

2026年3月4日

報道機関 各位

機能性有機化合物を迅速合成する手法を確立 メカノケミカル法を用いた前例のないアルキン二量化反応

【本研究のポイント】

- ・キラルラダー π 骨格をもつジヒドロジナフトペンタレンの合成に成功。
- ・空気下、室温で、迅速に反応させる「メカノケミカル反応」^{注1)}により、溶液中反応では達成できなかったアルキン^{注2)}の二量化反応を実現。
- ・ジヒドロジナフトペンタレンのキラル光学特性などを解明。

【研究概要】

名古屋大学大学院理学研究科の伊藤 英人 准教授、堀 航也 博士前期課程学生、遠山 祥史 博士後期課程学生らは、メカノケミカル法による新しいアルキン^{注2)}の二量化反応を開発し、新奇キラルラダー π 骨格をもつジヒドロジナフトペンタレンの一段階の合成に成功しました。

二つのシクロペンタジエン^{注3)}と二つのベンゼン環^{注4)}が縮環したジベンゾ[*a,e*]ペンタレンの還元体であるジヒドロジベンゾペンタレン類は機能性 π 共役化合物の一つであり、高い電子移動速度をもつ電子ワイヤーなどへの応用など期待されています。しかし、その合成には多段階の変換工程が必要であり、合成法に限りがありました。

本研究では、原料としてナフタレン骨格をもつジアリールアセチレン^{注2)}、反応剤として金属リチウムを用い、ボールミルと呼ばれる粉砕機によって反応させることでジヒドロジナフトペンタレンが速やかに得られることが分かりました。メカノケミカルアルキン二量化反応とも呼べる本反応は、有機溶媒をほとんど用いずに室温、空気化で進行するため、有機合成上の利点を有しています。一方、これまでに合成されてこなかった新奇ジヒドロジナフトペンタレン類の合成が可能となったことで、その新奇キラルラダー π 骨格としての構造、光物性、およびキラル光学特性などを評価することができました。

本反応は、メカノケミカル反応でこそ実現できたアルキンの二量化反応であり、魅力的な π 共役化合物を新規に合成することができました。今後これらの知見を用いた機能性 π 共役化合物の合成や新しい固体有機反応化学の展開が期待されます。

本研究成果は、英国王立化学会誌「RSC Mechanochemistry」のオンライン速報版で2026年2月5日に掲載されました。

メカノケミカルアルキン二量化反応

- 一段階での環化反応
- 空气中、室温、迅速な反応
- 円二色性を示すキラルπ共役ラダー分子

ボールミル

メカノケミカル反応

ジヒドロジナフトペンタレン

Koya M. Hori,[#] Yoshifumi Toyama,[#] Takato Mori, Takumi Nakamura, Yohei Ono, Hideto Ito,^{*} *RSC Mechanochem.*, 2026, Advanced Article.
[#] Co-first author DOI: 10.1039/D5MR00145E (Open Access)

【研究背景】

ジベンゾ[*a,e*]ペンタレンはベンゼンとシクロペンタジエンが互いに二つずつ縮環した構造をもつラダー型多環π共役炭化水素の代表的分子です。安定な分子である一方、反芳香族的性質を示し、狭い HOMO-LUMO ギャップ^{注 5)}をもつ魅力的な分子群の一つです。一方、ジベンゾ[*a,e*]ペンタレンの還元誘導体である 1,4-ジヒドロジベンゾペンタレンは、剛直なπ平面骨格と光物理的特性、潜在的な応用性を合わせもった魅力的な分子であり、物理有機化学および材料科学分野にて同様に高い注目を集めています。ジベンゾペンタレンの合成法はすでに確立されており、特に、パラジウム触媒を用いたハロアリアルアセチレンとのカップリング反応、アルカリ金属を用いたシリルアセチレンの二量化反応による合成法は最も知られた合成法の一つです。その一方で、ジヒドロジベンゾペンタレンの合成法はいまだに確立されておらず、特に入手容易なジアリアルキンから一段階で合成する手法は確立されていませんでした。

