

全フッ素化カーボンナノリングを初合成 ～貴金属触媒を使わず市販の化合物からワンポットで合成可能～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 (WPI-ITbM^{※1})・同大学大学院理学研究科の伊丹 健一郎 教授、周戸 大季 博士後期課程学生は、大学共同利用機関法人自然科学研究機構 分子科学研究所の瀬川 泰知 准教授らとの共同研究により、全フッ素化カーボンナノリング『ペルフルオロシクロパラフェニレン』の合成に初めて成功しました。

シクロパラフェニレン (CPP) は、次世代炭素材料のひとつであるカーボンナノチューブの最もシンプルで短い部分構造として知られています。CPPは有機電子材料として期待されているだけでなく、カーボンナノチューブの精密合成の素材としても注目されており、CPPの水素原子をさまざまな原子に置き換える研究が精力的に行われてきました。しかし、CPPの全ての水素原子を他の原子に置き換えて合成できた例は無く、これまでは有効な合成方法が存在しませんでした。

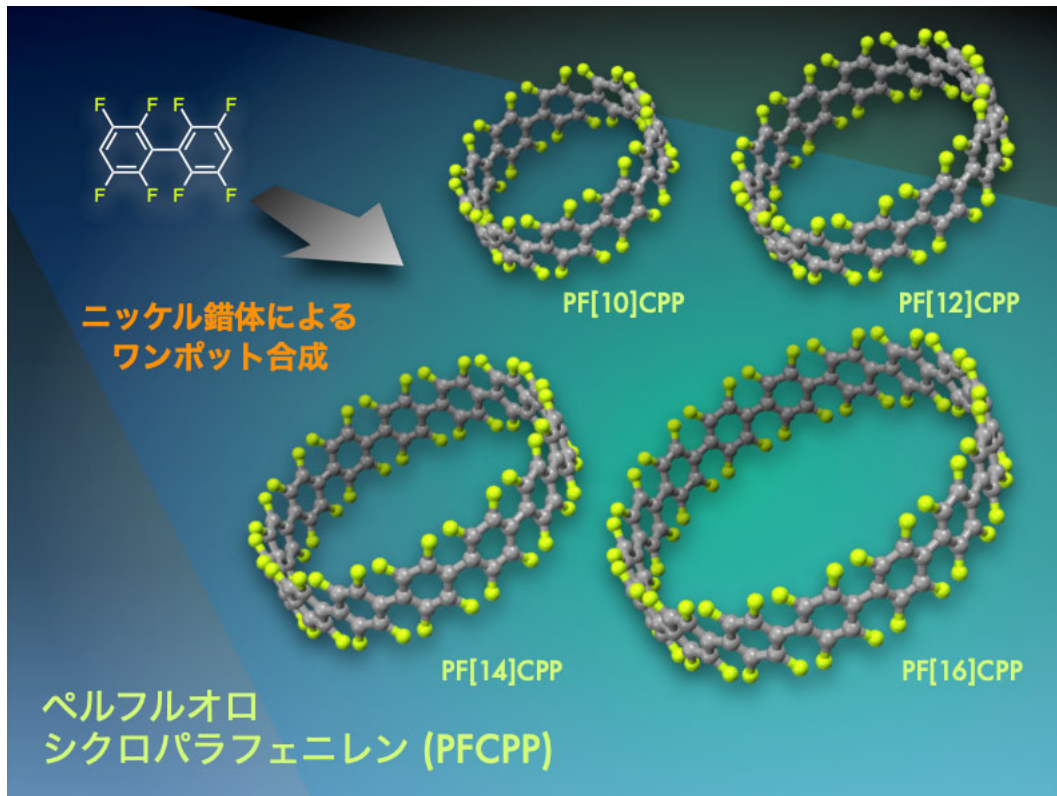
本研究では、全ての水素原子がフッ素原子に置換された「ペルフルオロシクロパラフェニレン (PFCPP)」の合成に初めて成功しました。新たに開発した方法により、高価な貴金属触媒を用いることなく、安価なニッケルによって市販化合物からわずか2段階ワンポットで合成することができます。さらに、時間分解発光測定の結果、フッ素原子によってCPPの電子的性質が大きく変化し低温でリン光発光を示すことが明らかになりました。

