

訪問日 2015年6月30日

東京大学 工学系研究科 化学生命工学専攻 伊藤 慎庫 助教

研究題名：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

### 東京大学・伊藤慎庫先生を訪ねて

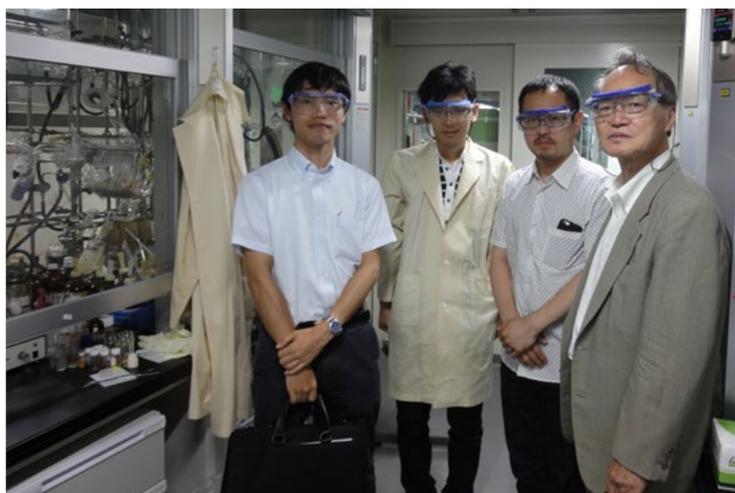
助成研究テーマは、燃料電池の酸素還元触媒に使われている白金の代替に向けたジグザグ（エッジがギザギザ状）型ナノグラフェンの合成です。当日は電極触媒用途のみならず広く、ジグザグ型ナノグラフェン、特に含窒素ジグザグ端を持った分子の合成とその応用の可能性を聞くことができました。化学構造を示しながら具体的に反応機構をご説明いただきましたが、文章化が難しいため概要説明を中心に記載することをお許してください。

グラフェンの端面は、このジグザグ端とアームチェア端（エッジが凹凸状）の2種類があり、後者は計算上酸素還元反応には直接には役に立たないようです。ただ先生はアームチェア端にも興味を持ち新しい分子を合成しているようです。ジグザグ型は作製が極めて難しく、この2つを作り分ける技術はいまだに確立されていません。先生の研究はそれへの挑戦です。両者は電気伝導性や磁性が大きく異なると考えられており、ジグザグ型は金属に近い性質を示し、アームチェア型はリボンの幅に応じて金属的にも半導体的になると予想されています。当日は他の研究者の計算結果をもとに、ジグザグ端の酸素還元反応のメカニズムを説明いただきました。現状では理論計算だけですので合成してみて実証する必要があります。現在、カーボンアロイが酸素還元触媒として注目されていますが、カーボンアロイの何が寄与しているか不明であり、精密有機合成を専門とする立場として、理論的に裏付けのあるこのジグザグ構造だけをつくり、その機能を明らかにすることが重要と考えています。グラフェン自体、すなわちベンゼン環を繋げていくことは難しく、まずは部分構造だけを抜き出してきてその反応性を調べます。窒素を含むジグザグ含窒素グラフェンの方がその触媒効果が大きいようです。製造方法はメタン、アンモニアを原料にして化学蒸着法、あるいはアーク放電で作製できることなどが報告されていますが、ジグザグ端のみを単離できません。そこにボトムアップで作製する意義が生じます。

