され、次世代デバイスの多機能化に適していると考えられる。

研究の手法として、ノナセン前駆体を有機合成し、それを金基板上で表面化学合成を通じて2次元ネットワーク形成させることを目指した。表面化学合成とは、臭素化分子を金基板上に昇華・吸着させて、その後、加熱することで、金基板の触媒作用で分子を結合する合成手法である。本研究では、具体的に、9ceneBrという臭素化ノナセン前駆体を設計し、表面化学合成による環化付加反応（2次元ネットワーク化）・ノナセンへの変換、という合成戦略を用いた。

まず、有機合成において、合計9ステップを経て前駆体 9ceneBr を合成し、さらにその単結晶 X線構造解析にも成功した。次に、超高真空下において、9ceneBr を 200°C に加熱した Au(111) 表面に昇華・吸着させた。さらに、330°C で基板を加熱することで、平面構造を持つ2次元ネットワーク構造が走査型トンネル顕微鏡により観測された。しかし、最終段階で構築された2次元構造は、予想したノナセン構造を持たず、ヘキサセンにフェニル基が縮環したユニークなユニットを持つことが判明した。ノナセンネットワークが得られなかった原因としては、前駆体骨格中に複数の sp<sup>3</sup> 結合を有するが、それらの結合強度に優位な差がないため表面化学反応性を制御できず、意図しない構造が形成されたと考えた。この知見は、今後の前駆体の設計へのフィードバックと、それによる2次元ノナセンネットワークの形成の糧となった。

一方、得られた2次元ナノ構造は目的とは異なるものの、従来の合成では得られない新しい2次元有機分子ネットワークである。表面化学合成と前駆体分子構造の関係に新しい知見を与えたと言え、これは次世代エレクトロニクスの基盤となる材料研究に重要な足がりである。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

京都大学化学研究所 セミナー

題目：高次アセンを用いた機能性材料・ナノ材料創出

日時：2025年1月24日

場所：京都大学化学研究所

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

## 研究の目的

エレクトロニクス製品の出現は、我々の生活水準を飛躍的に向上させた。製品の小型・高機能化は進み、現在では個人が携帯電話やパソコンを持つに至る。この背景には、シリコン半導体に組み込まれた大規模集積回路の微細化技術向上による寄与が大きい。しかしながら、これまで「ムーアの法則」に従い達成されてきた大規模集積回路の微細化は、今後10数年で限界を迎える。この原因の1つとして、シリコン物性による微細化の限界があげられる。したがって、より優れたエレクトロニクス製品を開発し、我々の生活をこれまで以上に豊かにするためには、既存のシリコン材料が示す物性・特性の壁を打ち破る、革新的な新材料の創発が必要である。これにより、デバイスの動作速度の向上や消費電力の低減が望まれる等の微細化によるメリットが得られるだけでなく、トランジスタ数が増加することによる処理の並列化や同時進行が可能となる。すなわち、単に機能が向上するだけでなく高性能・高度集積により通信機能など異分野との融合による高度機能化にもつなげることができる。本研究では、この要求を満たす新材料として有機系2次元ナノ材料の開発に取り組む。

高次アセンはベンゼン環が直線上に連結した構造を有する多環芳香族炭化水素である。高次アセンは、アモルファスシリコンに匹敵する優れた電荷輸送特性を示すだけでなく、ナノカーボン材料の合成・物性と大きな関連を持つ。中でも、ベンゼン環が9つ連結したノナセンは基底状態でビラジカル性を示す（図1）。このノナセンを共有結合で2次元状に連結したナノ構造体は、最も細かいジグザグGNRが網目上に連結した構造を有し、共役を介した超高速電子輸送およびジグザグ端に由来するユニークなスピン特性が期待される。このよう