本研究は、カーボンナノチューブの精密合成への大きな一歩となるだけでなく、フッ素原子を多数もった新たな有機機能性材料の開発を促進させる画期的な成果です。

本研究成果は、2022年6月28日付イギリス科学誌「Nature Communications」のオンライン速報版に掲載されました。

【ポイント】

- ・全フッ素化カーボンナノリング「ペルフルオロシクロパラフェニレン (PFCPP)」の合成に初めて成功した。
- ・合成は貴金属を用いない2段階ワンポット反応であり非常に簡便。
- ・フッ素原子によって電子的性質が大きく変化し、低温でリン光発光を示した。



【研究背景】

カーボンナノチューブは、ナノカーボンと呼ばれる炭素物質のひとつで、ナノメートルサイズの直径をもつ筒状の化合物です。カーボンナノチューブは、軽量でありながら高い強度や優れた電気伝導性をもつことが知られており、注目を集めている次世代材料のひとつです。カーボンナノチューブは直径や側面構造によって、その材料特性が異なることが知られており、単一の構造のカーボンナノチューブを作り分けることが求められてきました。しかし、現在の製法ではさまざまな直径と長さのカーボンナノチューブが混合物として得られてしまうため、狙った構造を有するカーボンナノチューブを精密に作り分けることができず、更に分離や精製方法も確立されていませんでした。

望みのサイズのカーボンナノチューブを作る方法として、部分構造となるリング状分子「カーボンナノリング」を精密に合成しつなぎ合わせていく方法が考案されています。このようなナノカーボン部分構造を精密に合成する手法は近年「分子ナノカーボン科学」と呼ばれ精力的に研究が行われています。カーボンナノリングの中で最もシンプルな分子は、ベンゼン^{注1)}環がパラ位（180°の位置）で繋がったシクロパラフェニレン (CPP) です。CPP は 2008 年に初めて合成が達成され、本研究グループでも 2009 年に直径のサイズ選択的な合成を達成しています。カーボンナノチューブの部

分構造を有機合成化学の手法で精密に合成し、CPPのような鑄型分子をカーボンナノチューブへと伸長することができれば、単一のカーボンナノチューブが得られることが期待されます（図1）。

鑄型分子を繋げて伸長させるためには分子の中に反応点が必要であり、近年ではCPPの水素原子をさまざまな原子に置き換える研究が精力的になされてきました。なぜなら、CPPの全ての水素原子を他の原子に置き換えて合成した例は無く、有効な合成方法が存在しなかったからです。近年、部分的にフッ素原子をもつCPPを合成する研究が報告されていますが、多段階の合成反応が必要であり、また全ての置換基をフッ素原子にすることはできませんでした。

