

氏名	伊藤慎庫
所属機関	東京大学
研究題目	燃料電池の白金電極代替材料開発へ向けたジグザグ型ナノグラフェンの合成

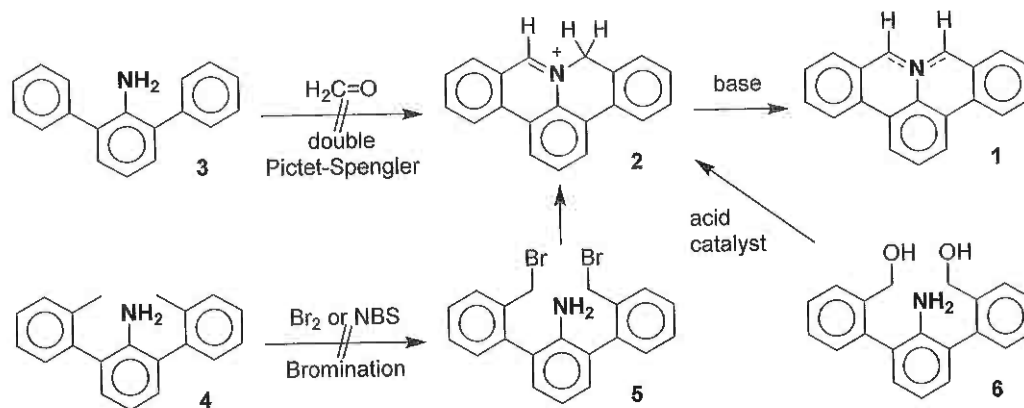
1. 研究の目的

グラフェンや含窒素グラフェンのジグザグ端は、燃料電池における酸素還元反応の触媒として高い活性を示すと理論計算により予測されている。しかし、現在までに酸素還元反応におけるグラフェンのジグザグ端の影響や含窒素ナノグラフェンの窒素原子の役割を実験的に検証した例はない。この理由として、グラフェンのジグザグ端の汎用的かつ効率的な合成法が未だに開拓されていないことが挙げられる。そこで本研究では、これまでに申請者が培った有機合成手法を最大限に活用して、ジグザグ型ナノグラフェンおよび含窒素ジグザグ型ナノグラフェンを精密に合成し、その性質の解明を行うことを主目的とする。可能であれば、その後、得られたジグザグ型ナノグラフェン類の酸化還元触媒能を探索しメカニズムを実験的に検証するところまでを行いたい。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

1-1. 含窒素ジグザグ型ナノグラフェンの合成

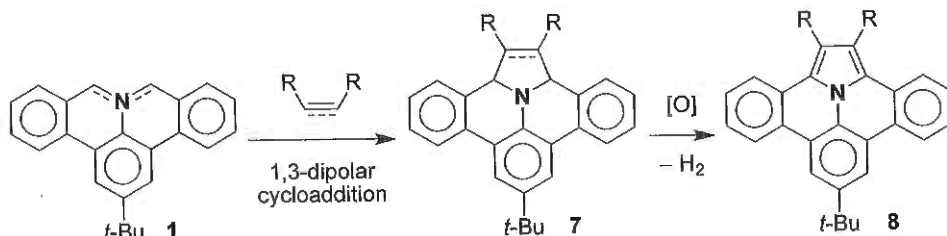
申請書では、2,6-ジフェニルアニリン **3** に対する二重 Pictet-Spengler 反応を用いて C1 ユニットの導入し、イミニウム塩 **2** を経由して含窒素ジグザグ型ナノグラフェン **1** を合成することを計画した。そこで、化合物 **3** に対して種々の反応条件でホルムアルデヒドを作用させ二重 Pictet-Spengler 反応を試みた。しかしながら、いずれの条件でも目的の反応は進行しなかった。代替案として2,6-ジ(o-トリル)アニリン **4** に対する選択的臭素化と引き続き化合物 **5** の環化反応を検討したが、こちらの経路も臭素化が選択的に進行せず断念した。最終的には2,6-ジ[2-(ヒドロキシメチル)フェニル]アニリン **6** からの酸触媒存在下での環化反応により目的の生成物 **2** の合成に成功した。引き続き脱プロトン化により含窒素ジグザグ型ナノグラフェン **1** へ誘導化できた[1]。



