

ベンゾキノン骨格を有するトリプチセン誘導体を用いた 分子性ハニカム構造の構築とその結晶構造および物性

¹名古屋大, ²エジンバラ大, ³韓国カトリック大, ⁴ソウル大, ⁵奈良女子大
○珠玖良昭¹, QU Amy², HYUN Chang Seok³, RYU Young Jun³, AN Byeong-Kwan³, KWON Ji Eon⁴, PARK Soo Young⁴, 土射津昌久⁵, 阿波賀邦夫¹

Crystal structures and physical properties of molecular based honeycomb structure formed by triptycene derivatives annulated with benzoquinone skeletons

○Yoshiaki Shuku¹, Amy Qu², Chang Seok Hyun³, Young Jun Ryu³, Byeong-Kwan An³, Ji Eon Kwon⁴, Soo Young Park⁴, Masahisa Tsuchiizu⁵, Kunio Awaga¹

¹ Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

² School of Chemistry, The University of Edinburgh, UK

³ Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Korea

⁴ Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Korea

⁵ Department of Physics, Nara Women's University, Japan

【Abstract】 The carbon allotropes based on sp^2 carbon, namely graphene and theoretically predicted K_4 carbon are known to exhibit unique band structure such as Dirac cones. To create those structures using molecules instead of carbon atoms, we focused on triangle molecule NDI- Δ [1] and paddle wheel-shaped molecules *p*-TT [2] and *o*-TT (Fig. 1). In previous work, we have successfully obtained a highly isotropic 3D crystal structure, which is isostructure to K_4 carbon, by using NDI- Δ radical anion as a building block [3]. In our present work, electron accepting molecules *p*-TT and *o*-TT (Fig. 2) were used as building blocks and their reduced species were revealed to form 2D honeycomb structure with strong π - π interaction (Fig. 3) and coordination bonds (Fig. 4) between anionic radical species, respectively. The electronic band calculation on the crystal structure of $Rb_3 \cdot p$ -TT exhibits Dirac cones and flat bands.

【序】 グラフェンや理論的に提案されている K_4 炭素といった、 sp^2 炭素によって構成された炭素の同素体はディラックコーンなど特徴的なバンド構造を有することが知られている。我々はこのような構造を構築するための分子性のビルディングブロックとして、三角形分子である NDI- Δ [1] や paddlewheel 型分子である *p*-TT [2] および *o*-TT (Fig. 1) のアニオンラジカル種に着目し、結晶作成を行った。我々は、現在までに NDI- Δ の還元種を用い K_4 炭素と等構造な三次元的かつ等方的な結晶構造を構築することに成功している[3]。本研究で用いた *p*-TT および *o*-TT は、分子内に3つの *p*-および *o*-ベンゾキノン骨格を有しており、還元によりラジカルアニオン種を生成することが期待される。ラジカル種は通常より強い π - π 相互作用を有することや、*o*-TT の酸素原子による遷移金属イオンへのキレート配位能は多次元構造の構築に有用である。このような分子を、有機開殻分子による二次元ハニカム構造の構築のためのビルディングブロックとして用い、結晶作成およびそれらの物性探索を行った。

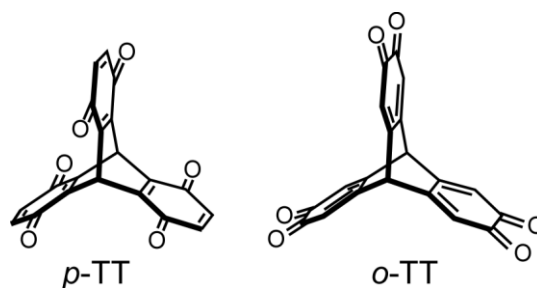


Fig. 1. Molecular structures of *p*-TT and *o*-TT.

【実験・結果】 *p*-TT および *o*-TT の電子アクセプター性を調べるため、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを電解質 (0.1 M) とした *p*-TT のアセトニトリル溶液 (1mM) および *o*-TT 溶液の DMF 溶液 (1mM) のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った (Fig. 2)。 *p*-TT および *o*-TT はベンゾキノン骨格の特徴を反映し、 -0.69 および -0.57V vs Fc/Fc^+ に第一還元電位を有するアクセプター性分子であることが確認された。また、還元波が三つに分裂していることから、*p*-TT および *o*-TT の三つの等価なベンゾキノン骨格同士が電子的な相互作用を有していることが分かる。このことは、分子軌道計算により求めた LUMO や LUMO+1 が分子全体に広がっていることから確認できる。

