

# 熊谷研究助成表彰報告書

(令和元年度 助成分)

令和 3年 6月 1日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

北尾 岳史 (東京大学大学院)

所属学部学科・所属部課室・役職

工学系研究科・応用化学専攻・助教

氏名 北尾 岳史



貴財団より助成を受けました件につき下記の通り (最終) 報告致します。

1. 研究テーマ及び期間 錯体ナノ空間を用いた新規トポロジカルナノカーボン材料の創製 研究期間：令和元年4月～令和元年3月
2. 共同研究者名 無し
3. 成果の概要 <p>現在の半導体デバイスの多くはシリコンを用いて作製されているが、微細化による性能向上が今後鈍化していくことが予想されている中、この状況を打破するための解決策が強く望まれている。シリコンに代わる新しい半導体材料の開発は、デバイスの性能向上に大きく寄与するはずである。そんな中、シリコンの100倍以上のキャリア移動度を有し、高い電流密度耐性を有するグラフェンが、大きな注目を集めている。しかし、グラフェン自体はバンドギャップを持たないため、半導体材料としての利用は難しい。これに対して、グラフェンをテープ状に切り出した構造を持つグラフェンナノリボン(GNR)は、グラフェンの優れた特性である高いキャリア移動特性を残しながら、電子の閉じ込め効果によってバンドギャップが形成される。そのため、GNRは次世代の電子デバイスの根幹を担う半導体材料として、近年活発に研究がなされている。さらに、GNRはエッジ構造(ジグザグ型、アームチェア型)や幅によって、バンドギャップ、キャリア移動度、磁性などの電子物性が大きく異なるという特徴を持つ。つまり、GNRの構造を原子レベルで精密に制御することができれば、目的とする物性を自在に発現させることが可能となる。</p> <p>これまでのGNRの合成方法は、ボトムアップ法とトップダウン法の二つに分類される。ボトムア</p>

ップ法では、金属基板上における重合反応や、有機合成方法がある。あらかじめ構造が決められた分子をモノマーとして用いるため、分子構造が精密に制御されたGNRの合成が可能であるが、重合反応が基板表面上のみに限られること、また、有機合成法では合成工程が多いため、大量合成は難しい。それに対して、マクロな物質を削って微細な構造を作るリソグラフィ法や、カーボンナノチューブの切開法に代表されるトップダウン法では、その手法の簡便さゆえ、スケールという観点からは魅力的である。しかし、得られるGNRのエッジ構造や幅は不均一になってしまう。つまり、既存の合成手法では、分子構造の精密性とスケールを同時に満たすことは不可能であった。

多孔性金属錯体(MOF)は、金属イオンと有機配位子から構築される結晶性のナノ多孔性材料である。MOFは構成要素を適切に選択することで、その細孔サイズや形をデザインすることができる。申請者は、MOFのナノ細孔を高分子合成の場として利用することで、得られる高分子の一次構造(立体規則性・反応位置)や高次構造を精密に制御できることを実証した(Chem. Soc. Rev. 2017)。さらにキレート剤によってMOF骨格を取り除くことで、合成した高分子を容易に単離することができる。本研究では、これらの特徴を生かし、MOFを鋳型として用いることで、原子レベルで精密に構造が制御されたGNRを、高効率高収率で合成する新手法の開発に取り組んだ。

ホスト錯体として、一次元細孔を有するMOF [ZrO(4,4'-biphenyldicarboxylate)]<sub>n</sub> (1; Pore size = 5.7Å)を合成した。1とモノマーであるペリレンを混合した後、ペリレンを昇華させることで1のナノ細孔内へ導入し、1とペリレンの複合体を得た。次に、得られた複合体を400°C、24時間加熱することで、細孔内で重合を行った(1-GNR)。1-GNRの固体UV/vis/NIR吸収測定の結果、加熱後に近赤外領域におよぶ吸収帯が新たに観測され、GNRの生成が示唆された。複合体のXRPD測定から、反応後も1の骨格構造が保持されていること、また、SEM測定から、加熱前後でMOFのモルフォロジーに変化がなかったことから、GNRは1の細孔内に拘束されていることが分かった。キレート剤を用いて骨格を除去し、複合体からGNRを単離した。GNRのXRPD、SEM-EDX測定から骨格が除去されたことを確認した。MOFを用いずに同様の条件でモノマーを加熱した場合、まったく反応が進行しなかったのに対して、MOFの細孔内では、28%の反応率を示した。1とペリレンのMDシミュレーションの結果、PERは1の細孔表面とCH-π相互作用することで、細孔方向に沿って配列していることが分かった。バルク状態では、モノマーはランダムに配向しているため、1の細孔内におけるPERの高い反応性は、モノマー分子の規則配列が大きな役割を果たしていることが示唆された。また、反応性が高いプロモ基を有するジプロモペリレンを用いることで、反応率は50%まで向上した。

次に、1から単離したGNRの詳細な分子構造を種々の測定によって調べた。GNRの<sup>13</sup>C-NMR測定の結果、sp<sup>2</sup>炭素に由来するピークのみが観測され、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。また、ラマン分光測定から、Edge Carbon mode、Dバンド、Gバンドに由来するピークに加え、532cm<sup>-1</sup>にRBLM(Radial Breathing Like Mode)ピークが観測された。RBLMのピーク位置は、GNRの幅とエッジ構造に大きく依存することが理論的にも実験的にも明らかになっている。この結果から、1から単離したGNRは、エッジ構造と幅が原子レベルで精密に制御されていることが分かった。以上、本研究では、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。

#### 4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)

学会発表

- 錯体ナノ空間を舞台とした精密分子集積と機能開拓, 北尾 岳史, 錯体化学若手の会第4回ウェブ勉強会, 2020年, ウェブ開催 (招待講演)
- 空間制御に基づくグラフェンナノリボンの精密合成と機能開拓, 北尾 岳史, 千葉大学ソフト分子活性化セミナー, 2020年, 千葉大学 (招待講演)