

令和 4 年 1 月 31 日
愛 媛 大 学

翼型ナノグラフェンの合成と性質 ～ 2つの芳香環に囲まれた空間の芳香族性～

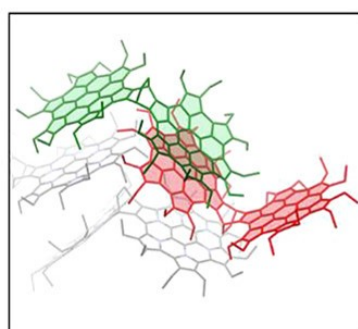
【概要】

愛媛大学大学院理工学研究科の Fan WU 博士研究員（現在、南京大学 研究員）、高瀬 雅祥准教授、宇野英満教授らのグループは、南京大学化学化工学院の Zhen SHEN 教授らの研究グループと共同で、翼型含窒素ナノグラフェンの合成に成功し、その特徴的な構造の解析、ならびに酸化還元や芳香族性に関する物性解明を行いました。これまでも母骨格であるヘキサピロロヘキサアザコロネン（HPHAC）の合成報告例があり、多段階の安定な酸化還元特性や大環状共役にもとづく芳香族性などの性質が明らかにされてきました。しかしその全ての研究例は、類縁体を含む単量体の合成とその物性解明に関する研究で、二量体構造を持つ誘導体に関する研究例はありませんでした。本研究では、剛直なビスクロオクタジエン骨格を用いて、互いの磁氣的・電子的性質が影響を及ぼし合う位置に空間配置された HPHAC 二量体が合成されました。単量体と同様に新たに合成された二量体も安定な酸化還元特性を示し、その折れ曲がった構造が形成する特徴的な集積化様式や二つの芳香環に囲まれた空間の芳香族性が増大されることが明らかにされました。

研究成果は、2021 年 12 月 13 日にアメリカ化学会誌「Organic Letters」の電子版に掲載されました。

【ポイント】

- 剛直なビスクロオクタジエン骨格を用いた翼型ナノグラフェン（HPHAC 二量体）が合成された。
- 各 HPHAC ユニットの多段階の酸化還元特性を示し、その酸化状態に応じた集積化様式が明らかにされた。
- 二つの HPHAC に囲まれた空間では、増大された芳香族性が示唆された。



© 2021 American Chemical Society



翼型ナノグラフェンの合成と性質

本件に関する問い合わせ先

愛媛大学理工学研究科

● 准教授 高瀬 雅祥

TEL : 089-927-9612 Mail : takase.masayoshi.ry@ehime-u.ac.jp

● 教授 宇野 英満

TEL : 089-927-9610 Mail : uno@ehime-u.ac.jp



【詳細】

近年、多環式芳香族化合物 (PAH) を「分子構造が明確で純度が高いナノグラフェン」と見立てた合成化学的なアプローチが種々検討されています。この二次元状のナノサイズのグラフェンから、構造制御された三次元集積体や空間が構築可能になれば、ユニークな構造にもとづいた性質を持つ新しい材料創製が期待されます。愛媛大学の研究グループでは、ピロールを用いて含窒素 PAH の一つである、ヘキサピロロヘキサアザコロネン (HPHAC) の合成とその物性解明に関する研究を行ってきました。電子豊富なピロールから構成される HPHAC 類は、酸化されやすく、その二電子酸化体はグローバル芳香族性を示す、といったユニークな特徴を持っています。しかしながら、これまでに報告されている研究例は、類縁体を含む単量体の合成とその構造—物性相関の解明に関するのみで、構造制御された三次元構造の構築を指向した二量体合成に関する研究は行われていませんでした。

今回、構造的に剛直な架橋部位としてビシクロオクタジエン骨格を採用し、翼型に折れ曲がった HPHAC 二量体が合成されました。既知の HPHAC 単量体と同様、新たに合成された二量体においても、安定な酸化還元特性が観測されました。また、その酸化状態に応じた集積化様式が、単結晶構造解析や各種分光スペクトル測定から明らかにされました。さらに、HPHAC 二量体のテトラカチオン種において、二つの HPHAC に囲まれた三次元空間の芳香族性が、増大されていることが明らかになりました。これは、HPHAC の磁氣的・電子的性質が互いに影響を及ぼし合った結果である事を示しています。

最近の合成化学的ナノグラフェンに関する研究において、従来の平面性化合物からお椀や鞍型と言った次元性の高い化合物が報告されるようになってきました。一方、それらを構成ユニットとし、構造制御された三次元集積体や空間を構築している研究例はほとんどありません。三次元ナノグラフェンの多彩な集積化様式は、高い機械的堅牢性と大きな表面積を提供することが可能となり、センサー、バイオイメージング、エネルギー変換材料などへの応用が期待されます。

【論文情報】

掲載誌：Organic Letters

DOI：10.1021/acs.orglett.1c03669 (December 13)

題名：Synthesis, Properties, and Packing Structures of Wing-Shaped N-Doped Nanographene in Various Oxidation States

著者：Fan Wu, Kosuke Oki, Jiaying Xue, Shigeki Mori, Masayoshi Takase, Zhen Shen and Hidemitsu Uno

URL：<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.orglett.1c03669>