次に、*p*-TT を電気化学的に、*o*-TT を化学的に還元することにより、それぞれのラジカルアニオン種の合成、結晶化を行った。その結果、トリアニオン塩 $\text{Rb}_3 \cdot \text{p-TT}^{3-}$ の赤色柱状結晶およびジアニオン錯体 $\text{Co}^{\text{II}} \cdot \text{o-TT}^{2-}$ の黒色板状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、 $\text{Rb}_3 \cdot \text{p-TT}$ および $\text{Co} \cdot \text{o-TT}$ の空間群はそれぞれ *P6/m*、*Cmcm* と高い対称性を有していた。また、分子の結合距離からベンゾキノン部位の価数を見積もったところ、測定を行った -150°C において、*p*-TT の三つの *p*-ベンゾキノン部位は全て -1 価であったが、*o*-TT の *o*-ベンゾキノン部位は二つが -1 価で一つが 0 価と分子内で電荷の局在が見られた。分子間のつながりを見ると、*p*-TT は分子間の強い π - π 相互作用を、*o*-TT は *o*-ベンゾキノン部位が Co^{II} への配位結合を、それぞれ三方向に持つことにより、二次元のハニカム状の格子を形成していた。

$\text{Rb}_3 \cdot \text{p-TT}$ について、得られた結晶構造を基にバンド計算を行ったところ、結晶構造の高い対称性を反映して、特徴的なディラックコーンおよびフラットバンドを持つことが分かった。

発表では、*p*-TT ラジカル塩および *o*-TT ラジカルアニオン錯体の結晶構造に加え、バンド計算や固体の物性測定の結果について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] S. T. Schneebeli *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13100 (2013).
- [2] G. A. Russell *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1560 (1981).
- [3] A. Mizuno *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7612 (2015).

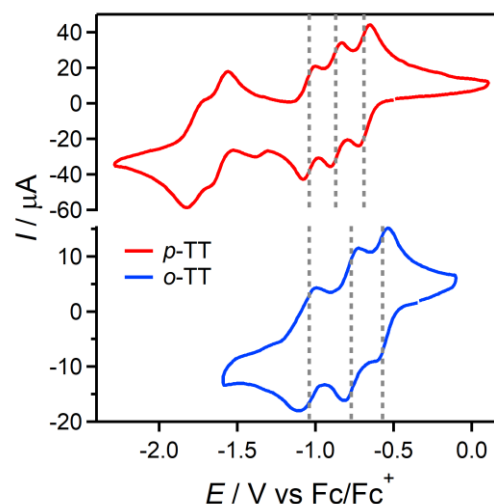


Fig. 2. CVs of the 1 mM solution of *p*-TT in MeCN and *o*-TT in DMF.

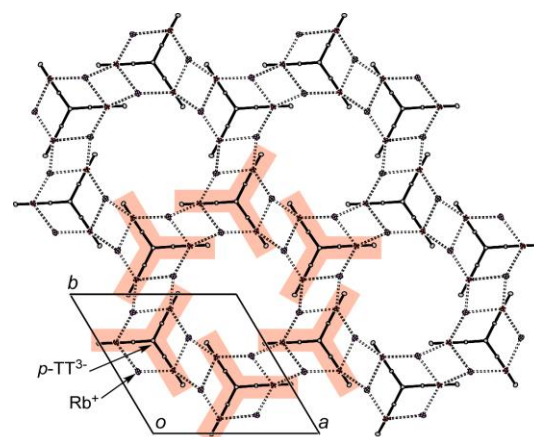


Fig. 3. Crystal structure of $\text{Rb}_3 \cdot \text{p-TT}^{3-}$.

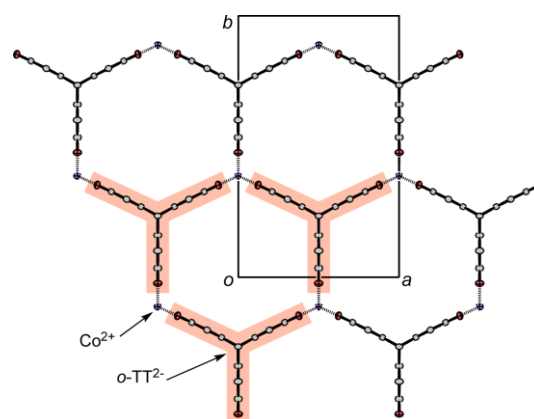


Fig. 4. Crystal structure of $\text{Co}^{\text{II}} \cdot \text{o-TT}^{2-}$.