

戦略的創造研究推進事業 さきがけネットワーク

研究課題「有機化学的手法による

結晶性 3 次元カーボン構造体の合成」

研究終了報告書

研究期間 平成 2 9 年 1 2 月～平成 3 1 年 3 月

研究代表者：生越 友樹
(京都大学大学院工学研究科、教授)

§ 1 実施概要

(1) 実施概要

(研究実施内容や経緯、得られた成果等の研究全体概要を、簡単に分かり易く、概ね1ページ程度でまとめてください。研究グループごとの成果についても記載してください。)

本研究では、新物質群 3次元(3D)カーボン構造体の創出を目指し、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。その結果高い炭素化効率を実現するには、エチニル基の導入が有用であることが分かった。これにより、本研究前までは、3Dカーボン構造体の創出にビルディングブロックがポルフィリン系分子に限定されていたのが、テトラフェニルメタン骨格にエチニル基を導入した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が見出された。さらに3Dカーボン構造体候補であるグラフィジイン(GDY)について、多彩なGDY誘導体の合成を行うことができた。以上のことから、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。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、水を浄化するための分離膜、二次電池の負極としての性能を評価した。以下に各グループの成果について詳細を示す。

生越グループ

Pillar[n]arene、テトラフェニルメタン、ヘテロ元素含有多核芳香族分子骨格にエチニル基を導入したビルディングブロックを合成した。西原グループにより焼成したところ、テトラフェニルメタン骨格の場合は高効率で炭素化できた。Pillar[n]arene、テトラフェニルメタンでは、均一な空孔を有したポラスカーボンであった。また炭素源のPillar[n]areneを基板表面に高密度で配列化できることを見出した。

西原グループ

結晶性3Dカーボン構造体の前駆体となる分子結晶のパッキング構造の制御は、カーボンの構造制御に重要なファクターとなる。本研究では、結晶性3Dカーボン構造体の前駆体として見出している環状Niポルフィリン二量体の粉末結晶に、ゲストの気体分子を接触させるだけでパッキング構造を可変できることを見出した。また、環状Niポルフィリン二量体の類縁化合物を中心とする種々の有機化合物の炭素化挙動を検討することで、結晶性3Dカーボン構造体を得るために前駆体が満たすべき条件を抽出できた。

坂本グループ

トリフェニレンをコアとするTP-GDY類縁体の多層ドメインの合成を報告した。また、ピラジンをコアとする類縁体PR-GDYの液液界面合成にも成功した。PR-GDYは酸および塩基性水溶液中、水素発生反応(HER)触媒活性を示すことを見出した。GDYのABC積層構造が、近年の物理学でホットなトピックであるトポロジカル相の一つ、線ノード半金属性をもたらすと

いう理論予測を理論物理の研究者と共同で報告し、境界領域への進出も果たした。

神谷グループ

3D カーボン構造体の電極触媒材料の応用に向けた検討を行った。第一原理計算により単一金属原子触媒の最適構造を合成班に提案した。炭化水素酸化および窒素還元反応へ展開するためのガス拡散電極の立ち上げ、モデル触媒を用いて活性を評価した。

仁科グループ

3D カーボンの多機能探索の開拓に取り組んだ。微細化等のプロセス開発に加え、具体的な用途として、有機合成の触媒、水を浄化するための分離膜、二次電池の負極としての性能を評価した。

(2) 顕著な成果

- ・炭素源の Pillar[n]arene を基板表面に高密度で配列化できることを見出した。

T. Ogoshi, S. Takashima, N. Inada, H. Asakawa, T. Fukuma, Y. Shoji, T. Kajitani, T. Fukushima, T. Tada, T. Dotera, T. Kakuta, T. Yamagishi, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 92.
(プレスリリース 金沢大学、EurekAlert (AAAS)、現代化学での解説記事)

- ・結晶性 3D カーボン構造体の前駆体である環状 Ni ポルフィリン二量体のパッキング構造が、ゲスト分子を蒸気で挿入するだけで可変できることを見出した。

H. Nishihara, M. Ohwada, T. Kamimura, M. Nishimura, H. Tanaka, S. Hiraide, M. T. Miyahara, K. Ariga, Q. Ji, J. Maruyama, F. Tani, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7822.