2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

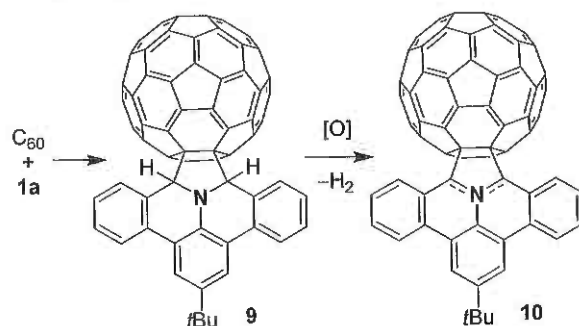
1-2. 含窒素ジグザグ型ナノグラフェンの反応性に関する知見

化合物 **1** は 9a-アザフェナレニルの両端にベンゼン環が縮環した構造をもつ縮環アゾメチンイリドである。そこで次にこの分子の反応性を探索した。合成したアゾメチンイリド **1** は不安定で単離はできなかったが、反応系中で発生させて各種アルキンやアルケンを作用させたところ 1,3-双極子付加環化反応が進行し、ピロリジンやジヒドロピロール骨格を有する付加環化生成物 **7** が得られた。酸化的脱水素化反応により対応するピロール **8** へも変換できた[1]。



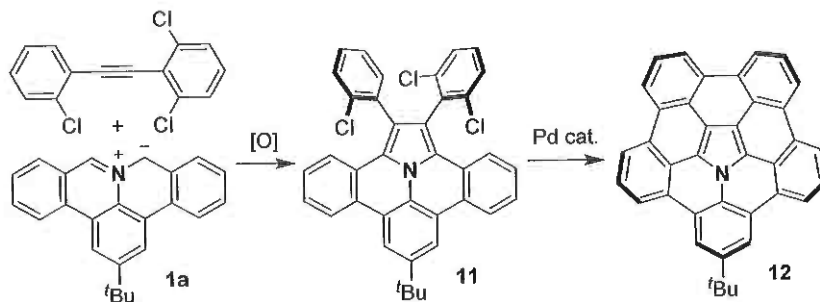
1-3. 含窒素ジグザグ型ナノグラフェンとフラーレン C₆₀ の複合材料の酸素還元触媒への応用

本反応を利用して、実際に燃料電池活性を評価した。燃料電池電極を作成するには導電部位が必要であるため、化合物 **1** とフラーレン C₆₀ を反応させて複合材料 **9** [1] を合成し、電気化学的に触媒活性があるかを検討した。その結果、C₆₀ のみよりも高い触媒活性を示した。また現在進行中の研究なので詳細は記すことができないが、酸化グラフェンやグラフェンへの含窒素ジグザグ端部位の導入および燃料電池活性評価も試みている[3]。



1-4. セレンディピティ：含窒素ジグザグ型ナノグラフェンからボウル型分子合成へ展開

本筋からは少しそれるが、本研究を通して一つのセレンディピティをモノにすることができた。すなわち、縮環アゾメチンイリド **1** の 1,3-双極子付加環化反応とパラジウム触媒による分子内環化反応を鍵としてベン



ゼン縮環アザコラニユレン **12** の合成に成功した[2]。ヘテロ元素を有するコラニユレン誘導体の初めての例である。X線結晶構造解析を行った結果、本分子は窒素原子の導入に由来する C₅ 対称性のボウル型構造を有しており、結晶中でボウルが重なる形で一次元集積していた。またコラニユレンよりも長い吸収波長と高い蛍光量子収率が観測された。

2. ジグザグ型ナノグラフェンの合成

申請書に示した通り、ジグザグ型ナノグラフェンの合成を志向して 1,3-ターフェニル基質に対する C3 ユニットの導入を試みた。こちらに関しては挑戦的な課題であることもあり、際立った進捗がない状態である。今後、検討を継続していきたい。

3. 研究の結論、今後の課題

1. 含窒素ジグザグ型ナノグラフェンの合成について

(1) 含窒素ジグザグ型ナノグラフェンの精密合成を目的として種々検討を行った結果、2,6-ジ[2-(ヒドロキシメチル)フェニル]アニリン **6** からの酸触媒存在下での環化反応により含窒素ジグザグ型ナノグラフェン前駆体 **2** の合成に、引き続き酸化的脱水素反応により含窒素ジグザグ型ナノグラフェン **1** の合成に成功した。

