

## 湾曲ナノカーボンの精密有機合成

先端科学技術研究科 機能有機化学研究室  
博士後期課程2年 黒崎 淩



グラファイト（黒鉛）の原子層一層分のシート状化合物であるグラフェンは、光・電子特性、機械的強度、触媒能など桁外れに優れた性能を持つため世界中で研究が盛んに行われています。しかしながら、試料を得るために従来利用されている化学的剥離法や機械的剥離法などのトップダウン法では、得られるグラフェンの形が統一されないために一定の性能を発揮することは困難です。一方、有機合成の方法を用いたボトムアップ式のグラフェンの作製方法では、分子の形を厳密に制御できますが合成方法は発展途上であり、コストも高いことが課題です。また、平面の芳香族化合物はその規則正しく並んだパッキング構造により溶解性が低いことも問題となります。これらナノグラフェンは、非平面になることで溶解性が向上するなど全く異なった性質を示すため、上述の課題の解決策として非常に注目されており、デバイスへの応用において大いに有利です。

本研究では、発光性に優れた16炭素から成るピレンを1,8位で環状につないだ環状ピレン4量体CP4を合成し、縮環反応により湾曲グラフェンGS4の合成を目指しました（図1）。



図1. 湾曲ナノグラフェンGS4の合成

まず、1,8-ジ臭素化ピレンを原料としたニッケルを用いた炭素-炭素結合形成反応により、1,8位直結型環状ピレン多量体を合成しました。立体的制約とエントロピー的なバランスから環状4量体が多く生成することを期待しましたが、予想に反して3量体から19量体までの環状多量体が生成し、さらに3量体から8量体までを単離することに成功したため、それぞれの構造に由来する特異な物性を評価しました。

本来合成できること予想しなかった環状3量体CP3は、高度に歪んだ構造であり、近接するピレン間同士

の強い電子的相互作用を反映して、全ピレン系発光团の中で最も長波長である599nmのオレンジ色発光を示しました（図2）。さらに、この歪みエネルギーを駆動力として、室内光下でピレン結合間に酸素原子が挿入した青色発光を示す分子へと変換しました。<sup>[1]</sup>

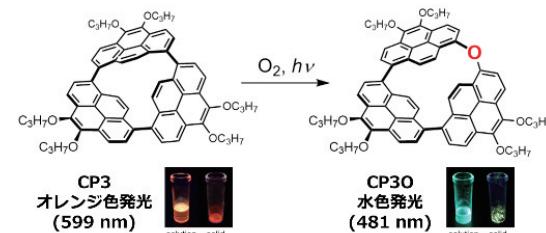


図2. 炭素-炭素結合の開裂を伴うCP3の酸素挿入反応

標的であった環状4量体CP4は、残念ながら縮環反応が進行せず、本来の目的は達成できませんでしたが、 $\pi$ 平面で囲まれた2つの空間に球状分子であるフラーイエンを包接し、超分子ポリマーを形成しました（図3）。<sup>[2]</sup>

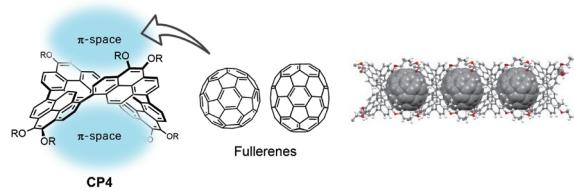


図3. CP4のフラーイエン認識と一次元超分子ポリマー形成

環状5量体CP5は、分子内に不斉炭素は存在しませんが、分子全体で不斉ねじれの立体配座をとっており、右巻きと左巻きを分けることに成功しました。そして、それぞれから円偏光発光 (CPL) スペクトルのシグナルを観測しました（図4）。<sup>[3]</sup>

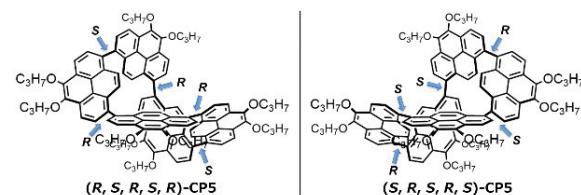


図4. CP5のキラリティーの発現

このように、環サイズの違いを反映して、各オリゴマーがユニークな構造物性特性を示すことを明らかにしました。いずれも国際誌に投稿した際の評価が高く、カバーピクチャーをいただきました(図5)。