- ・有機合成反応 (カップリング反応) の触媒として、窒素をドーピングしたカーボンが効果的であることを示した。

M. S. Ahmad, H. Suzuki, C. Wang, m. Zhao, Y. Nishina, *J. Catal.* **2018**, *365*, 344.

- ・単一金属原子から成る COF 系触媒の二酸化炭素還元能に関する報告

P. Su, K. Iwase, T. Harada, K. Kamiya, S. Nakanishi, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3941.
(Highlighted in ChemSciPick and Chemistry world)

- ・GDY ピラジン誘導体の HER 活性に関する報告

R. Sakamoto, R. Shiotsuki, K. Wada, N. Fukui, H. Maeda, J. Komeda, R. Sekine, K. Harano, H. Nishihara, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 22189-22194.

<基礎研究としての成果>

本研究では、これまで Pillar[n]arene、ポルフィリン 2 量体でのみといったごく限られた系で成功していた 3D カーボン構造体合成・応用展開の化学を拡張することに成功した。具体

的には、ポルフィリン1量体、テトラフェニルメタン骨格にエチニル基を導入した化合物において、高い炭素化収率を示し、結晶性・空間を有したカーボンが得られた。3Dカーボン構造体を合成するためにエチニル基を導入することが有用でありことを基に、今後様々な3Dカーボン構造体の創出が可能になると期待される。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「生越」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	生越 友樹	京都大学大学院 工学研究科	教授	H29. 12～H31. 3
	畠山 琢次	関西学院大学 理工学部化学科	教授	H29. 12～H31. 3

研究項目

(1-1) Pillar[n]arene を前駆体に用いた結晶性カーボン構造体の合成

①重合性部位の導入：エチニル部位の導入

②分子パッキング性の向上：ベンゼン環部位導入による π スタッキング向上

③機能化のための金属配位子導入：ピリジン系配位子の導入

(1-2) ヘテロ元素含有多核芳香族分子を前駆体に用いた結晶性カーボン構造体の合成

重合性部位の導入：エチニル部位の導入

②「西原」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	西原 洋知	東北大学多元物質科学 研究所	准教授	H29. 12～H31. 3
	谷 文都	九州大学先導物質化学 研究所	准教授	H29. 12～H31. 3
	浅川 雅	金沢大学理工研究域	准教授	H29. 12～H31. 3
	平尾 一	香港城市大学化学系	副教授	H29. 12～H31. 3

研究項目

(2-1) 結晶性 3D カーボン構造体のキャラクタリゼーション

①AFM による結晶性 3D カーボン構造体の構造解析

②カーボン前駆体の有機結晶の多孔化

(2-2) 有機結晶の熱分解過程の解析と反応機構の解明

③「坂本」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	坂本 良太	東京大学大学院理学系	助教	H29. 12～H31. 3

		研究科		
--	--	-----	--	--

研究項目

- (3-1) グラフィジン類を前駆体とした結晶性 3D カーボン構造体の合成
- (3-2) 金属錯体・有機ナノシートを前駆体とした結晶性 3D カーボン構造体の合成

④「神谷」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	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	H29.12~H31.3

研究項目

- ・ 3D カーボン構造体の電極触媒材料への展開
- ・ 3D カーボン構造体の理論的研究による最適構造の提唱

⑤「仁科」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	仁科 勇太	岡山大学異分野融合先端研究コア	研究教授	H29.12~H31.3

研究項目

- (5-1) 結晶性 3D カーボン構造体の加工：結晶性 3D カーボン構造体の用途に合わせた膜・粉体・分散液への加工技術の開発

H30年3月までに加工技術の開発

- (5-2) 有機合成触媒：有機合成の触媒または触媒担体としての性能評価

H31年3月までにラジカル反応の触媒としての性能を評価

- (5-3) 分離膜：結晶性 3D カーボン構造体の空間サイズの制御と、その空間を通過する分子のサイズの解明を基にした汚染水や海水の浄化・淡水化

H31年3月までに分離効率を評価

- (5-4) 電極：結晶性 3D カーボン構造体の導電性を利用し、電極への応用

H31年3月までに充放電特性を評価

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

・CREST採択を契機に、同さきがけ領域研究者 東京工業大学 稲木信介 准教授との連携をスタートした。

・坂本 G は、Prof. Pilar Amo-Ochoa, Prof. Félix Zamora との二次元ナノシートに関する共同研究を開始し、研究期間内には先方の学生 (Mr. Javier Conesa) の受け入れを行った。

・ 仁科Gは、3Dカーボンを有機合成の触媒に用いる共同研究をCREST代表者の関西学院大学 白川英二 教授、および同CREST代表者の横浜国立大学 跡部真人 教授とスタートした。