# 曲がったsp<sup>2</sup>炭素の有機合成化学

分子科学研究所 生命·錯体分子科学研究領域

瀬川 泰知

## 1. はじめに

sp<sup>2</sup>炭素を構成単位と する芳香族炭化水素は、 共役したπ電子に由来 した様々な電子物性を 有し、有機機能性材料に 欠かせない化合物群で ある。sp<sup>2</sup>炭素は本来平面 だが、適切な分子設計に よって炭素で構造をと ることが知られており、 このような構造柔軟性 によって炭素骨格のみ から非常に多種多様な



湾曲芳香族炭化水素を構築できる。一方で、湾曲構造に伴うひずみエネルギーを乗 り越える経路でなければ合成できないため、湾曲分子は一般に合成が難しく、その 合成法は未だ限られている。我々はこれら「湾曲した芳香族炭化水素」の化学に着目 し、革新的合成法の開発を鍵として新奇化合物群の系統的合成に成功した。さらに、 合成した化合物群の性質評価を詳細に行い、湾曲構造がもたらす電子物性や集積様 式への影響を明らかにした。

## 2. リング状芳香族炭化水素シクロパラフェニレンの合成と性質解明[1][2]

シクロパラフェニレン(CPP)はベンゼン環をパラ位でつないだ大環状分子であり、 対称性が高く美しい構造および放射状に広がるπ共役構造に長年興味がもたれてい た。我々はベンゼン環ひとつ分の精度でCPPを正確に作り分ける手法を確立し、ベン ゼン環7個から16個までのCPPを系統的に合成した。これを用いてCPPのサイズ依存 的な光物性を実験と計算化学の両面から解析し、折れ曲がり構造によってp軌道の重 なりが変化することを要因としてサイズが小さくなるほどHOMO-LUMOギャップ が狭まることを明らかにした。サイズ選択的なCPP合成法を確立したことで、1,4-シ クロナフチレン、キラルカー ボンナノリング、カーボンナ ノケージなどの各種CPP類縁 体の合成、CPPへの金属内包 フラーレンの包接、CPPクロ ム錯体を経由したCPP官能基 化反応の開発など多くの発展 研究を可能にし、湾曲芳香族 炭化水素への多彩な機能の付 与を実現した。また、計算化 学によってリング状芳香族炭



化水素のひずみエネルギー算出法を確立し、大きさとひずみの関係における系統的 な理解を可能にした。これは湾曲芳香族炭化水素の合成経路を策定する上で非常に 重要な指針となった。

## 3. 全て縮環した筒状芳香族炭化水素カーボンナノベルトの合成<sup>[3]</sup>

ベンゼン環が互いに縮 環したベルト状芳香族炭 化水素カーボンナノベル ト(CNB)は、長らく有機合 成化学者の興味の的だっ た。1954年に理論予測が



なされたシクラセンを始めとして様々なベルト構造が提唱され、1980年代から多く の研究者が合成に挑戦したが、CNBの合成・単離・構造決定に至った例はなかった。 我々はCPPの研究をもとに、大環状芳香族炭化水素がもつひずみエネルギーの定量化、 ひずみをもつ化合物の合成における問題点や解決策といった知見を得た。これらを ふまえ、様々な合成戦略に基づいて研究を行なったところ、ベンゼン環12個が縮環 した(6,6)CNBを合成することに成功した。また、X線結晶構造解析および光物性測定 によって、合成したカーボンナノベルトがもつ構造的・電子的性質を詳細に明らか にした。さらに、その後合成経路を改良することで、最終段階における収率の向上、 および(8,8)や(12,12)といった太いサイズのCNBの合成に成功し、CNBの蛍光発光に およぼす特異なサイズ依存性を明らかにした。これらはカーボンナノチューブの3分 類に則して「アームチェア型」に分類されるCNBであり、また2019年にはMiaoらが キラル型CNBを合成している。ごく最近我々は、3つ目の構造であるジグザグ型CNB の合成に成功したことで、カーボンナノチューブの3種類の構造全てについて有機合 成可能になった。

