

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01738

研究課題名(和文) 錯体ナノ空間による新奇ナノカーボン材料の創製と機能開拓

研究課題名(英文) Fabrication of nanocarbon materials mediated by coordination nanospaces

研究代表者

北尾 岳史 (Kitao, Takashi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：70830769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年、グラフェンをテープ状に切り出した構造をもつグラフェンナノリボン(GNR)が大きな注目を集めている。GNRはエッジ構造やリボン幅を変えることで、バンドギャップ、キャリア移動度、スピン状態などの物理的性質を自在に制御することが可能である。しかし、リボン構造に基づく特異な物性は、理論研究が先行しており、物性解明や材料応用のためには、GNRの合理的作製技術の開発が強く求められてきた。本研究では、多孔性金属錯体(MOF)を鋳型としたGNR合成法を開発し、ポリアセンを初めとする未踏ナノカーボンの創製に成功し、それらの物性解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では高分子材料化学、ナノカーボン化学、構造有機化学、錯体化学を横断した学際的な分野に挑戦し、従来法では合成が困難であった新規ナノカーボン物質を作り出すことに成功した。鋳型となるMOFは簡便に作製することができるため、本手法によって、構造が精密に制御されたGNRのバルクスケール合成が初めて可能になった。そのため、GNRの様々な分野へのサンプル提供が可能になり、光電子デバイスの機能向上など、材料化学に大きく貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Graphene nanoribbons (GNRs), defined as nanometer-wide stripes of graphene, have attracted significant attention as candidates for next-generation semiconductor materials. The structural perfection of GNRs is an essential issue because their physical properties are critically dependent on nanoribbon's width and edge geometry. Metal-organic frameworks (MOFs), porous materials formed through the self-assembly of metal ions and organic ligands, have been applied to a variety of applications, including gas storage, separation, and catalysis. MOFs have the advantages of the tunable and regulated nature of their nanospaces and have been shown to provide an ideal compartment for controlling the arrangement of guest species through the geometrical constraint of host pores, as well as non-covalent interactions between host and guest. Here, we disclosed a new method for the synthesis of GNRs utilizing the MOFs as a template.

研究分野：高分子、錯体、ナノカーボン化学

キーワード：グラフェンナノリボン 多孔性金属錯体(MOF) ナノカーボン ホスト-ゲスト

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

20世紀の終盤から今世紀にかけて、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなど様々なナノカーボン材料が発見された。それ以降、ナノカーボンの特異な構造や物性は、物理・化学・工学分野の多くの研究者を巻き込み、ナノサイエンス研究の大きな潮流を創出している。中でも、近年、グラフェンをテープ状に切り出した構造をもつグラフェンナノリボン(GNR)が大きな注目を集めている。GNRは炭素原子の配列構造(エッジ構造)やリボン幅を変えることで、バンドギャップ、キャリア移動度、スピン状態などの物理的性質を自在に制御することが可能である。さらに、異なる構造のGNRをつなげることで、接合部にトポロジに保護された局在状態が生じるため、トポロジカルエンジニアリングの材料としても期待されている。しかし、炭素原子の幾何学配置に基づく特異な物性は、理論研究が先行しており、物性解明や材料応用のためには、GNRの合理的な作製技術の開発が強く求められてきた。

一方、金属イオンと有機配位子との交互配列自己集合によって、ナノサイズの規則的な空間を有する多孔性金属錯体(MOF)の研究が、世界中で盛んになされている。MOFは、金属イオンと有機配位子の組み合わせを適切に選択することで、細孔構造(次元性、細孔サイズ・形)を自在に設計することができる。このような特徴から、近年では幅広い機能の創製や応用が検討されており、その対象は、ガスを始めとした小分子から高分子に至るまで多岐に渡っている。しかし、これまでのMOFの研究では、MOFの周期構造を原子レベルで材料に転写した例は全くなく、原子や分子が自在配列した空間としての機能が十分生かされていないのが現状であった。

一方、金属イオンと有機配位子との交互配列自己集合によって、ナノサイズの規則的な空間を有する多孔性金属錯体(MOF)の研究が、世界中で盛んになされている。MOFは、金属イオンと有機配位子の組み合わせを適切に選択することで、細孔構造(次元性、細孔サイズ・形)を自在に設計することができる。このような特徴から、近年では幅広い機能の創製や応用が検討されており、その対象は、ガスを始めとした小分子から高分子に至るまで多岐に渡っている。しかし、これまでのMOFの研究では、MOFの周期構造を原子レベルで材料に転写した例は全くなく、原子や分子が自在配列した空間としての機能が十分生かされていないのが現状であった。

### 2. 研究の目的

最近、我々はMOFのナノ空間が炭素原子の配列構造制御に利用できる可能性を示した。MOFは高い構造設計性に加えて、配位結合によって骨格が構築されているため、キレート剤を用いることで温和な条件で骨格の除去が可能である。MOFがもつこれらの特徴に着目し、MOFのナノ細孔内で多環芳香族化合物を反応させ、反応位置を制御することで、アームチェア型GNRをバルクスケールで精密合成することに世界で初めて成功した(J. Am. Chem. Soc., 2020, 142, 5509)。本申請研究では、「MOF 鑄型法によるナノカーボン材料の精密合成」の化学をさらに発展させ、その特徴の増幅と先鋭化を図るために、理論研究から材料としての有望性が期待されている未踏GNRを、MOFの一次元細孔内で合成することで、本手法の有用性を実証する。具体的には、ベンゼン一個分の幅しかないジグザグエッジGNR「ポリアセン」をターゲットとして研究を行った。ポリアセンはベンゼン環の数が増えるほど不安定になり、すぐに二量化や酸化がおこる。効率的にベンゼン環を伸長させる有用な手法もないため、現在、ベンゼン環が12個縮環したドデカセン以上は合成・単離がなされていない(F. Eisenhut, et al., ACS Nano, 2020, 14, 1011)。そこで、MOFのナノ空間を用いて反応の規制や生成物を孤立させることで、ポリアセンを合理的に合成する。