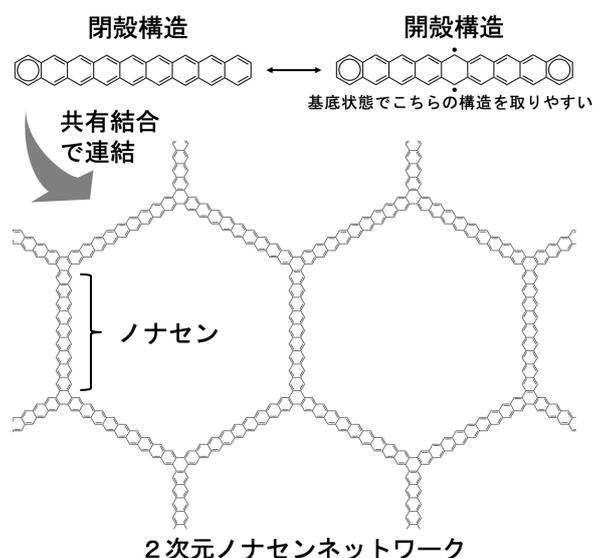


図1 ノナセンのビラジカル性と本研究で目指した2次元ノナセンネットワーク

な有機2次元ナノ材料は、多機能・高機能な次世代デバイスに求められる要求と合致するものであり、既存のシリコンデバイスを凌駕する理想的な材料探索への重要な知見となる。本研究では、緻密な分子設計・合成が可能な有機合成と、2次元材料合成を得意とする単結晶金属表面上での表面化学合成を組み合わせ、優れた電子輸送特性・スピン特性を有する2次元有機材料として、ノナセンを2次元網目状に連結した「2次元ノナセンネットワーク」を構築することを目的とした（図1）。

## 研究の経過

本研究ではまず、2次元構造構築の鍵となるノナセン前駆体を有機合成した。次に、表面化学合成により前駆体を連結し、2次元ノナセンネットワーク形成を試みた。ここで、表面化学合成とは、臭素化分子（原料）を金基板上に昇華・超高真空下（ $\sim 10^{-8}$  Pa）での加熱により、金基板表面の触媒作用により原料の連結反応を経て2次元材料を合成する手法である。本研究では、ノナセンネットワーク構築に対し[2+2+2]環化付加反応の利用を検討した（図2）。本構造体形成に必要な前駆体として9ceneBrを設計・合成した。ノナセンの保護基として作用するオレフィン部位は、金基板上において加熱により脱離し、ノナセンへと変換されると予想した（Hayashi, H. et al. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 511.）。前駆体を金基板上に昇華し、さらに、表面化学合成による連結・ノナセンへの変換反応を行い、2次元ネットワーク化を行った。得られた構造や磁性に関する情報は、走査型トンネル顕微鏡（STM）観測や走査型トンネル分光法（STS）によって評価した。

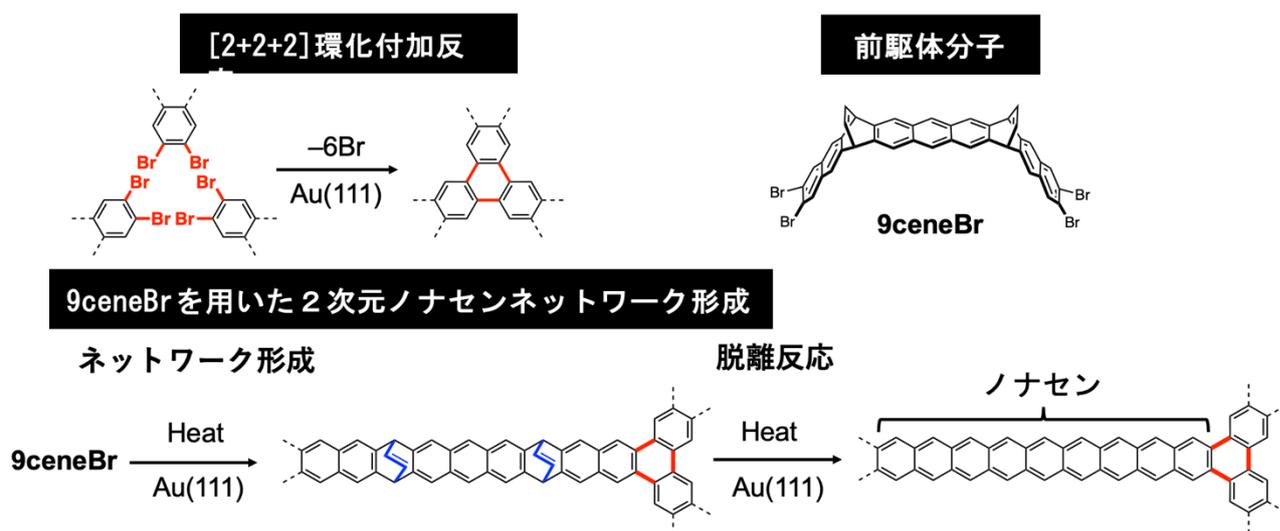


図2 [2+2+2]環化付加反応を利用した2次元ノナセンネットワーク形成

## 研究の結果

前駆体 9ceneBr の合成スキームを図3に示す。まず、鍵化合物1は市販のビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物から合計7ステップを経て合成に成功した。合成検討最適化の結果、7ステップという長い合成ルートにも関わらず総収率27%を与える合成手法を確立した。次に、化合物1と1,2,4,5-テトラブロモベンゼンとの、ベンザインを経由するDiels-Alder反応により、化合物2を収率64%で合成することに成功した。最後に、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノンを用いた酸化反応により、目的の9ceneBrの合成を達成した（収率33%）。化合物は、核磁気共鳴や質量分析などによって同定を行った。