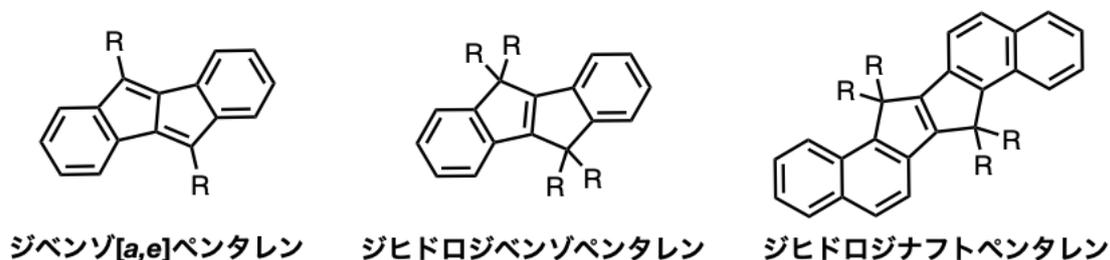


図 1.

【研究内容】

本研究では、金属リチウムワイヤー^{注 6)}を用いたメカノケミカル反応によって、「メカノケミカルアルキン二量化反応」の開発に成功しました。本反応は「ボールミル」と呼ばれる粉碎機を用い、ステンレス製の容器の中に入った固体反応剤と小型のステンレス製ボールとを機械的に高速混合攪拌(かくはん)して行う「メカノケミカル反応」とも呼ばれます。一般的

な有機溶媒中での有機反応と比べると、メカノケミカル反応は有機溶媒の使用量を1/100程度まで減らせる環境に配慮した合成手法であり、また加熱が必要であった反応が室温で良好にかつ迅速に進行するなどの合成的利点も有します。また、大量合成が比較的容易であるという利点だけでなく、今回のように溶液反応では実現困難な全く新しい反応が実施できるなどの例が近年多数報告されています。

今回開発した手法は、金属リチウムワイヤー、2-アリアルエチニルナフタレン(出発物質)などの固体反応剤と添加剤としてごく少量のテトラヒドロフラン(THF)(6.5当量)、ステンレス製ボールを小型のステンレス製容器に投入し、ボールミル装置にセットして高速振動攪拌させる極めて簡単な実験操作です。反応時間は15分と非常に短く、振動後に容器を開封して塩化アンモニウム水溶液を加えることでジヒドロジナフトペンタレンが得られます。本反応を用いることで今まで合成されてこなかったジヒドロジナフトペンタレン類が得られることが分かりました。

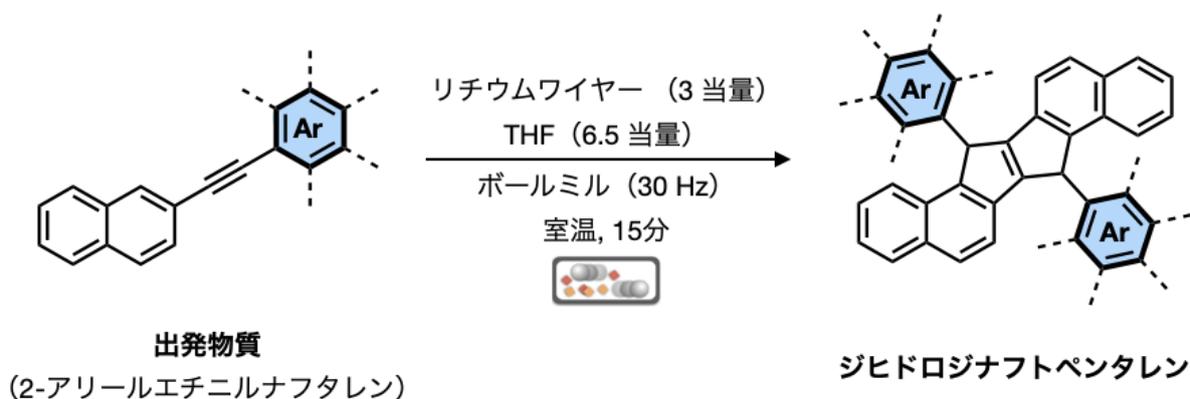


図 2. 今回開発したメカノケミカルアルキン二量化反応

実際の実験操作(図 3)

- [1] 固体反応剤である金属リチウム、2-アリアルエチニルナフタレン及び添加剤としてごく少量の THF をステンレス製容器に加え、空气中でそのままフタを閉める。
- [2] この反応容器をボールミルと呼ばれる左右方向に容器を攪拌させる装置に固定して、1 分間に 30 振動(30 Hz)で高速振動攪拌させ、内容物を混合させる。
- [3] 15 分後、空气中で容器を開封し塩化アンモニウム水溶液を加え、後処理と単離精製を行うことで望みのジヒドロジナフトペンタレンを得ることができる。