図5. 国際誌のカバーピクチャー

CP3の酸化反応の機構解明のための理論計算においては、本学のマテリアルズ・インフォマティクス研究室(現慶應義塾大学准教授)の畠中美穂先生、CP5のCPL測定においては、高分子創成科学研究室名誉教授の藤木道也先生との共同研究により達成することができました。異なる分野の先生と共同研究をすることによって、より研究に対する興味と理解を深めることができました。

CP4の様々な酸化的縮環反応の条件検討によっても反応が進行しなかった理由を考察するために分子軌道計算したところ、縮環する部分の反応性が低いことが明らかになりました(図6)。そのため分子設計を見直し、反応性が高い6,8位を縮環させることを考えました。5,9-ジヨウ素化ピレンと6,8-ジホウ素化ピレンのカップリング反応により環状ピレン8量体P8を合成し、縮環する部位を反応性の高い6,8位へ一部変換して縮環反応を行いましたが反応は進行しませんでした(図7)。<sup>[4]</sup>

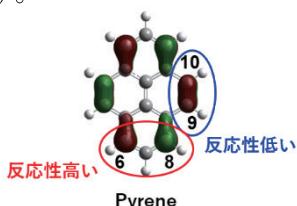


図6. ピレンの反応性を示す最高被占軌道

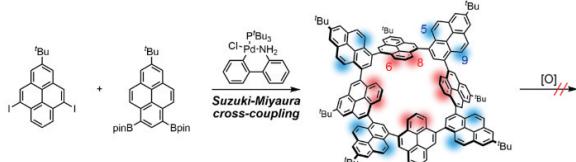


図7. カップリング反応によるP8の合成

そこで、現在は一連の5,9位直結型環状ピレン多量体<sup>v</sup>CPnを合成し、反応性の高い6,8位を縮環することにより、様々なサイズの平面および湾曲ナノグラフェンを合成することに挑戦しています(図8)。5,9-ジヨウ素化ピレンのニッケルを用いたカップリング反応により、<sup>v</sup>CPnを6量体から10量体まで単離することに成功しました。

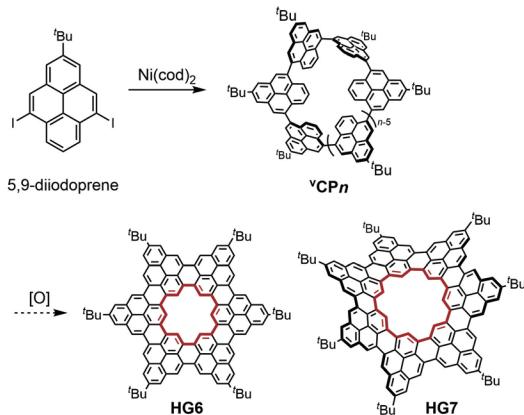


図8. ホーリーナノグラフェンHG6およびHG7

これらの<sup>v</sup>CPnは縮環反応することにより、中心に空孔を有する平面または湾曲したホーリーナノグラフェンが得られると考えました。ホーリーナノグラフェンは結晶中でカラム状に積み重なることで中心にチャネルを形成するため、電極材料などへの応用が期待されます。今後、継続して研究を進め、様々な機能を有するカーボン材料を合成したいと考えています。

最後に、本研究課題は公益財団法人奈良先端科学技術大学院大学支援財団からの研究支援により実施することができました。厚く御礼申し上げます。

- [1] R. Kurosaki, H. Hayashi, M. Suzuki, J. Jiang, M. Hatanaka, N. Aratani and H. Yamada, *Chem. Sci.* 2019, 10, 6785–6790.
- [2] R. Kurosaki, K. Matsuo, H. Hayashi, H. Yamada and N. Aratani, *Chem. Lett.* 2020, 49, 892–895.
- [3] R. Kurosaki, M. Suzuki, H. Hayashi, M. Fujiki, N. Aratani and H. Yamada, *Chem. Commun.* 2019, 55, 9618–9621.
- [4] P. Mei, R. Kurosaki, A. Matsumoto, H. Yamada and N. Aratani, *Synthesis*, 2021, 53, 344–347.