

2026年3月24日

報道機関 各位

世界初、ナノグラフェン合成の「最後の空白地帯」を攻略 ～多環芳香族炭化水素のL領域選択的縮環 π 拡張反応～

【本研究のポイント】

- ・ナノグラフェンの次世代合成法「縮環 π 拡張(APEX)反応」の最新版反応。
- ・原料は官能基化されていない多環芳香族炭化水素^{注1)}。
- ・これまで不可能だったL領域での π 拡張反応。

【研究概要】

名古屋大学大学院理学研究科の中田 奏未 氏(研究当時:博士前期課程学生)、伊藤 英人 准教授、理化学研究所の伊丹 健一郎 主任研究員(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[※])主任研究員 兼任)らは、多環芳香族炭化水素(PAH)の「L領域」と呼ばれる部位で選択的にベンゼン環^{注2)}を拡張する新しい合成手法の開発に世界で初めて成功しました。本研究は、芳香族分子の特定部位を選択的に拡張する「APEX 反応(Annulative π -Extension)」の未踏領域を切り拓くものであり、ナノグラフェンの精密合成における重要なブレイクスルーとなります。

本研究成果は、2026年1月19日に英国王立化学会誌「Chemical Science」のオンライン速報版に掲載され、また同誌の内部表紙を飾りました。



【研究背景】

スマートフォンや有機 EL ディスプレイ、太陽電池などに用いられる有機半導体材料。その中に含まれる基盤となる分子骨格は多環芳香族炭化水素(PAH)と呼ばれており、同時にナノメートルサイズのグラフェン分子「ナノグラフェン」とも呼ばれています(図 1)。これらの分子は「どの位置にベンゼン環を付け足すか」によって電子特性が大きく変化します。そのため、分子の特定部位だけを選択的に拡張できる技術が強く求められてきました。

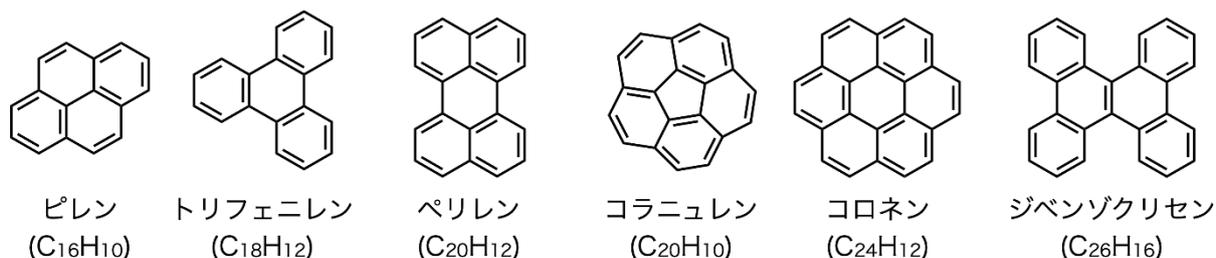


図 1. さまざまな多環芳香族炭化水素(PAH)。ナノグラフェンとも呼ばれる。

研究グループはこれまでに、入手容易な小さな PAH から、より大きな PAH・ナノグラフェンへと変換する合成手法「縮環 π 拡張(Annulative π -Extension:APEX)反応」を開発してきました。PAH の分子骨格周辺には、K, M, L, bay, fissure 領域と呼ばれる特有の周辺領域が存在します。これまでに本研究グループを含めてさまざまな研究者がこれらの領域での位置選択的な APEX 反応を開発しています。しかし、ナフタレンの C1-C2 位に相当する L 領域での APEX 反応(L-APEX 反応)のみが未開拓でした。

