

生越 友樹

京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻
教授

新物質群「3次元カーボン構造体」と革新的触媒反応

§ 1. 研究成果の概要

平成 30 年度は、革新的触媒反応で鍵となる新物質群 3 次元(3D)カーボン構造体の拡充を目指し、様々なビルディングブロックを合成し、その炭素化を行った。各グループが準備したカーボン前駆体候補となる様々な化合物の熱分解挙動を検討することで、結晶性 3D カーボン構造体調製に必要な条件の探索が大幅に進んだ。高い炭素化効率を実現するためには、特定の官能基を導入すればいいことが分かった。従来、3D カーボン構造体を与えるビルディングブロックはポルフィリン系分子に限定されていたが、他の芳香族分子を焼成することでも、高収率で炭素化が可能であることを見出し、さらに、3D カーボン構造体候補であるグラフィジン(GDY)について、多彩な GDY 誘導体の合成を行った。ピラー[5]アレーンと金属配位サイトを導入した 3D カーボン構造体の合成にも成功し、本研究が始まるまでは限られた例で達成されていた 3D カーボン構造体が、違う系で達成することができ、この材料群を拡張することができた。炭素源のピラー[n]アレーンを基板表面に高密度で配列化を目指した無機基板は、アニオン性を有しているため、基板表面への親和性を向上させるために、カチオン性を有するピラーアレーンを合成し、基板への配列を検討した。その結果、基板表面で五角形、六角形に由来する特徴的な配列構造を形成することを見出した。また CO₂を CO へ転換する電極触媒として作用する Fe 含有 3D カーボンの調製に成功した。前駆体の結晶化度を高めることで、より高温で熱処理しても結晶性 3D カーボンが得られることを見出した。Mo 単原子サイトを埋め込んだカーボンの調製にも成功した。他 CREST チームとの共同研究も進めることができ、カーボン上のラジカルを利用する有機合成反応の開発に関しては、白川チームと、また、カーボンを電極とした有機電解合成に関しては、跡部チームとの共同研究を進めている。さらに 3D カーボン構造体の電極触媒としての応用を目指し、第一原理計算による最適構造の考察、モデル触媒を用いガス拡散電極を構築した。また、有機合成の触媒、二次電池の負極としての性能を評価した。

【代表的な原著論文】

1. Tomoki Ogoshi, Shu Takashima, Natsumi Inada, Hitoshi Asakawa, Takeshi Fukuma, Yoshiaki Shoji, Takashi Kajitani, Takahiro Fukushima, Tomofumi Tada, Tomonori Dotera, Takahiro Kakuta, Tada-aki Yamagishi, “Ring shape-dependent self-sorting of pillar[n]arenes assembled on a surface” *Communications Chemistry*, vol.1, No.1, p.92, 2018.
2. T. Ogoshi, R. Sueto, M. Yagyu, R. Kojima, T. Kakuta, T. Yamagishi, K. Doitomi, A. K. Tummanapelli, H. Hirao, Y. Sakata, S. Akine, M. Mizuno, Molecular weight fractionation by confinement of polymer in one-dimensional pillar[5]arene channels *Nat. Commun.* 10(1), 479, 2019.
3. R. Toyoda, R. Sakamoto, N. Fukui, R. Matsuoka, M. Tsuchiya, H. Nishihara, A single-stranded coordination copolymer affords heterostructure observation and photoluminescence intensification, *Science Adv.* 5(1) eaau0637, 2019.

§ 2. 研究実施体制

(1) 生越グループ

- ① 研究代表者: 生越 友樹(京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 教授)
- ② 研究項目
 - ・新物質群「3次元カーボン構造体」と革新的触媒反応

(2) 坂本グループ

- ① 研究代表者: 坂本 良太(東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助教)
- ② 研究項目
 - ・高分子結晶を用いた 3D カーボン合成と電極への応用

(3) 西原グループ

- ① 研究代表者: 西原 洋知(東北大学多元物質科学研究所 准教授)
- ② 研究項目
 - ・3次元カーボン構造体合成法の拡張および一般化

(4) 仁科グループ(岡山大学)

- ① 研究代表者: 仁科 勇太(岡山大学異分野融合先端研究コア 研究教授)
- ② 研究項目
 - ・プラズマや電気を用いる 3D カーボン構造体の合成

(5) 神谷グループ(大阪大学)

- ① 研究代表者: 神谷 和秀(大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 准教授)
- ② 研究項目
 - ・3D カーボン構造体の電極触媒能評価
 - ・第一原理計算による 3D カーボン構造体の最適構造の探索