### 3. 研究の方法

ホスト錯体として、高い熱安定性を持ち、一次元細孔を有する、 $[\text{ZrO}(4,4\text{-biphenyldicarboxylate})_n]$ を用いた。ポリアセンの合成の為に、モノマーとして2,6-ビス(プロモメチル)ナフタレン(BBMN: サイズ =  $5.0 \times 10.8 \text{ \AA}^2$ )を選定した。BBMNを単に加熱しただけでは、枝分かれ構造が形成されるが、MOFの細孔内では、架橋反応が抑制できるため、直鎖状の高分子が得られるはずである。そこで、MOFの細孔内にBBMNを導入し、適宜加熱温度・時間を最適化することで、ポリアセンの合成を目指した。

### 4. 研究成果

MDシミュレーションから、BBMNはMOFの細孔内で重なり合うことなく、細孔方向に沿って配列していることが示唆された。複合体を真空下  $250^\circ\text{C}$  で24時間加熱することで重合を行い、MOFとPTHAの複合体を得た。XRPDおよびSEM測定から、重合反応はMOFの細孔内で進行していることを確認した。その後、キレート剤を用いてMOFを除去することで複合体からPTHAを単離し、分子構造を種々の測定によって詳細に調べた。モノマーのみを加熱した場合、分子間の架橋反応が進行し、枝分かれ構造を有する生成物が確認された。一方MOFから単離したPTHAは、IR測定において  $800\text{-}900\text{cm}^{-1}$  付近のベンゼン環のC-H面外変角振動に由来するピークが確認され、架橋反応が抑制されていることが分かった。固体  $^{13}\text{C}$ -NMR測定の結

果、38 ppm 付近にピークが観測され、ラダー化反応が進行していることが確認された。また、カルボニル基やヒドロキシ基に由来するピークが観測されず、重合や単離過程で酸化反応などの副反応が起こっていないことが確認された。さらに MALDI-TOF MS 測定から、モノマーユニットの分子量に由来する 152 毎の繰り返しピークが観測され、最大で環が数十個連結した PTHA が形成されていることが分かった。続いて、PTHA を加熱することで、ポリアセンへと変換することに成功した。以上、本研究では、MOF を用いることで、これまでの最長記録を大幅に更新する、ベンゼン環が数十個連結したポリアセンを合成することに世界で初めて成功し、その物理化学性質の一端を明らかにした。我々が開発した MOF 鋳型法はスケールアップができるため（MOF 自体はトンスケールでの製造可）、太陽電池や触媒など様々な分野におけるポリアセンの利用が可能になることから、材料科学分野への波及効果は極めて大きいと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lo Shao Wei, Kitao Takashi, Nada Yusuke, Murata Kei, Ishii Kazuyuki, Uemura Takashi	4. 巻 60
2. 論文標題 Chiral Induction in Buckminsterfullerene Using a Metal?Organic Framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 17947 ~ 17951
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202105967	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Miura Takumi, Kitao Takashi, Uemura Takashi	4. 巻 126
2. 論文標題 Nanoconfinement of an Otherwise Useless Fluorophore in Metal?Organic Frameworks to Elicit and Tune Emission	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6628 ~ 6636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00574	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Kitao Takashi	4. 巻 54
2. 論文標題 Controlled assemblies of conjugated polymers in metal?organic frameworks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1045 ~ 1053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00657-5	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Kitao Takashi, Zhang Xiyuan, Uemura Takashi	4. 巻 13
2. 論文標題 Nanoconfined synthesis of conjugated ladder polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5003 ~ 5018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2py00809b	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Kitao Takashi、Legrand Alexandre、Mori Taizo、Ariga Katsuhiko、Uemura Takashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Preferential orientation of anisotropic polythiophene rods toward macroscopic chain ordering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecular Systems Design & Engineering	6. 最初と最後の頁 316 ~ 322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2me00204c	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Zhang Xiyuan、Kitao Takashi、Nishijima Ami、Uemura Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Thermal Transformation of Polyacrylonitrile Accelerated by the Formation of Ultrathin Nanosheets in a Metal-Organic Framework	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 415 ~ 420
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.3c00072	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Kitao Takashi、Miura Takumi、Nakayama Ryo、Tsutsui Yusuke、Chan Yee Seng、Hayashi Hironobu、Yamada Hiroko、Seki Shu、Hitosugi Taro、Uemura Takashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Synthesis of polyacene by using a metal-organic framework	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Synthesis	6. 最初と最後の頁 848 ~ 854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s44160-023-00310-w	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 三浦 匠、北尾 岳史、植村 卓史
2. 発表標題 錯体ナノ空間を用いた芳香族ラダー高分子の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北尾 岳史、中田 和希、植村 卓史
2. 発表標題 MOFナノ空間によるグラフェンナノリボンの精密合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北尾 岳史
2. 発表標題 MOFナノ空間が可能にする単原子層物質科学の新展開
3. 学会等名 2021年度第2回界面ナノ科学研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北尾 岳史
2. 発表標題 ナノ空間情報の転写による超精密単原子層物質の創製
3. 学会等名 第3回有機化学学生ウェビナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 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
---------	---------