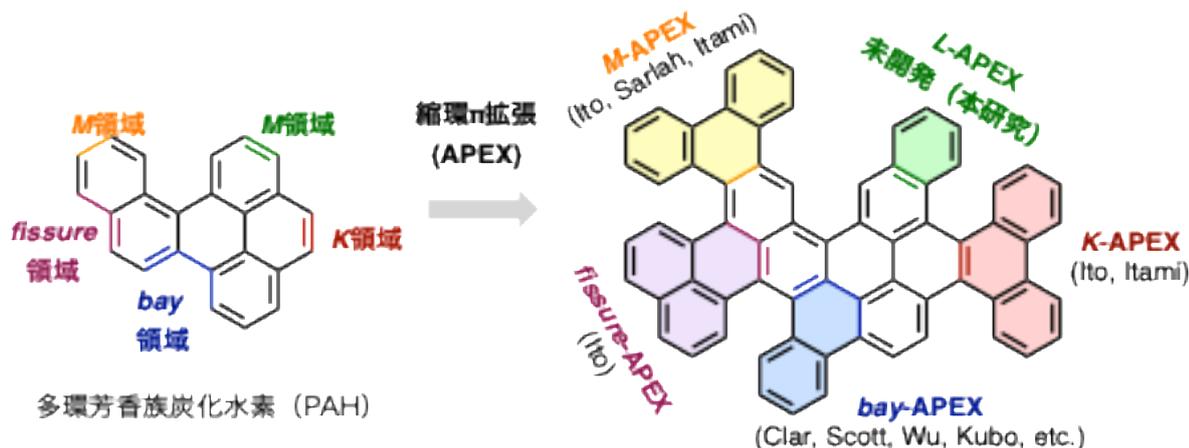


図 2. PAH のさまざまな領域と APEX 反応

■ なぜ L 領域での反応が難しかったのか？

PAH はもともと安定な化合物であり、適用できる有機反応には大きな制限がありました。加えて、従来法で π 拡張しようとした際にも合成上の問題があります。例えば、ナフタレンからベンゾ[g]クリセンを合成する際、従来法は臭素化、クロスカップリング反応、Scholl 反応(酸化反応)を順次行いますが、最後の Scholl 反応の途中で 1,2-アリール

転位という分子内組換えが起こり、狙った構造ではなく転位生成物(ベンゾ[*f*]テトラフェン)が生成してしまうという致命的問題がありました(図 3)。つまり、「理論的には可能でも、実際には合成が難しい」という状況でした。

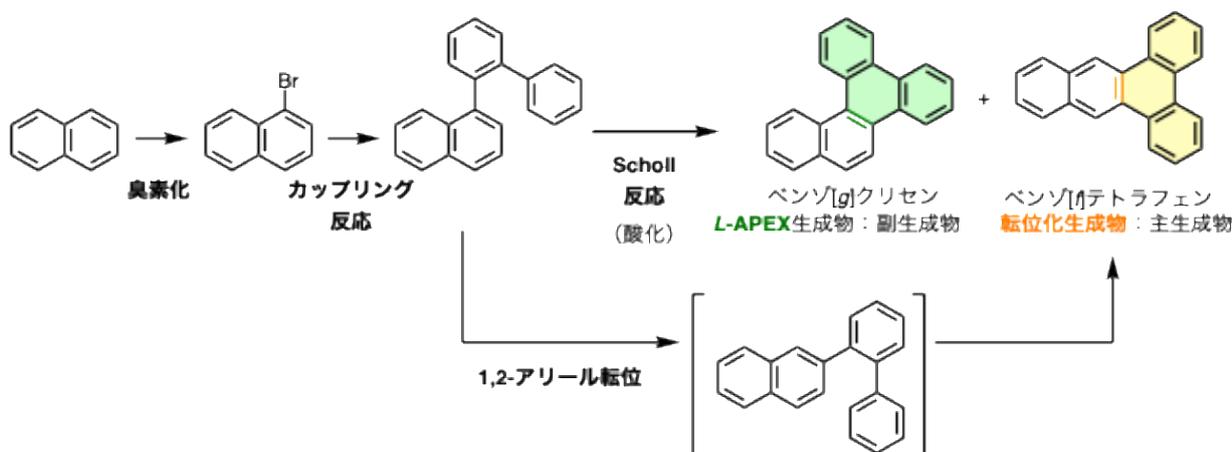


図 3. 従来法によるナフタレンからベンゾ[*g*]クリセンへの変換における 1,2-アリアル転位

【研究内容】

研究チームは発想を転換し、従来の「芳香族性を保ったまま変換する」方法ではなく、

- ① N-メチルトリアゾリンジオン(MTAD)で原料の PAH を一度「脱芳香族化」
- ② パラジウム触媒による分子間アリル置換反応
- ③ パラジウム触媒による分子内アリル置換反応と再芳香族化