メカノケミカル反応の例

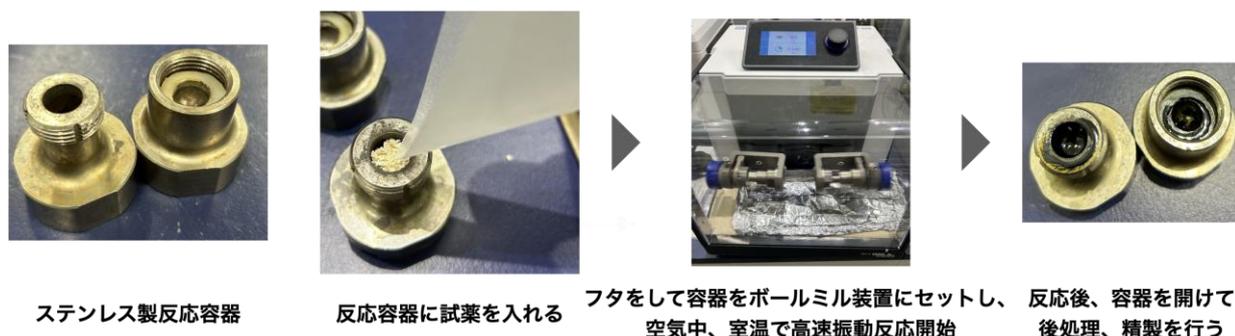
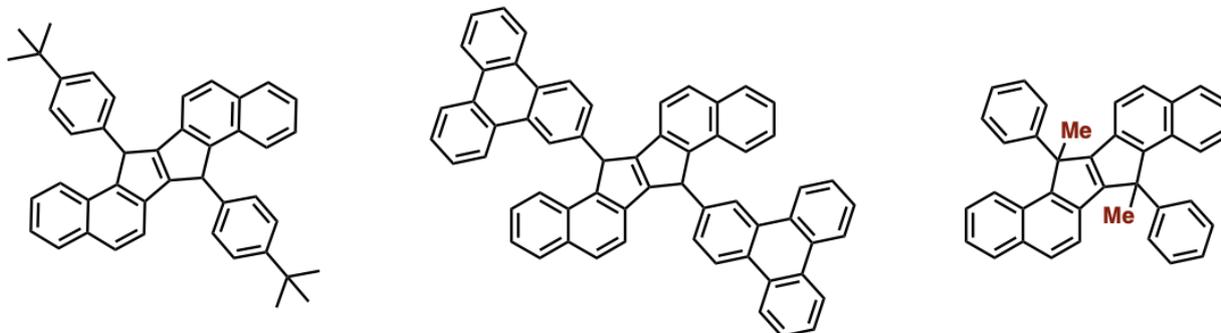


図 3. ボールミル装置を用いたメカノケミカル反応の概略

以上の単純な実験操作によって *tert*-ブチル基、メトキシ基、ジフェニルアミノ基をもつジヒドロジナフトペンタレン誘導体の合成に成功したほか、フェニル基部分がナフチル基、トリフェニレンに置き換わったジヒドロジナフトペンタレンの合成に成功しました。また、五員環部分の構造修飾も可能であり、メチル基やピリジル基が導入されたジヒドロジナフトペンタレン誘導体の合成にも成功しました(図 4)。



新奇ジヒドロジナフトペンタレン類を合成

図 4. メカノケミカルアルキン二量化反応の基質適用範囲

また、ジヒドロジナフトペンタレンはラダー型の π 共役分子としても魅力的です。そこで X 線結晶構造解析、吸収・蛍光スペクトル測定によってその基本的な構造、電子物性、光物性を明らかにしました(図 5)。また、同分子は C_2 対称性をもつラセミ体^{注 7)}として得られ、その後キラルカラムを用いた HPLC^{注 8)}によってエナンチオマー^{注 7)}を分離することも可能です。得られた光学活性ジヒドロジナフトペンタレンは光吸収において円二色性(CD)^{注 9)}を示すことも明らかになりました。