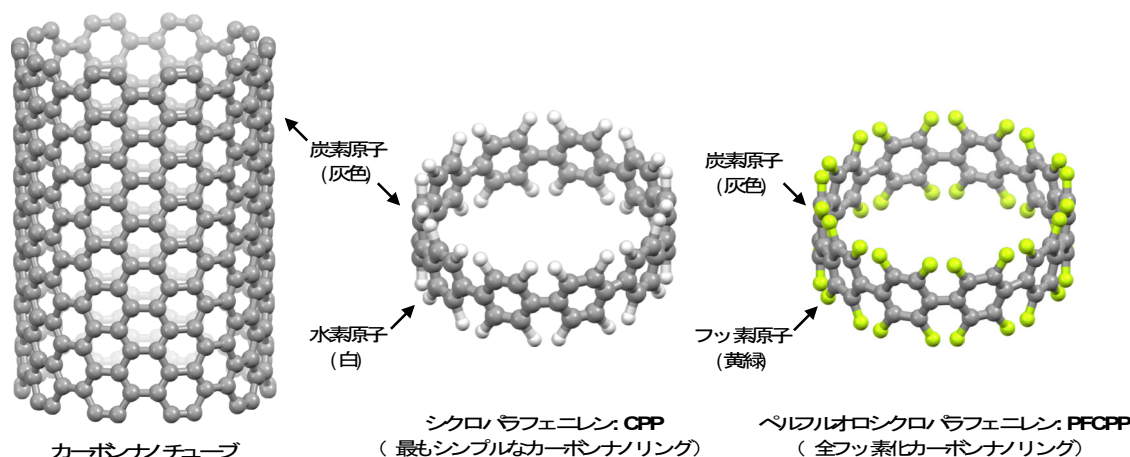


図1: カーボンナノチューブ、シクロパラフェニレン (CPP)、ペルフルオロシクロパラフェニレン (PFCPP) の構造

【研究の内容】

本研究グループは、CPPにおける全ての水素原子がフッ素原子で置換されたカーボンナノリング「ペルフルオロシクロパラフェニレン (PFCPP)」の合成に初めて成功しました。本反応はこれまでのCPP合成に用いられていたパラジウム・白金・金などの貴金属を用いない新しい合成法であり、さらに市販の化合物から短工程で合成できるという点で非常に画期的です。

本反応では大環状ニッケル錯体を経て、酸化剤を用いることで還元的脱離反応^{注2)}を促進し、2段階ワンポット合成^{注3)}でPFCPPを得ました（図2）。配位子として、長鎖アルキル基を有するジニルビピリジルが有効であるとの発見が本合成の重要な点であり、類似の配位子であるビピリジルやジ-*t*-ブチルビピリジルではPFCPPを得ることはできませんでした。

今回の合成法ではサイズの異なる4種類のPFCPPが得られており、それぞれGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）^{注4)}を用いて分離・精製を行いました。さらに3種類のPFCPPについてはX線結晶構造解析^{注5)}で構造を決定しており、リングが筒状に積層した分子配列を取ることが分かりました（図3）。

また、京都大学エネルギー理工学研究所の西原 大志 助教らによる時間分解発光測定、および岡崎共通研究施設 計算科学研究センターを用いた計算科学的解析によって、

フッ素原子が PFCPP に大きな電子的影響を与えていることが分かりました。PFCPP は CPP とは異なり可視光を吸収せず紫外光のみを吸収し、また室温で蛍光は観測されませんでした。一方、 -196°C などの低い温度領域では、強いリン光発光を示すことが明らかになりました (図 4)。

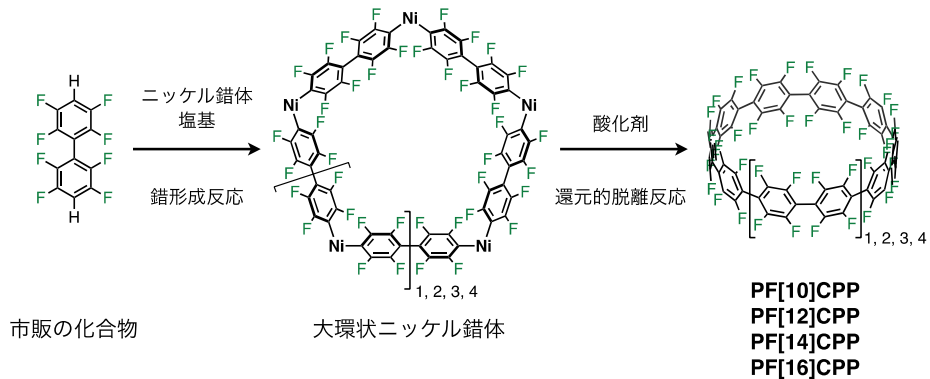


図 2 : PFCPP の合成 市販の化合物であるオクタフルオロビフェニルを原料に、ニッケルと塩基を用いた錯形成反応、続く酸化剤を用いた還元的脱離反応によって合成に成功した。PFCPP の []内の数字は、含まれるベンゼン環の数。