という段階的 L-APEX 戦略を開発しました(図 4)。

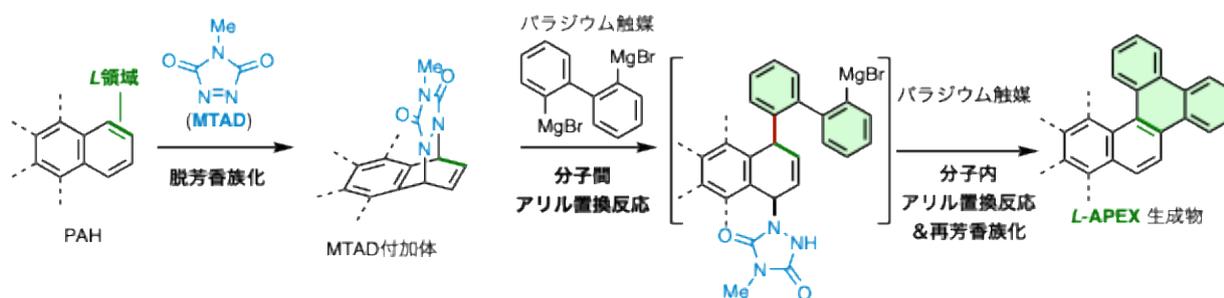


図 4. 今回開発したメカノケミカルアルキンニ量化反応

この新しい L-APEX 反応の開発によって、ナフタレン、フェナントレン、ベンゾ[*c*]フェナントレン、クリセンといった小さな PAH を原料に、より大きなナノグラフェンへと拡張合成することが可能となりました(図 5)。これらの例では、図3に記載したような転位生成物の生成を回避することができました。一部の L-APEX 生成物は、再度 L-APEX 反応を繰り返し適用可能であり、またこれまで同研究グループが開発してきた K 領域縮環 π 拡張反応(K-APEX 反応)(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 12224–12228)などを適用することでさらに大きなナノグラフェンが得られました。