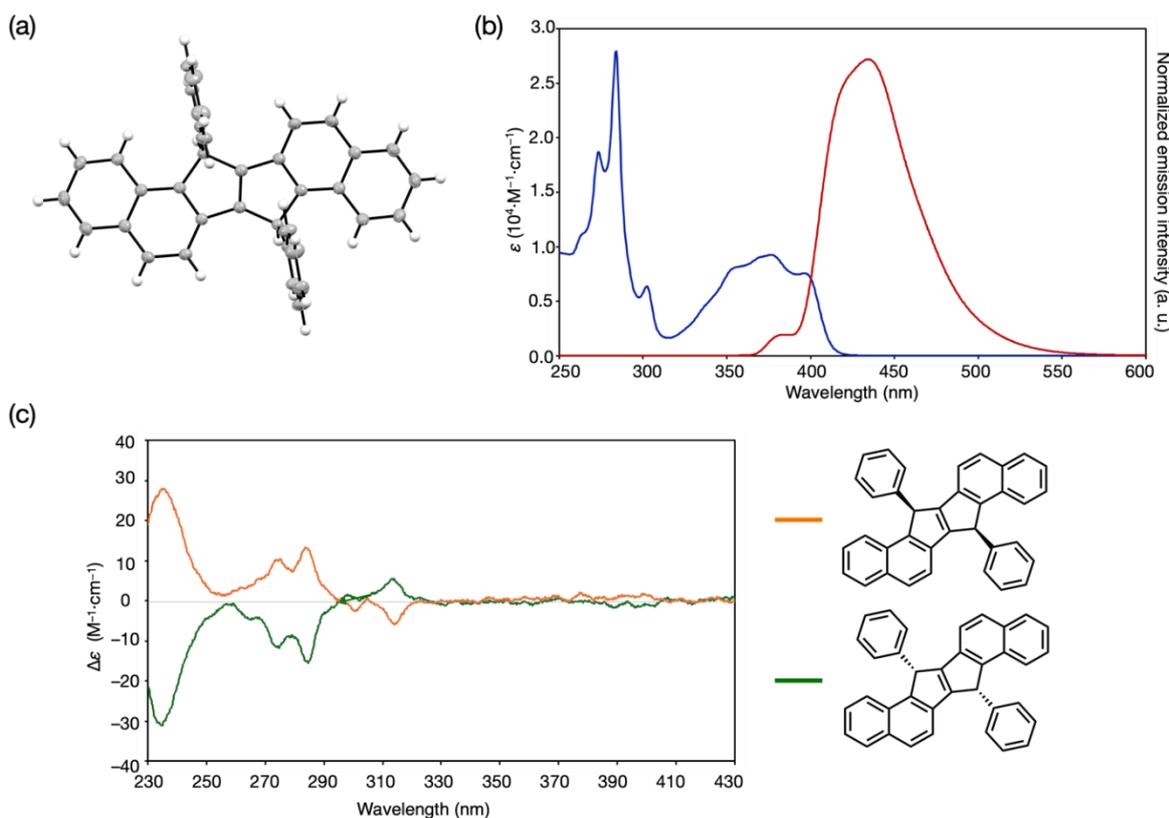


図 5. (a)ジヒドロジナフトペンタレンの結晶構造、(b)吸収・蛍光スペクトル図、(c) 各エナンチオマーの CD スペクトル図

【成果の意義と今後の展望】

今回、本研究グループは簡単な原料からジヒドロジナフトペンタレンを得ることができるメカノケミカルアルキン二量化反応を開発しました。本反応は、空气中・室温下で迅速に進行し、最小限の液体添加剤で反応を完結させることが可能です。得られたジヒドロナフトペンタレン類の物性測定によって、ジヒドロジナフトペンタレンのキラルラダー- π 共役分子としての基本的な電子物性、光物性、キラル光学特性などを明らかにしました。本研究は、ジヒドロペンタレン類の新たな合成法となるだけでなく、有機溶媒を最小限しか用いない環境調和型の固体有機合成法としての利用が期待されます。

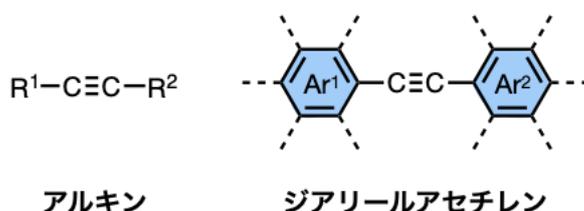
【用語説明】

注 1)メカノケミカル反応:

一般に有機合成では、反応剤同士を有機溶媒中に溶かして混合する必要があり、1グラムの反応試薬に対して 100mL~1L 程度の溶媒が必要となる。研究室レベルの実験では比較的簡単に実施できるが、工業化の際のスケールアップが難しいといった問題点がある。これに対して、近年、固体反応剤同士を機械的に直接混和して反応させるメカノケミカル反応が注目を浴びている。ボールミルなどの粉碎機を用いた反応では、反応剤と攪拌用ボールを反応容器に加えて容器自身を直接機械的に振動させて内容物を混合することで反応を行う。有機溶媒をほとんど用いないこと、反応が短時間で完結すること、大量合成が容易であるなどのコスト・効率面での実用的な利点だけでなく、有機溶媒中では起こらない化学反応や現象が見られるなど、近年注目を浴びている。

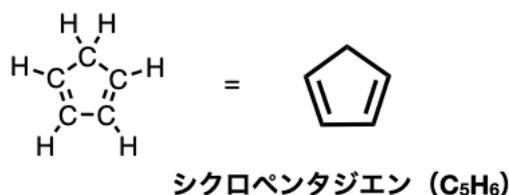
注 2)アルキンとジアリールアセチレン:

隣接する2つの炭素原子同士が三重結合で結合された化合物をアルキンという。特に、芳香族化合物同士を三重結合で結合した化合物はジアリールアセチレンと呼ばれる。



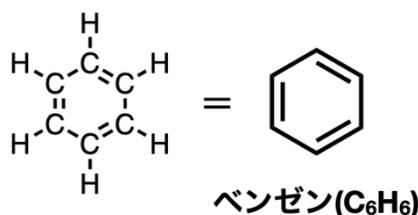
注 3)シクロペンタジエン:

炭素原子 5 個と水素原子 6 個からなる五角形の分子構造。不安定な分子。



注 4)ベンゼン環:

炭素原子 6 個と水素原子 6 個からなる正六角形の分子構造。一般的にこの分子の環構造単位はベンゼン環と呼ばれる。安定な分子。



注 5) HOMO-LUMO ギャップ:

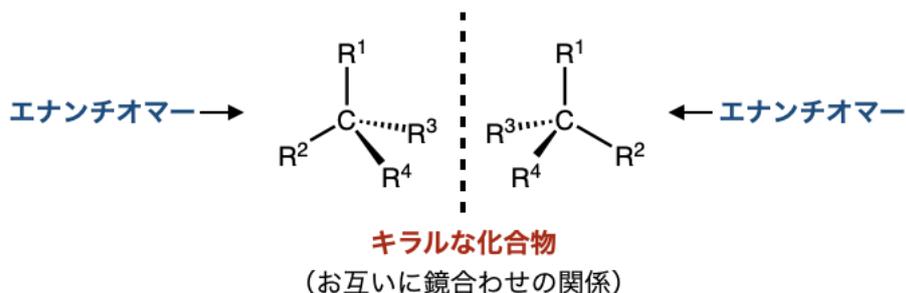
HOMO は最高被占軌道、LUMO は最低空軌道のこと。軌道は分子軌道であり、各分子軌道はエネルギーの低い軌道から順に電子で満たされている。このうち、最もエネルギーの高い閉殻軌道が HOMO、電子に占有されない軌道の内最もエネルギーが低い軌道が LUMO となる。HOMO と LUMO のエネルギー差を HOMO-LUMO ギャップとよぶ。

注 6) リチウムワイヤー:

本稿ではリチウムイオン(Li⁺)との混同を避けるため、「金属」リチウム(Li⁰)と記載している。リチウムワイヤーは、金属リチウムを数ミリメートル直径程度のワイヤー状に加工して利用しやすくしたもの。リチウムワイヤーを含め、金属リチウムはやわらかく、ハサミやナイフで簡単に切り取って使用できる。金属リチウムは還元力が非常に高く、水、酸素、アルコール、有機分子などと触れると激しく反応して出火の原因になるため取り扱いに注意が必要であるが、リチウムワイヤーやその切り出した金属リチウム塊は粒径が大きく、空気中での反応がゆるやかで、比較的安全に容易に取り扱うことができる。本研究で行う小さな反応スケールでの実験では、リチウムワイヤーから使用する数ミリグラム程度の金属リチウム塊を空気中で切り出して計量し、ボールミル反応容器に直接加えて反応させ、空気中で酸性水溶液を加えて反応停止させており、その際大きな発熱や発火などはみられなかった。しかし、金属リチウムを用いた大きなスケールでの反応や異なる化合物での反応の実施の際には、予期せぬ発熱、反応、残存する金属リチウムによる発火などに対して細心の注意が必要である。