## 4. 特異なトポロジーをもつシクロパラフェニレンの合成<sup>[4]</sup>

ノット(結び目)やカテナン(絡み目)と呼ばれる分子の合成は1960年ごろから行われており、近年では分子マシンへの応用が期待されることでも広く知られている。

しかし、従来の合成法では炭素 骨格のみで結び目や絡み目構造 を作ることはできず、窒素原子 や酸素原子などを導入し、それ を足がかりとしてトポロジカル な構造へと誘導する必要があっ た。そのため、結び目や絡み目を もつ芳香族炭化水素を合成する には、新しい合成法を開発する 必要があった。





用いることによって、結び目や絡み目を導入することができると考えた。このケイ 素は後にフッ化物イオンによって除去できるため、最終的に炭素骨格のみからなる 結び目や絡み目を得ることができる。この方法を用いて、ベンゼンのみからなるカ テナンとノットを合成することに成功した。これらの新たに合成した分子は、結び 目や絡み目に由来する特異な性質をもつ。サイズの異なる2つのCPPからなるカテナ ンは、光による励起の後、大きなCPPから小さなCPPへと非常に速い励起エネルギー の移動が起きることを観測した。カテナン構造は、それぞれのCPPがもつ対称性を完 全に維持したままCPP同士の相互作用の効果を確認する唯一の方法であり、今回の実 験によってCPP同士がカテナン構造を介して電子的に相互作用することを明らかに した。また、ノットを有機溶媒に溶かし<sup>I</sup>H NMR測定を行うと、-95度の低温におい ても1種類のシグナルだけが観測された。これは非常に速い運動によってシグナルが 平均化していることを表している。シミュレーションの結果、ドーナツ状の渦のよ うな動きによってこのような速い平均化が起きていることが強く示唆された。これ らの性質を事前に予測することは極めて困難であり、合成・単離したことによって 初めて発見することができた。さらに、今回合成したオールベンゼンノットの左結 びと右結びを分離することに成功し、オールベンゼンノットが結び目のキラリティ に由来する円二色性を示すことを明らかにした。

# 4. 巨大な含7員環湾曲芳香族炭化水素ワープドナノグラフェン<sup>[5][6]</sup>

芳香族炭化水素の適切な位置に非6員環を導入することで湾曲構造をとることが 知られている。5員環をもつ分子は数多く合成例がある一方で、含7員環分子は合成 が困難であり十分な研究がなされていなかった。

我々はまず、芳香族炭化水素のC-H直接アリール化反応を実現する新規パラジウム触媒を開発した。これによって、フェナントレン・ピレン・ペリレン・ペンタレン等の誘導体の迅速合成が可能になった。さらに、この反応を鍵反応として、市販の化合物であるコラニュレンからわずか2段階で、5つの7員環をもつ鞍状巨大芳香族炭化水素「ワープドナノグラフェン」を合成することに成功した。炭素80個からなる無置換芳香族炭化水素にも関わらず有機溶媒への高い溶解性や蛍光発光特性、可逆な多

電子酸化還元特性をもつことなどから、生体蛍光色素や蓄電材料としての応用が期待される。 G

実際、ワープドナノグ ラフェンを官能基化し 水溶性を付与した誘導 体が、HeLa細胞のリソソ ームを染色する蛍光色 素として、また細胞に光 を当てて一重取的に光 を当たせ選択的に細 を引き起こす光誘導 細胞できることを明ら かにしている。



# 5. 複数のヘリセン部位をもつ芳香族炭化水素<sup>[7][8]</sup>

ヘリセンはベンゼン環 をオルト縮環した構造を もち、重なり合う位置にあ る原子同士の立体反発に よってらせん状に湾曲す る。らせんの長さやキラリ ティに由来する物性に古 くから呼味が持たれてき た一方で、複数のヘリセン 部位をもつ分子や、らせん の外側にπ拡張した分子 についてはこれまで未開 拓であった。我々は前項に