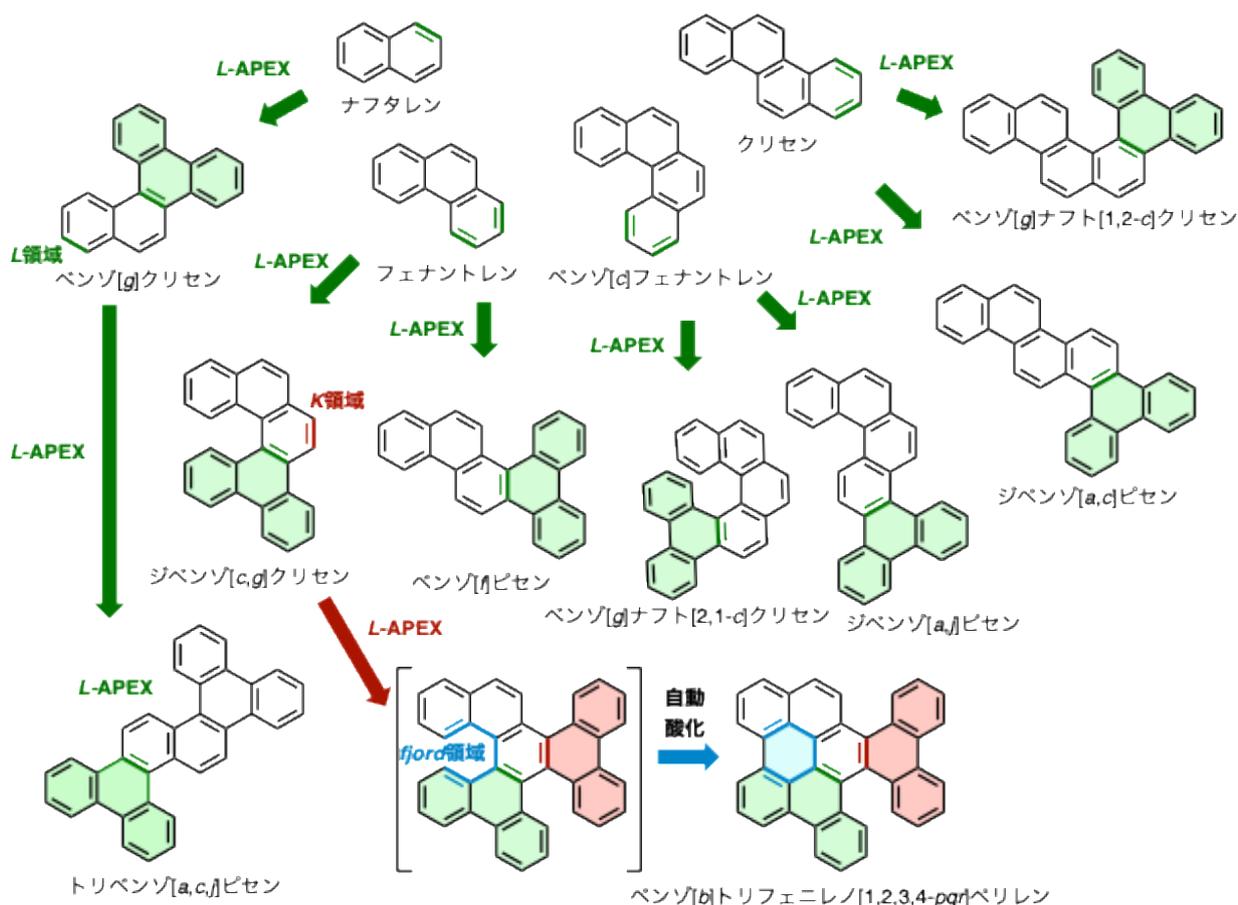


図 5. 小さな多環芳香族炭化水素(PAH)を原料に、L 領域縮環 π 拡張反応(L-APEX 反応)により大きなナノグラフェンをさまざま合成できる。

【成果の意義と今後の展望】

今回、本研究グループは簡単な多環芳香族炭化水素の原料からより大きなナノグラフェンを得ることができる L 領域縮環 π 拡張反応(L-APEX 反応)を開発しました。本反応では、収率や選択性の向上、適用範囲の拡大など今後解決すべき課題がありますが、ナノグラフェン合成において初めて L 領域を狙って拡張することができた点で大変意義深いです。本研究は、既存のナノグラフェン合成法と相補的に用いることで、これまでにない構造をもった多様な新規ナノグラフェンの合成に繋がることが期待されます。

【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。

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

Press Release

研究期間:2025年4月~2028年3月

公益財団法人 立松財団 一般研究助成

研究プロジェクト:「ナノカーボンの多様性指向型精密有機合成」

研究者代表者:伊藤 英人

研究期間:2023年8月~2024年9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

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

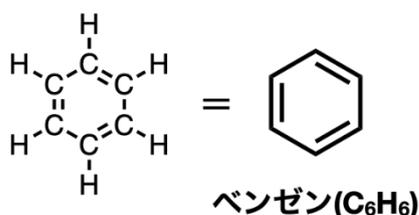
【用語説明】

注 1)多環芳香族炭化水素

ナノグラフェン。ベンゼンやナフタレンよりも多くの芳香環をもつ芳香族炭化水素の総称であり、比較的小さな分子にはアントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、コロネンなどの慣用名がある。

注 2)ベンゼン環:

炭素原子 6 個からなる正六角形の分子構造。そのベンゼン環に水素原子が 6 個ついた 化合物をベンゼンと呼ぶ。



【論文情報】

雑誌名:Chemical Science

論文タイトル: *L*-region-selective annulative π -extension through dearomative activation of polycyclic aromatic hydrocarbons
(脱芳香族化を経た多環芳香族炭化水素の *L* 領域選択的縮環 π 拡張反応)

著者:Kanami Nakata, Wataru Matsuoka, Hideto Ito*, Kenichiro Itami (中田 奏未・松岡 和・伊藤 英人*・伊丹 健一郎*)

下線は本学関係者、*は責任著者

DOI:10.1039/D5SC09309K

URL:<https://doi.org/10.1039/D5SC09309K>

※【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。



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/>