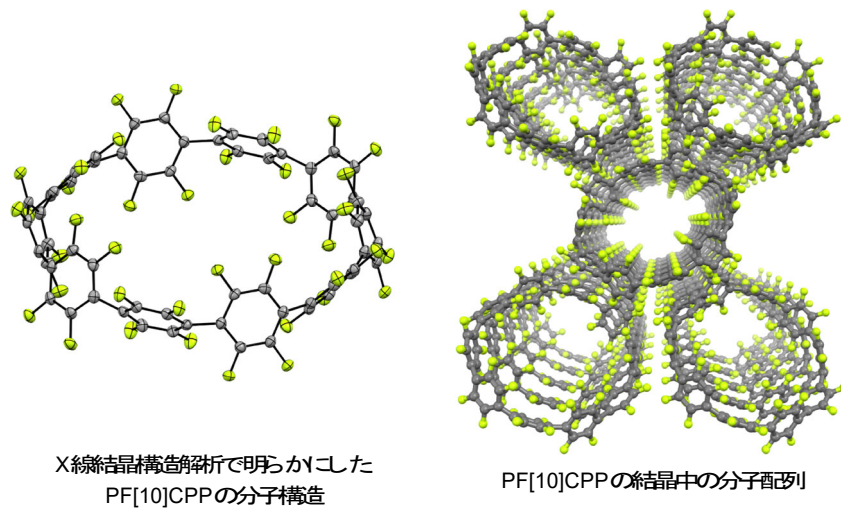
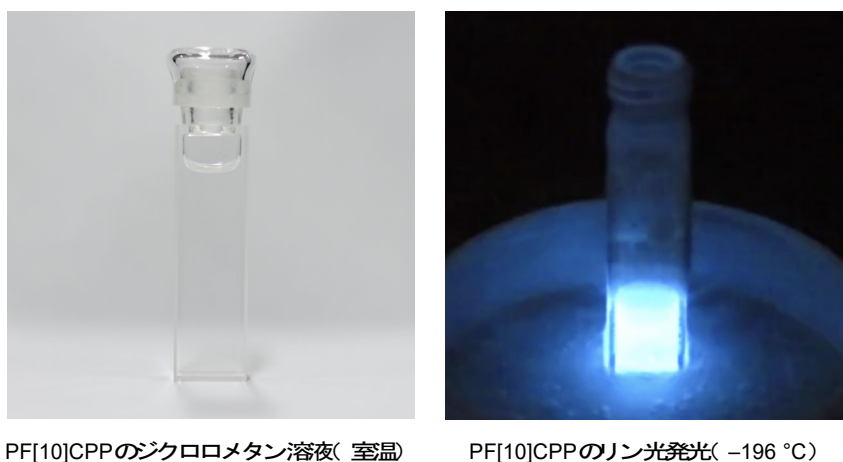


図 3 : PF[10]CPP の分子構造。PF[10]CPP の単結晶を作成し、X 線結晶構造解析によって分子構造と分子配列を明らかにした。



PF[10]CPPのジクロロメタン溶液(室温)

PF[10]CPPのリン光発光(-196°C)

図 4 : (左) 無色の PF[10]CPP のジクロロメタン溶液。紫外光を吸収し可視光は吸収しない。(右) 液体窒素 (-196°C) で冷やした PF[10]CPP のエタノール溶液に紫外光 (波長 254 nm) を照射したのち照射をやめたあとの様子。鮮やかな青色のリン光が観測された。

【今後の展開】

本研究成果は、カーボンナノチューブの精密合成への大きな一歩となると期待されます。また、フッ素原子の導入は分子の電子的・光学的性質を大きく変化させるため、電子材料への応用も期待されます。今後はPF CPP同士をつなぐ手法やPF CPPを起点としてチューブ状に伸長させる手法の開発が求められます。

【付記】

本成果は、以下の事業・共同利用研究施設による支援を受けて行われました。

戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究 (ERATO) (JPMJER1302)

研究プロジェクト:「伊丹分子ナノカーボンプロジェクト」

研究総括: 伊丹 健一郎 (名古屋大学 大学院理学研究科/トランスフォーメティブ生命分子研究所 教授/主任研究者)

研究期間: 2013年10月~2019年3月

日本学術振興会 科学研究費補助金 特別推進研究 (JP19H05463)

研究プロジェクト:「未踏分子ナノカーボンの創製」

研究代表者: 伊丹 健一郎

研究期間: 2019年4月~2022年3月

日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究B (JP19H02701)

研究プロジェクト:「トポロジカル π 共役化学の開拓」

研究代表者: 瀬川 泰知

研究期間: 2019年4月~2022年3月

日本学術振興会 科学研究費補助金 挑戦的研究 (萌芽) (JP19K22183)