おいて開発したC-Hアリール化反応をナフタレンに用いることで、2つの大きなπ平 面が2つの[6]ヘリセン部位によってねじれた分子「π拡張ダブルヘリセン」の2段階 合成に成功した。これは3次元的にπ-π相互作用が繋がることで等方的にホール輸 送が可能になる新たな分子集積様式をとる。これを発端としてさらに関連分子の研 究を進め、非常に高いホール輸送能をもつ無置換ねじれアセン、史上もっとも大き くねじれたベンゼン環を中心にもつ4重ヘリセン、コラニュレンを中心として5回対 称性をもつ5重ヘリセンの合成および構造的性質の解明に成功し、多数のヘリセン構 造が分子の構造・電子物性・キラリティにもたらす影響を詳細に明らかにした。

## 6. 2重らせん状に自己組織化する湾曲芳香族炭化水素<sup>[9]</sup>

グラファイトに代表されるように、シ ート状の物質が積み重なった構造は材料 科学において非常に重要である。このよ うな集積構造を分子レベルで構築する と、超分子ナノファイバーと呼ばれる微 細な繊維構造となり、半導体材料やゲル 化剤の有用な材料であることが知られて いる。分子を1方向に並べるためには、分 子同士に適切な相互作用部位をもたせる 必要があり、酸素原子や窒素原子を含む 置換基や長い炭化水素置換基が必須であ るとされてきた。そのため、分子状炭素シ ート「ナノグラフェン」をそのままナノフ ァイバーにすることはできず、ファイバ ー状に集積させるための置換基を別途導 入する必要があり、置換基を必要としな い純粋な炭素ナノファイバーの構築方法 が求められていた。



我々は、有機溶媒中で自己集合しナノファイバーを形成する湾曲ナノグラフェン を開発した。炭素68個、水素28個からなる湾曲ナノグラフェンを合成し、各種有機溶 媒と混合したところ、約1日でゲル状態に変化した。ゲル中における湾曲ナノグラフ ェンの重量比は1%以下であり、効率的なゲル化剤であることが分かった。透過型電 子顕微鏡によって、ゲル中において湾曲ナノグラフェンがナノファイバーを形成し ていることが観測された。置換基をもたないナノグラフェンが超分子ナノファイバ ーを形成する例はこれまでになく、集積構造の詳細な解析が求められたが、得られ たナノファイバーは最も細いもので直径約3ナノメートル、それが束になった部分で も最大で数100ナノメートルと非常に細いために、SPring-8のビームラインを用いた X線結晶構造解析でも解析できなかった。そこで電子回折結晶構造解析を適用したと ころ、ナノファイバー内の分子配列を詳細に明らかにすることができた。ファイバ ー内では分子が互いの凹凸に合わせて秩序よく整列し、さらに二重らせん状に絡ま った形で直径2.8ナノメートルの1本のファイバーを形成していることが分かった。分 子の凹凸によって、置換基のない湾曲ナノグラフェンが超分子ナノファイバーを形 成できることを示した。

### 7.おわりに

以上の研究は名古屋大学伊丹研究室およびJST ERATO伊丹分子ナノカーボンプロ ジェクトにて行われたものです。伊丹先生、研究室スタッフのみなさん、実験に携わ った38名の学生・研究員のみなさん、共同研究をしていただいた先生方に御礼申し 上げるとともに、研究を通じてたくさんの成長をくれた分子たちに感謝いたします。

