

周期孔を有する窒素ドーパ型ナノチューブ分子 A nitrogen-doped nanotube molecule with atom vacancy defects

池本晃喜^{1,2}, 梁承民¹, 内藤久資³, 小谷元子^{4,5}, 佐藤宗太^{1,2}, 磯部寛之^{1,2*}

¹ 東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷

² JST, ERATO, 磯部縮退 π 集積プロジェクト, 〒113-0033 東京都文京区本郷

³ 名古屋大学大学院多元数理科学研究科, 〒464-8602 愛知県名古屋市千種区

⁴ 東北大学材料科学高等研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区

⁵ 東北大学大学院理学研究科数学専攻, 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区

Koki IKEMOTO^{1,2}, Seungmin YANG¹, Hisashi NAITO³, Motoko KOTANI^{4,5}, Sota SATO^{1,2} and Hiroyuki ISOBE^{1,2*}

¹ Department of Chemistry, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

² JST, ERATO, Isobe Degenerate π -Integration Project, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

³ Graduate School of Mathematics, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan

⁴ Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

⁵ Mathematical Institute, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

1 はじめに

窒素ドーパ型カーボンナノチューブは、炭素原子のみからなるカーボンナノチューブとは異なる物性を示すことから大きな注目を集めている。しかしながら、これまで、一義的な構造を有した分子性の窒素ドーパ型ナノチューブが存在しなかったため、窒素ドーパが及ぼす効果について、実験データに基づいて精密な議論を行うことは不可能であった。本研究では、8個のピリジン環と32個の1,3,5-三置換ベンゼン環(フェナイン)を連結させることで、8個の窒素原子が埋め込まれたナノチューブ分子(窒素ドーパ型フェナインナノチューブ)を合成し、その電子・光学物性を実験的に明らかにした。

2 実験

窒素ドーパ型フェナインナノチューブ(NpNT)は、1-ブロモ-3-クロロベンゼン、2,6-ジブロモピリジンを原料として、10工程、総収率1.4%で合成した。NMR測定および質量分析によって、分子式C₂₉₆H₂₅₆N₈を有するNpNTの生成を確認した。さらに、1,2-ジクロロエタン/2-プロパノール中から、NpNTの単結晶を得て、KEK PF BL17Aビームラインの高輝度X線を用いて測定を行った。

3 結果および考察

最終的に電子密度分布解析の結果から明らかになったNpNTのX線構造を図1に示す。NpNTは筒の軸周りに45°回転したディスオーダー構造をとっており、各ディスオーダー構造の占有率は88%、12%であった。また電子密度分布解析によって得られた静電ポテンシャルマップにおいては、ドーパした窒

素原子近傍で負のポテンシャルを有しており、窒素ドーパの電子的効果を明らかにすることが出来た。この窒素ドーパの効果は、光学測定からも明らかとなり、窒素ドーパによってLUMOが低下しバンドギャップが狭小化していることが分かった。

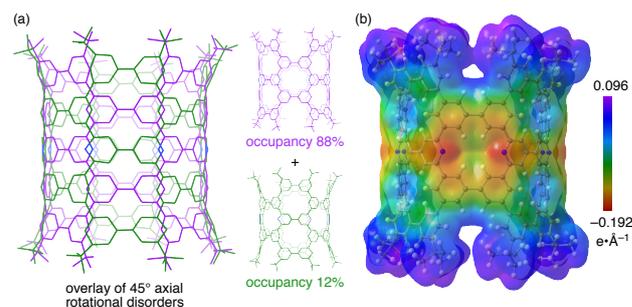


図1. NpNTの単結晶X線構造。(a) ディスオーダー構造。(b) 実験的に決定した静電ポテンシャルマップ。

4 まとめ

窒素ドーパ型ナノチューブ分子NpNTの合成に成功し、窒素ドーパによる電子・光学物性への影響を明らかにした。

謝辞

本研究の一部はJST, ERATO (JPMJER1301) および科研費(17H01033, 17K05772, 19H02552)の支援を受けました。

参考文献

[1] K. Ikemoto, S. Yang, H. Naito, M. Kotani, S. Sato, H. Isobe, *Nat. Commun.* **11**, 1807 (2020).

* isobe@chem.s.u-tokyo.ac.jp