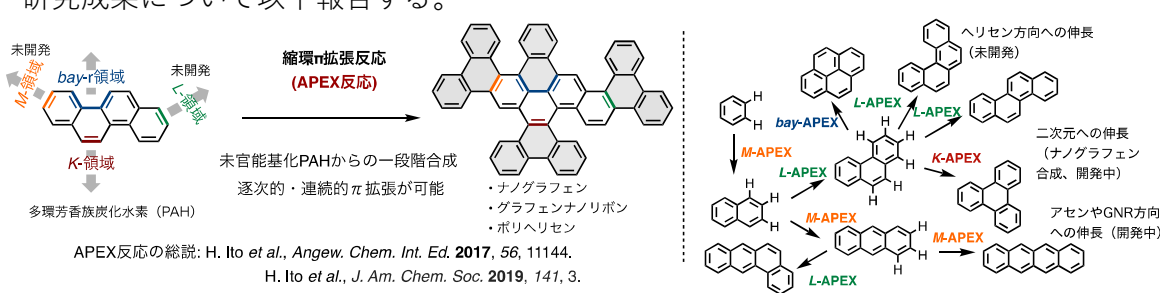
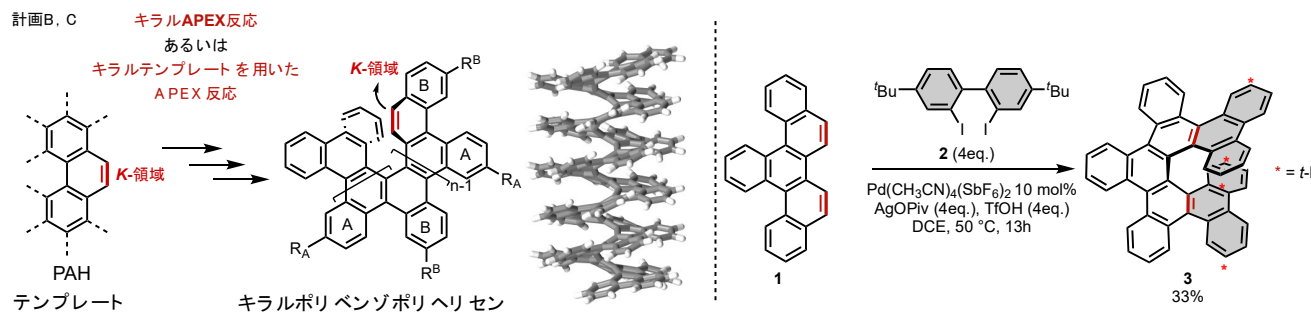


1. 氏名	伊藤 英人
2. 所属機関	名古屋大学大学院 理学研究科
3. 研究題目	光学活性グラフェンナノリボンの創製
4. 研究の目的:	<p>本研究は湾曲した多環芳香族炭化水素構造の軸不斉やヘリシティーに基づく光学活性グラフェンナノリボンを世界で初めて合成する研究である。グラフェンナノリボン(GNR)はその構造依存性が高い金属性・半導体性・磁性などによって世界で注目されている次世代ナノ炭素材料である。現在物理的なトップダウン合成法や有機合成手法を用いたボトムアップ合成法により、長さ・幅・周辺構造を精密に制御して GNR を合成する試みがなされているが、軸不斉やヘリシティーに基づくキラリティー（不斉）については言及されておらず、光学活性 GNR の合成例はない。また、ポリヘリヘリセン類縁体はらせん状の GNR とみなすことが可能だが、光学活性体の合成は比較的小さなヘリセンにとどまっており、その合成法やキラリティー制御の手法も確立されていない。本課題では、らせん状の GNR やポリヘリセンの「不斉」を制御した新規合成・変換手法を開発し、世界初となる光学活性 GNR 類を創製するものである。これを実現するために、これまで申請者が開発した縮環 π 拡張(APEX)反応やナノグラフェンのボトムアップ合成法のさらなる発展と、不斉反応、不斉制御法を開発を行う。本研究により、キラル光学物性やキラル磁性といったこれまで GNR にはみられなかった性質の発現が期待される。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>本研究ではキラルグラフェンナノリボン創製のための研究として、(A) APEX 重合による光学活性 GNR 合成、(B) APEX 反応によるポリヘリセン合成、(C) キラル APEX 反応の開発、(D) APEX 反応を駆使したナノカーボンの多様性指向型合成、(E) 光学活性拡大ポリヘリセン合成、を初期の目標として多角的な角度から研究を実施した。研究提案(A)の核となっていたグラフェンナノリボン合成に関して、2019 年度中に発表した論文に記載されていたデータに疑義や再現性の問題があることが 2020 年度に明らかになり、自主的に 3 つの論文の取り下げを行った (<i>Nature</i> 2019, 571, 387-392. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2020, 142, 1686-1691. <i>ACS Appl. Nano Mater.</i> 2019, 2, 4825-4831.)。そこで、研究計画(A)について一旦停止することとし、計画(B)-(E)について検討を行った。APEX 反応とは官能基化されていない多環芳香族炭化水素 (PAH) をテンプレートに一段階で新たな縮環芳香環を接合する π 拡張反応を指し、我々が中心になってこれまで反応開発を行ってきた。PAH の K 領域、bay 領域と呼ばれる領域はこれまで複数の APEX 反応が開発されてきたが、L, M 領域といった周辺領域は反応の足がかりに乏しく、これらの位置での APEX 反応は達成されていない (3 頁図 1 左)。光学活性な GNR 構造を作り出すには、芳香環がねじれたヘリセン構造を APEX 反応によって作り出す必要があるが、このためには未開発である M 領域や L 領域での APEX 反応の開発が欠かせない (3 頁図 1 右)。そのため、特に計画(B)において、ポリヘリセン合成を可能にする APEX 反応や、計画(D)において M 領域選択的 APEX 反応の開発やより多様なナノグラフェン構造を与えうる APEX 反応の開発についても検討を行った。また、光学活性拡大ポリヘリセン合成のための基盤的な研究を実施することができたため、これら研究成果について以下報告する。</p>  <p>APEX反応の総説: H. Ito et al., <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2017, 56, 11144. H. Ito et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2019, 141, 3.</p>
<p>図 1 APEX 反応と、APEX 反応を用いた多彩なナノカーボン構造への伸長過程</p>	