### References

1. Segawa, Y.; Yagi, A.; Matsui, K.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 5136.

2. (a) Omachi, H.; Matsuura, S.; Segawa, Y.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 10202. (b) Segawa, Y.; Miyamoto, S.; Omachi, H.; Matsuura, S.; Šenel, P.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 3244. (c) Ishii, Y.; Nakanishi, Y.; Omachi, H.; Matsuura, S.; Matsui, K.; Shinohara, H.; Segawa, Y.; Itami, K. Chem. Sci. 2012, 3, 2340. (d) Omachi, H.; Segawa, Y.; Itami, K. Org. Lett. 2011, 13, 2480. (e) Yagi, A.; Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 2962. (f) Matsui, K.; Segawa, Y.; Namikawa, T.; Kamada, K.; Itami, K. Chem. Sci. 2013, 4, 84. (g) Omachi, H.; Nakayama, T.; Takahashi, E.; Segawa, Y.; Itami, K. Nat. Chem. 2013, 5, 572. (h) Matsui, K.; Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 16452. (i) Ito, H.; Mitamura, Y.; Segawa, Y.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 159. (j) Kubota, N.; Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 1356. (k) Kuwabara, T.; Orii, J.; Segawa, Y.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9646. (l) Ueno, H.; Nishihara, T.; Segawa, Y.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 3707. (m) Okada, K.; Yagi, A.; Segawa, Y.; Itami, K. Chem. Sci. 2017, 8, 661. (n) Li, Y.; Segawa, Y.; Yagi, A.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 12850. (o) Segawa, Y.; Fukazawa, A.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Yamaguchi, S.; Irle, S.; Itami, K. Org. Biomol. Chem. 2012, 10, 5979. (p) Segawa, Y.; Omachi, H.; Itami, K. Org. Lett. 2010, 12, 2262.

 (a) Segawa, Y.; Yagi, A.; Ito, H.; Itami, K. Org. Lett. 2016, 18, 1430. (b) Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. Science 2017, 356, 172. (c) Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 10054. (d) Watanabe, K.; Segawa, Y.; Itami, K. Chem. Commun. 2020, 56, 15044. (e) Shudo, H.; Kuwayama, M.; Segawa, Y.; Itami, K. Chem. Sci. 2020, 11, 6775. (f) Cheung, K. Y.; Watanabe, K.; Segawa, Y.; Itami, K. Nat. Chem. 2021, 13, 255.

4. (a) Segawa, Y.; Levine, D. R.; Itami, K. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2760. (b) Segawa, Y.; Kuwayama, M.; Hijikata, Y.; Fushimi, M.; Nishihara, T.; Pirillo, J.; Shirasaki, J.; Kubota, N.; Itami, K. *Science* **2019**, *365*, 272. (c) Segawa, Y.; Kuwayama, M.; Itami, K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1067.

5. Segawa, Y.; Maekawa, T.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 66.

(a) Mochida, K.; Kawasumi, K.; Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 10716. (b)
Kawasumi, K.; Mochida, K.; Kajino, T.; Segawa, Y.; Itami, K. Org. Lett. 2012, 14, 418. (c) Maekawa,
T.; Segawa, Y.; Itami, K. Chem. Sci. 2013, 4, 2369. (d) Kawasumi, K.; Zhang, Q.; Segawa, Y.; Scott,
L. T.; Itami, K. Nat. Chem. 2013, 5, 739. (e) Lin, H. A.; Sato, Y.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Sugimoto,
N.; Scott, L. T.; Higashiyama, T.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 2874. (f) Lin, H.-A.; Kato,
K.; Segawa, Y.; Scott, L. T.; Itami, K. Chem. Sci. 2019, 10, 2326. (g) Kato, K.; Lin, H. A.; Kuwayama,
M.; Nagase, M.; Segawa, Y.; Scott, L. T.; Itami, K. Chem. Sci. 2019, 10, 9038.

7 Review: Kato, K.; Segawa, Y.; Itami, K. Synlett 2019, 30, 370.

(a) Fujikawa, T.; Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 7763. (b) Fujikawa, T.;
 Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 3587. (c) Meng, L.; Fujikawa, T.; Kuwayama, M.;
 Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 10351. (d) Kato, K.; Segawa, Y.; Scott, L. T.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 1337.

Kato, K.; Takaba, K.; Maki-Yonekura, S.; Mitoma, N.; Nakanishi, Y.; Nishihara, T.; Hatakeyama,
T.; Kawada, T.; Hijikata, Y.; Pirillo, J.; Scott, L. T.; Yonekura, K.; Segawa, Y.; Itami, K. J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 5465.