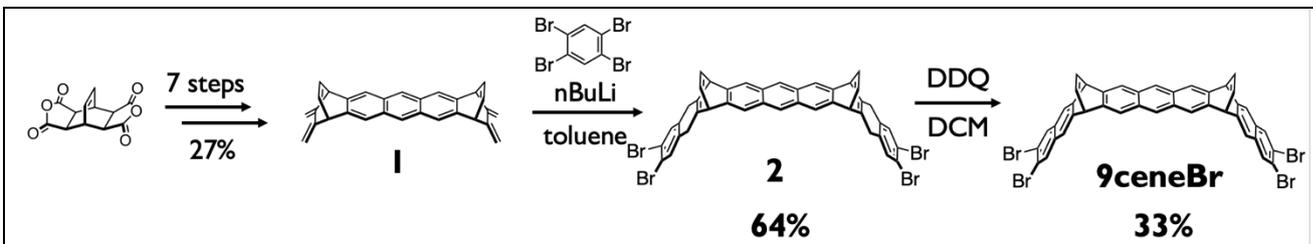


図3 9ceneBrの合成スキーム

さらに、9ceneBrは単結晶X線構造解析にも成功した(図4)。その結果、syn体のみが結晶化されていることが明らかになり、これを表面化学合成に用いた。まず、9ceneBrを超高真空下、200°Cに加熱したAu(111)表面に昇華し、吸着させた。その際、STM観測を行ったところ、9ceneBr中のオレフィンの帰属される明るいスポットを持つ2次元ネットワーク構造が確認された。次に、ノナセン化のため、得られた2次元ネットワーク構造をさらに330°Cで加熱した。その結果、オレフィンの帰属される明るいスポットは消失し、平面構造を有する新たな2次元ネットワーク構造形成が観測された(図4)。一方、詳細な構造決定の結果、ノナセンではなくヘキサセンにフェニル基が縮環した興味深いユニットを持つ構造体が得られていることがわかった。また、STSからは磁性は観測されなかった。

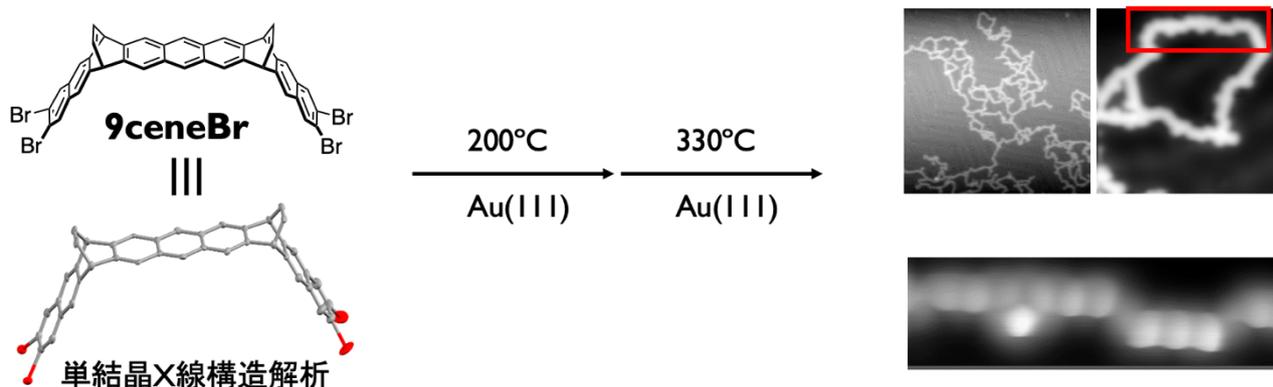


図4 表面化学合成と得られた2次元ネットワーク構造

#### 研究の考察

前駆体骨格中に複数の  $sp^3$  結合を有するが、それらの結合強度に優位な差がないため表面化学反応性を制御できず、予期しない2次元ネットワーク構造形成に至ったと考察した。前駆体のオレフィン部分を置換基変換することで、2次元ノナセンネットワーク形成が望めると考える。また、得られた2次元ネットワークは本来の目的構造体ではないが、従来の有機合成的手法では得られないユニークなものであり、表面化学合成と前駆体分子構造の関係に新しい知見を与えたと言える。