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

計画(B)(C) APEX 反応の開発によるポリヘリセン合成、キラル APEX 反応の開発

まず既存の Pd 触媒、銀塩、ジヨードビアール π 拡張剤を用いた K 領域選択的な APEX 反応を利用し、キラル APEX 反応やキラル PAH テンプレートを用いたキラルポリベンゾポリヘリセンの合成を試みた (図 2 左)。各種キラル銀塩、不斉補助基などを検討したが、不斉反応の開発に至らなかった。しかし、K 領域を 2 つもつ PAH テンプレート **1** とジヨードビアール **2**、パラジウム触媒存在下作用させると、一段階でペンタベンゾ[7]ヘリセン **3** が得られることがわかった (図 2 右)。**3** はキラルカラムを用いた HPLC によって容易に光学分割可能であり、右巻きと左巻きの光学活性体をそれぞれ単離することに成功した。その他にも様々なヘリセン類の合成に成功し、今後より長いキラルポリヘリセン合成に向けてテンプレートや π 拡張剤の検討を進め、論文投稿を行う予定である。



計画(D) APEX 反応を駆使したナノカーボンの多様性指向型合成

次に、ヘリセン構造を含めたより多様なナノカーボン構造構築のために、これまで開発されていなかった M 領域選択的 APEX 反応の開発に取り組んだ。M 領域は反応の 1,2-二置換ベンゼンの末端構造であり、官能基化は難しい。そこで、メチルトリアジリノン(MTAD)の環化付加による芳香環の選択的脱芳香族化を行い、間接的に M 領域の活性化を行った (図 3 左上)。続く鉄触媒と Grignard 試薬による π 拡張反応、再芳香族化によって、M 領域が π 拡張された PAH を得た。その他にも、従来法では合成できなかった様々な PAH, ナノグラフェン **4,5,6** を得た (図 3 左下)。これらは前例のないナノカーボンの多様性指向型合成を可能にする手法となった (論文 3)

計画(E) APEX 反応を駆使したナノカーボンの多様性指向型合成

また芳香族炭化水素からなり、より大きな直径をもったヘリセン類縁体である拡大ヘリセンについても合成検討を行った (図 3 右)。現在も検討中であるが、1 年間の研究期間の間に、17 個のベンゼン環からなる拡大ポリヘリセンの合成と光学分割、X 線結晶構造解析などに成功した。今後重合反応を含めて、より長いポリヘリセンの合成と、ヘリシティーの制御によって、光学活性 GNR と呼べる化合物群の合成に向けて引き続き検討する予定である。また、関連して芳香環とアルキンを含む光学活性らせん高分子の合成と動的な挙動について論文誌に報告した (論文 1)