(2) 化合物 **1** は想定以上に不安定であったため単離はできなかったが、化合物 **1** が 1,3 双極子化合物として高い環化反応性をもつことを見出した。この反応を利用して種々の縮環ピロリジン・縮環 2,5-ジヒドロピロール・縮環ピロール誘導体を合成した。今後は様々な縮環ピロール誘導体を迅速に合成し、導電材料や発光材料など有機半導体としての可能性を探求していきたい。

(3) 化合物 **1** とフラレンとの複合化を行い、化合物 **9** の燃料電池における酸素還元反応活性を実験的に評価した。その結果、化合物 **9** はフラレン C₆₀ 単体と比較して高い触媒活性を示した。しかしながら、すぐに実用化が期待できるような際立った触媒活性ではなかったため、今後の改良が必要である。例えば、化合物 **9** ではなく、化合物 **9** を酸化的に脱水素化し、真にジグザグ端構造を有する活性種 **10** を生成させた後に電極として用いることでさらに高い触媒活性が出るものと期待される。他に酸化グラフェンやグラフェンへの含窒素ジグザグ端部位の導入も現在検討中であり、今後細部を詰めていきたい。

(4) 化合物 **1** の 1,3-双極子付加環化反応とパラジウム触媒による分子内環化反応を鍵としてベンゼン縮環アザコラニユレン **12** の合成に成功した。ヘテロ元素を有するコラニユレン誘導体の初めての例であり学術的なインパクトは大きい。今後は様々な置換基をもった類縁体を合成し、ポウル型構造を活かして強誘電材料や電場応答性材料へ展開することを計画している。

2. ジグザグ型ナノグラフェンの合成について

ジグザグ型ナノグラフェンの合成に向け、1,3-ターフェニル基質に対する C3 ユニット導入の初期検討を行った。しかしながら、挑戦的な研究テーマであることもあり、現在までに特筆すべき進捗がない状態である。

最近になって、我々と違う方法を用いてはいるが、金属表面上でのジグザグ型ナノグラフェンの合成と観測がドイツ/スイスのグループによって報告された[Nature 2016, 531, 489-492]。今後、本研究テーマで「世界一」を目指すためには戦略を立て直す必要があると考える。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

燃料電池—中でも特に固体高分子形燃料電池—は、高出力密度や低温作動等の特長を有しており、次世代の燃料電池自動車や定置用・可搬用電源で本格的な実用化が始まりつつある。一方で固体高分子形燃料電池は、酸素還元機能を担う正極にレアメタルである白金を多量に用いることが問題となっており、その代替材料の開発は大変重要な課題である。本研究では、炭素や窒素をベースとした代替材料の開発に向け、有力候補の一つであるジグザグ型ナノグラフェンに着目して合成研究および性能評価を行った。残念ながら現在までに目覚ましい触媒活性は観測されていないが、燃料電池の代替材料開発に一定の重要な知見を与える成果である。

4. 2. 学術的価値

ナノグラフェンにはアームチエア端とジグザグ端の二種類の端構造があり、それらを選択的に合成する手法の開拓が求められる。これまでにアームチエア端の合成は多数報告例があるが、ジグザグ端の合成例は非常に限られており挑戦的な課題であった。本研究では、種々検討を行った結果、含窒素ナノグラフェンである縮環アゾメチンイリドの合成に成功した。さらに縮環アゾメチンイリドの性質や反応性を精査し報告している。また本反応を鍵として、燃料電池材料の調製・評価を行い、あるいは初めてのヘテロ元素を含むコラニューレンであるベンゼン縮環アザコラニューレンの合成等へ展開している。今後の学術的な大きな広がりが期待できる成果である。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

【発表論文】

- [1] S. Ito, Y. Tokimaru, K. Nozaki, "Isoquinolino[4,3,2-*de*]phenanthridine: Synthesis and Its Use in 1,3-Dipolar Cycloadditions to Form Nitrogen-Containing Polyaromatic Hydrocarbons" *Chem. Commun.* **2015**, 51, 221-224.
- [2] S. Ito, Y. Tokimaru, K. Nozaki, "Benzene-Fused Azacorannulene Bearing an Internal Nitrogen Atom", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7256-7260.

【学会発表】

- [3] D. Tahara, S. Obata, Y. Tokimaru, S. Ito, K. Nozaki, K. Saiki, "新規窒素含有芳香族分子による酸化グラフェンの修飾", 応用物理学会, **2016**年9月.