注 7) ラセミ体、エナンチオマー:

右手と左手は鏡合わせの関係にあり、お互いを重ねる合わせることができない。このように、鏡合わせの関係にある化合物はキラルな化合物と呼ばれる。この鏡像関係となっている化合物をエナンチオマー(または鏡像異性体)という。また、キラルな一対のエナンチオマーが 1:1 の割合で混ざり合ったものをラセミ体という。



注 8) キラルカラムを用いた HPLC によるエナンチオマー分離:

HPLC とは、高速液体クロマトグラフィーの略称である。HPLC 装置では、液体に溶解した混合成分を高圧でカラムに通し、成分の保持力の差を利用して分離・分析す

ることが可能である。キラルカラムはエナンチオマーを分離することができるカラムであり、HPLC 装置に装着しラセミ体を通すことで両方のエナンチオマーを得ることができる。

注 9)光吸収の円二色性:

光のうち、らせん軌道を描きながら進行する光を円偏光という。円二色性とは、右回りの円偏光と左回りの円偏光とで分子が光を吸収する強さに差が生じる現象である。

【論文情報】

雑誌名:RSC Mechanochemistry.

論文タイトル: Lithium-mediated Mechanochemical Annulative Dimerization of Diarylacetylenes for Synthesis of 1,4-Dihydrodinaphthopentalenes (金属リチウムを用いたメカノケミカルアルキン二量化反応による 1,4-ジヒドロジナフトペンタレンの合成)

著者:Koya M Hori,[#] Yoshifumi Toyama,[#] Takato Mori, Takumu Nakamura, Yohei Ono, Hideto Ito* (堀 航也[#]・遠山 祥史[#]・森 嵩登・中村 拓夢・小野 洋平・伊藤 英人)

下線は本学関係者、[#]は共同筆頭著者、*は責任著者

DOI:10.1039/D5MR00145E

URL:<https://doi.org/10.1039/D5MR00145E>

【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。

公益財団法人 日本学術振興会 化学研究費補助金 基盤研究(B)

研究プロジェクト:「溶液・固体反応を駆使したポストナノカーボン合成化学」

研究者代表者:伊藤 英人

研究期間:2025年4月～2029年3月

公益財団法人 日本学術振興会 化学研究費補助金 学術変革領域研究(B)「ラダーポリマー科学:二本の結合が紡ぐ革新」

研究プロジェクト:「方法論開発が拓くラダーポリマー合成化学」

研究者代表者:伊藤 英人

研究期間:2025年4月～2028年3月

公益財団法人 近藤記念財団 研究助成

研究プロジェクト:「新炭素材料創出を目指したナノカーボンラダーポリマーの合成」

研究者代表者:伊藤 英人

研究期間:2022年10月～2025年3月

Press Release

公益財団法人 永井科学技術財団 奨励金

研究プロジェクト:「新しい一次元炭素材料の創製に向けたナノカーボン合成」

研究者代表者:伊藤 英人

研究期間:2024年5月~2025年3月

公益財団法人 住友財団 基礎科学研究助成

研究プロジェクト:「メカノケミカル反応による難溶性ナノグラフェン合成」

研究者代表者:伊藤 英人

研究期間:2023年12月~2024年11月

公益財団法人 マツダ財団 研究助成

研究プロジェクト:「メカノケミカル反応による多環芳香族化合物の官能基化と π 拡張」

研究者代表者:伊藤 英人

研究期間:2025年12月~2027年11月

国立研究開発法人 科学技術振興機構 次世代研究者挑戦プログラム

研究代表者:遠山 祥史

研究期間:2023年4月~2026年3月

計算科学研究センター(Research Center for Computational Science) 施設利用

研究代表者:伊藤 英人

研究期間:2023年4月~2026年3月

課題番号:23-IMS-C061, 24-IMS-C059, 25-IMS-C061

※【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。

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おこなうミックス・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おこない、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。これまで10年間の取り組みが高く評価され、世界トップレベルの極めて高い研究水準と優れた研究環境にある研究拠点「WPIアカデミー」のメンバーに認定されました。

Press Release



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。



東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>