

様式 F - 7 - 1

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成30年度）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	14603
研究代表者	部局	先端科学技術研究科		
	職	教授		
	氏名	山田 容子		

1. 研究種目名 挑戦的研究（萌芽） 2. 課題番号 18K19118

3. 研究課題名 基板上合成による超高次アセン及びその金属錯体の合成と電子構造の解明

4. 補助事業期間 平成30年度～令和元年度

## 5. 研究実績の概要

近年ポストシリコンの新しい材料開発に大きな関心が集まっており、中でもナノカーボン材料は次世代材料としての期待が高く、ボトムアップ・トップダウンのグラフェン・カーボンナノチューブ・グラフェンナノリボン(GNR)の合成開発が盛んである。特にジグザグエッジグラフェンナノリボン(ZGNR)は高い導電性が予想されるにも関わらず、エッジがラジカル性を帯びるため不安定で単離が困難であり、理論研究が先行している。一方、ZGNRの部分構造ともいべき高次アセンも単離精製されたのはヘキサセン(ベンゼン数N = 6)までであり、それ以上長いアセンはスペクトル的に検出されたのみである。本研究では、通常の方法では合成が難しい高次アセンの基板上合成の方法を確立し、その電子構造を明らかにすることを目的として研究を遂行した。

今回我々は、光照射することで定量的にノナセンへと変換可能な前駆体の合成に成功し、R. Fasel教授（スイス）との共同研究により、ベンゼン環が9つ連結したノナセンの基板上合成に成功、走査型プローブ顕微鏡(STM)やノンコンタクト原子間力顕微鏡(nc-AFM)測定によりその電子構造を明らかにした(Nat. Commun. 2019, 10, 861)。ノナセンは中央部分が開殻のピラジカル構造を取ることが理論的に予測されていたが、ノナセンが酸化に対して不安定であるため、実験的な証明は報告されていない。我々は超高真空下基板上での光反応により、Au(111)面上でノナセンを合成し、微分コンダクタンスの測定によりエネルギーギャップを見積もり、理論値と比較することでその構造を明らかにした。またノナセンが金基盤から金原子を引き上げて、中央のベンゼン環で相互作用していることも、実験的に明らかにし、上記の電子構造を裏付けた。

## 6. キーワード

ノナセン 高次アセン グラフェンナノリボン 走査型プローブ顕微鏡(STM) ノンコンタクト原子間力顕微鏡(nc-AFM) 前駆体法 光反応

## 7. 現在までの進捗状況

区分 (1)当初の計画以上に進展している。

理由  
初年度は、ノナセンのビスジケトン前駆体の合成と精製に注力し、高純度のサンプルを得たのち、得られた前駆体の結晶構造を明らかにした。金基板上に昇華したのち光照射することでノナセンへと変換し、走査型プローブ顕微鏡(STM)やノンコンタクト原子間力顕微鏡(nc-AFM)で観測することに成功した(Nat. Commun. 2019, 10, 861)。いくつかのグループがそれぞれオリジナルの前駆体を用いて高次アセンの基板上合成を行っており、この分野の競争は大変厳しいものであるが、我々は単に分子のイメージを観測するだけでなく、連結しているベンゼン環の数とエネルギーギャップの相関を測定に基づいて議論することにより、ノナセンが開殻構造であることを実証することに世界で初めて成功した（ヘプタセン合成はJ. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 11658に報告済）。

他のグループが用いる前駆体は、大気下では加熱により変換するものが多く、光照射に対しては安定であり、基板上でも加熱がチップ操作による反応にとどまる。それに対し我々のビスジケトン前駆体は、大気下では加熱に対して安定であるため取り扱いが容易であり、光照射のみでアセンへと変換する。一方基板上では、光照射、加熱、チップ操作で変換可能であるため、部刺激を使い分けることで局所的にアセンへと変換することも可能であり、今後基板上合成の新しい可能性につながると考えられる。

2 版

## 8. 今後の研究の推進方策

高次アセンは、極細ジグザグナノリボン(ZGNR)と見做すことができ不安定であるが、我々の前駆体法による基板上合成は、超高真空下で反応を進行できるため、高次アセンの合成が可能である。高次アセンの電子構造の解明は、次世代カーボンナノ材料として注目されるGNRの基礎学理に大きく寄与するものである。そこで、さらに長いGNRの合成に挑戦する。また、当初の計画通り、ヘテロ原子を組み込んだヘテロアセンの合成やその物性評価を進める。例えば窒素を導入したアザアセンは、同じ長さのアセンよりも安定性に優れることが期待される。そこでアザアセンを含むヘテロアセンの構造と性質を明らかにする。

前駆体の反応性は、大気中の通常の有機合成雰囲気と、超高真空下基板上では大きく異なるため、通常の合成条件では不可能な反応を起こせる可能性がある。そこで、前駆体の基板上での反応条件を検討し、新たな可能性を模索する。

これまでに、アセンのジプロモ前駆体を加熱すると、アセンの金複合体を生成する事を見出している。より長いアセンにすることで、その反応点にどのような影響があるのか、興味深い。本研究を通じて、高次アセンの電子構造について包括的な知見が得られるよう、前駆体の設計合成を進めていく。

## 9. 次年度使用が生じた理由と使用計画

初年度の結果を受けて、さらに長い合成ステップでの合成が予想されるため、試薬などの消耗品費がより多く必要となることを見込まれるため次年度に繰越すこととした。また2019年度に国際会議での招待講演が重なり、旅費が予定より多く必要になったため今年度の旅費を次年度に繰越すこととした。

## 10. 研究発表（平成30年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Urge Jose I., Mishra Shantanu, Hayashi Hironobu, Wilhelm Jan, Pignedoli Carlo A., Di Giovannantonio Marco, Widmer Roland, Yamashita Masataka, Hieda Nao, Ruffieux Pascal, Yamada Hiroko, Fasel Roman	4. 巻 10
2. 論文標題 On-surface light-induced generation of higher acenes and elucidation of their open-shell character	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 861/1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-019-08650-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 4件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 山田 容子
2. 発表標題 前駆体法による機能性材料開発
3. 学会等名 ハリス理化学研究所イブニングセミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada
2. 発表標題 Visible-light-induced photodecarbonylation of $\alpha$ -diketone-type large acene precursors on Au(111) surface
3. 学会等名 第55回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田 容子
2. 発表標題 Development of $\pi$ -Extended Aromatic Materials Using Precursor Approach
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroko Yamada
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Large Acenes and Porphyrin(2.1.2.1) Nanobelt
3. 学会等名 The third international symposium on the synthesis and application of curved organic $\pi$ -molecules & materials(Curo- $\pi$ -3) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroko Yamada, Hironobu Hayashi
2. 発表標題 Precursor Approach for On-Surface Synthesis
3. 学会等名 International workshop On-Surface Synthesis (OSS18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

2 版

1. 発表者名 Hironobu Hayashi, Hiroko Yamada
2. 発表標題 On-Surface Synthesis of Self-Assembled Graphene Nanoribbon from Partially Fluorinated Precursors
3. 学会等名 International workshop On-Surface Synthesis (OSS18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

1 1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件 (うち出願0件 / うち取得0件)

1 2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1 3. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	EMPA	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

1 4. 備考

奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 <a href="http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/publication.html">http://mswebs.naist.jp/LABs/env_photo_greenmat/publication.html</a>
---