研究プロジェクト:「新たな機械的結合の提唱と展開」

研究代表者: 瀬川 泰知

研究期間: 2019年4月~2021年3月

文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域研究「 π 造形科学」公募研究 (JP17H05149)

研究プロジェクト:「汎用的な新規 π 拡張反応を鍵とする湾曲 π 造形」

研究代表者: 瀬川 泰知

研究期間: 2017年4月~2019年3月

豊秋奨学会

研究代表者: 瀬川 泰知

大幸財団自然科学系学術研究助成

研究代表者: 瀬川 泰知

三菱財団自然科学研究助成

研究代表者: 瀬川 泰知

自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センター (22-IMS-C192)

研究代表者: 瀬川 泰知

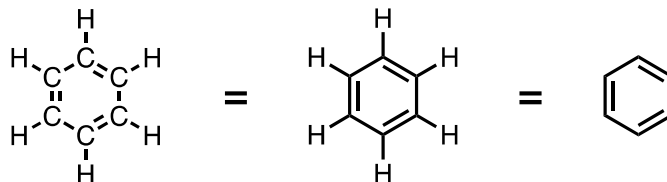
戦略的創造研究推進事業 (CREST) (JPMJCR1815)

研究プロジェクト:「ナノ物質科学を基盤とするサーモエキジトニクスの創成」

研究総括: 宮内 雄平

【用語説明】

注 1) ベンゼン :



炭素 6 原子、水素 6 原子からなる有機分子をベンゼンと呼び、その正六角形の炭素骨格をベンゼン環と呼ぶ。平面構造が最も安定であり、湾曲するとひずみエネルギーをもつ。

注 2) 還元的脱離反応 :

金属原子を介して炭素炭素結合を形成する反応。鈴木カップリング反応などベンゼン環同士をつなぐ反応に利用される。酸化剤の添加によって促進させることができる。

注 3) ワンポット合成 :

2 段階以上の分子変換反応をひとつの反応容器で行う方法。後処理や精製操作が不要のため、時間や溶媒が節約され、大量合成に有利。

注 4) GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) :

有機分子の混合物を、分子の大きさの違いで分離する手法。ポリスチレンゲル内を有機分子が通過する際に、大きい分子の方が速く進む現象を利用している。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) とも呼ばれる。

注 5) X 線結晶構造解析 :

単結晶に X 線を当て、その回折パターンを解析することで、単結晶中の分子構造やその配列を明らかにする手法。

【論文情報】

雑誌名 : 英国科学誌「Nature Communications」

論文タイトル : “Perfluorocycloparaphenylenes” (ペルフルオロシクロパラフェニレン)

著者 : 周戸 大季、桑山 元伸、島崎 雅史、西原 大志、武田 洋平、三苫 伸彦、桑原 拓也、八木 亜樹子、瀬川 泰知*、伊丹 健一郎* (*は責任著者) ※本学関係教員は下線

DOI: 10.1038/s41467-022-31530-x

URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-022-31530-x>

※1 **【WPI-ITbM について】** (<http://www.itbm.nagoya-u.ac.jp>)

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 (ITbM) は、2012 年に文部科学省の世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) の 1 つとして採択されました。名古屋大学の強みであった合成化学、動植物科学、理論科学を融合させ、新たな学問領域であるストライガ、植物ケミカルバイオロジー研究、化学時間生物学 (ケミカルクロノバイオロジー) 研究、化学駆動型ライブイメージング研究などのフラッグシップ研究を進

めています。ITbM では、精緻にデザインされた機能をもつ分子（化合物）を用いて、これまで明らかにされていなかった生命機能の解明を目指すと共に、化学者と生物学者が隣り合わせになって融合研究を行う「ミックス・ラボ、ミックス・オフィス」で化学と生物学の融合領域研究を展開しています。「ミックス」をキーワードに、人々の思考、生活、行動を劇的に変えるトランスフォーマティブ分子の発見と開発を行い、社会が直面する環境問題、食料問題、医療技術の発展といったさまざまな課題に取り組んでいます。