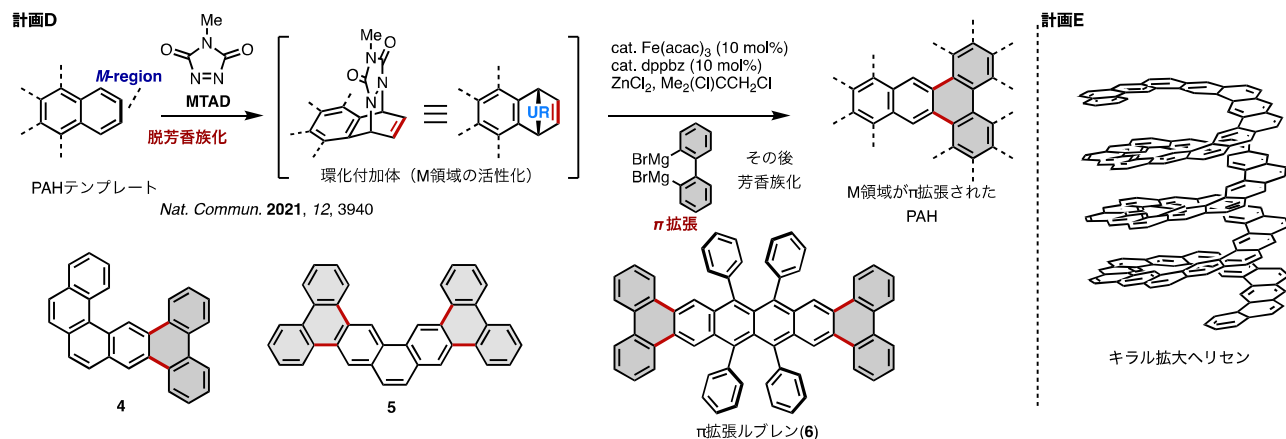


図 3 M 領域選択的 APEX 反応とナノカーボンの多様性指向型合成 (左) とキラル拡大ヘリセン (右)

結論 以上より、光学活性 GNR の合成に向け、縮環構造構築のための素反応開発からヘリセン構造構築法に至るまで種々の手法の検討を行った。いずれもベンゼン環がらせん状に多数連なったオリゴマーの合成に成功し、一部の化合物は光学分割可能であり、光学活性 GNR の部分構造呼べる化合物の合成や合成法の開発に達成した。これらの知見を生かし、今後はより長い光学活性 GNR やポリヘリセン合成へ展開したい。速度論的にアキラルな GNR に安定化させて光学活性とする手法の開発や、今回開発に至らなかったキラル APEX 反応の開発などにも取り組みたい。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

本研究では GNR や前人未踏のポリヘリセン、拡大ポリヘリセンを合成し、また不斉を発現させることで、新しい光学活性ナノカーボンを創出する。従来、ナノカーボンを研究対象とする化学者、物理学者、理論科学者や半導体利用を期待するエレクトロニクス業界では、GNR の構造三要素「長さ・幅・エッジ構造」に注目するにとどまっていたが、新たに「キラリティー」を加えた四要素目に注目が集まることとなる。GNR は金属的な性質を用いた高密度電子回路、半導体特性を生かした高性能な高速電界効果トランジスタなどへの応用が期待されていたが、本研究によって、キラル光学特性を生かした円偏光検出トランジスタ、キラル磁性を生かした大容量メモリの開発などへつながるかもしれない。また、本研究の発展によって、グラフェン、カーボンナノチューブといったより巨大な炭素同素体についても、光学活性体の合成が今以上に試みられ（合成例あり）、これまで見出されることがない新規物性の発見・応用展開へとつながる可能性を秘めている。

7.2_社会的価値:

本研究で創出される光学活性グラフェンナノリボンはいずれもキラルならせん高分子である。学術的な新規性が大きい一方で、社会一般へも分子そのものの魅力が大きく伝わると考えられる。最も身近な炭素同素体であるフラーレン・カーボンナノチューブ・グラフェンなどのナノカーボンが幾何学的な構造の違い・物性の違いで注目を浴び、キラル二重らせん構造をもつ DNA が人々を魅了してやまないように、本研究で生み出されるキラルらせんグラフェンナノリボンもその絶対的な構造美や他に類を見ない巨大らせん構造、さらには物性などで大きく世間一般の人々を魅了するはずである。実際にキラルらせんグラフェンナノリボンが実際に産業に実用化されるには多くの道のりと時間を要するが、新たな夢の次世代炭素材料として大きく注目されることが期待される。

7.3 研究成果:

・「研究論文(原著)」

1. Michihisa Toya, Hideto Ito,* Kenichiro Itami*
Polymer Chem., **12**, 3290–3298 (2021). DOI: [10.1039/D1PY00144B](https://doi.org/10.1039/D1PY00144B)
“Synthesis and properties of helically-folded poly(arylenediethynylene)s]”
2. Chaolumen, Iain A. Stepek, Keigo E. Yamada, Hideto Ito,* Kenichiro Itami*,
Angew. Chem. Int. Ed., **2021**, *60*, Accepted Article. DOI: [10.1002/anie.202100260](https://doi.org/10.1002/anie.202100260)
“Construction of Heptagon-Containing Molecular Nanocarbons”
- 3. Wataru Matsuoka, Hideto Ito,* David Sarlah,* Kenichiro Itami*
Nature Commun. **12**, 3940 (2021). DOI: [10.1038/s41467-021-24261-y](https://doi.org/10.1038/s41467-021-24261-y).
“Diversity-oriented synthesis of nanographenes enabled by dearomative annulative π -extension”

・「国際会議発表」

1. Hideto Ito
“Annulative π -Extension Chemistry (APEX): Precise and Rapid Synthesis of Nanographenes and Graphene Nanoribbons”
NTU Chemistry Virtual Seminar Series (online)
Nanyang Technological University, Singapore, 10th July, 2020(招待)
2. Hideto Ito,
“Annulative π -extension reactions for diversity-oriented synthesis of molecular nanocarbons”
PACIFICHEM 2021, Honolulu, Hawaii, USA, 16th-21st, December, 2021(招待)