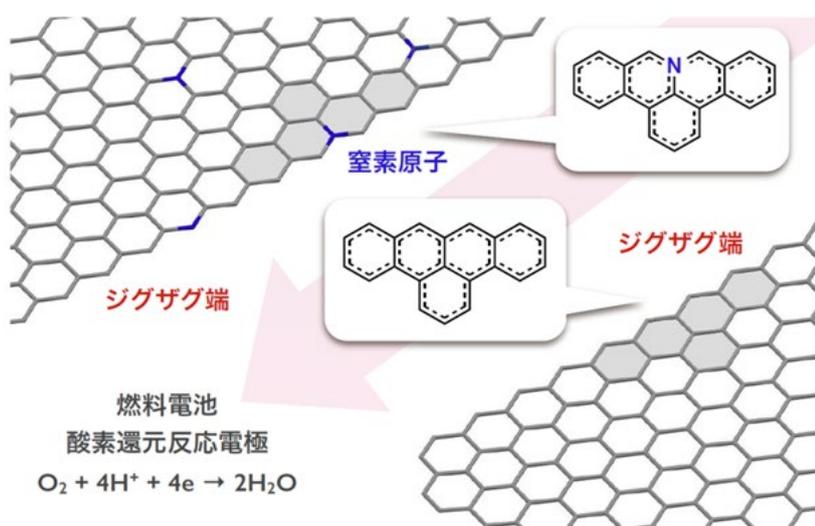
3つのベンゼン環が繋がったフェナレニルは、特異な電子構造を有する不対電子を持ったラジカルです。このフェナレニルに窒素を導入する研究があります。その例が1,3-ジアザフェナレニルとヘキサアザフェナレニルの2例です。前者はラジカルですが、後者はアニオンの形で安定化しています。先生が対象とする9a-アザフェナレニルは合成例がないようです。これは一分子内に二つの不対電子を有するビラジカル状態になるか、分子内に正と負に分極した状態になるかの2つが想定されるようです。これは大きな違いで酸素還元には前者が有利と考えられます。この物質は計算科学でもサポートされていない未知のもので、これは燃料電池のカソード触媒以外でも興味ある物質とのこと。これに酸素還元触媒としての活性を失わないよう、また取扱しやすいよう、保護基として2つベンゼン環を縮環させたそうです。生成物は不安定で環化活性が高いことから、アルケン類などの不飽和炭化水素と反応させると環化し、ピロリジン環ができます。またピロリジン環にフラーレンを付け、安定化させ電子を流しやすくした含窒素化合物は電極導電助剤としても機能する可能性を持っているようです。また、アルキン類と反応させるとピロールに別の環が付いた縮環ピロールができます。この分子を緻密にパッキングさせるなど最適化すれば有機半導体になる可能性があります。また、このピロールの5員環と6員環が繋がるとコラニユレン、窒素が入ったアザコラニユレンになります。実はコラニユレンにヘテロ原子を入れた例がなく、全く新しい分子を合成できたそうです。X線の構造解析からお皿状にカーブした構造で、分子を重ねるとお皿が重なった構造（ボールインボールスタック）、お皿同士の間隔が3.69 Åで、電子を流しやすい構造と考えられます。隣接

するもう一つの列はお皿の向きが反対のスタックになります。言わば分子ワイヤーとしての応用が期待できるようです。

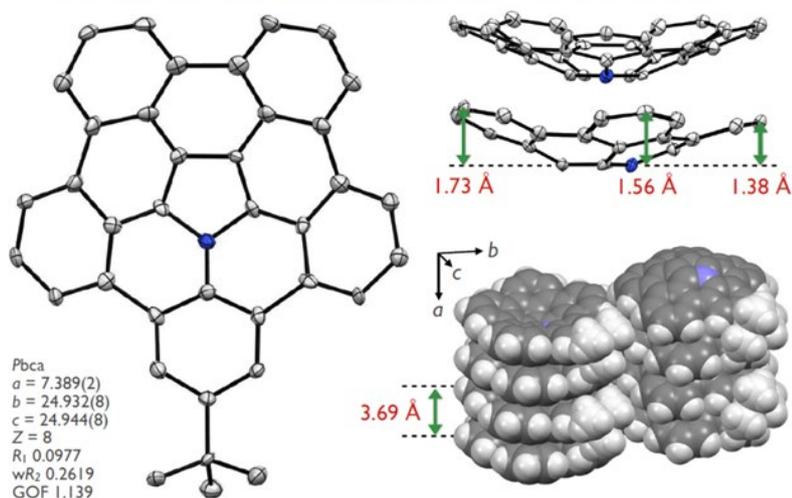
ご説明は電極触媒にとどまらず多岐にわたりジグザグ型ナノグラフェンの奥深さとその魅力を強く感じさせる訪問でした。 (2015年6月30日訪問、技術参与・飯塚)



右から2人目が伊藤先生(合成の実験室)



### X-ray Structure of Azapentabenzocorannulene



Ito, S.; Tokimaru, Y.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 7246–7250.