

分子ナノカーボンの合成反応機構解明と電子物性評価  
Reaction mechanism investigation and electronic property evaluation  
for molecular nanocarbons

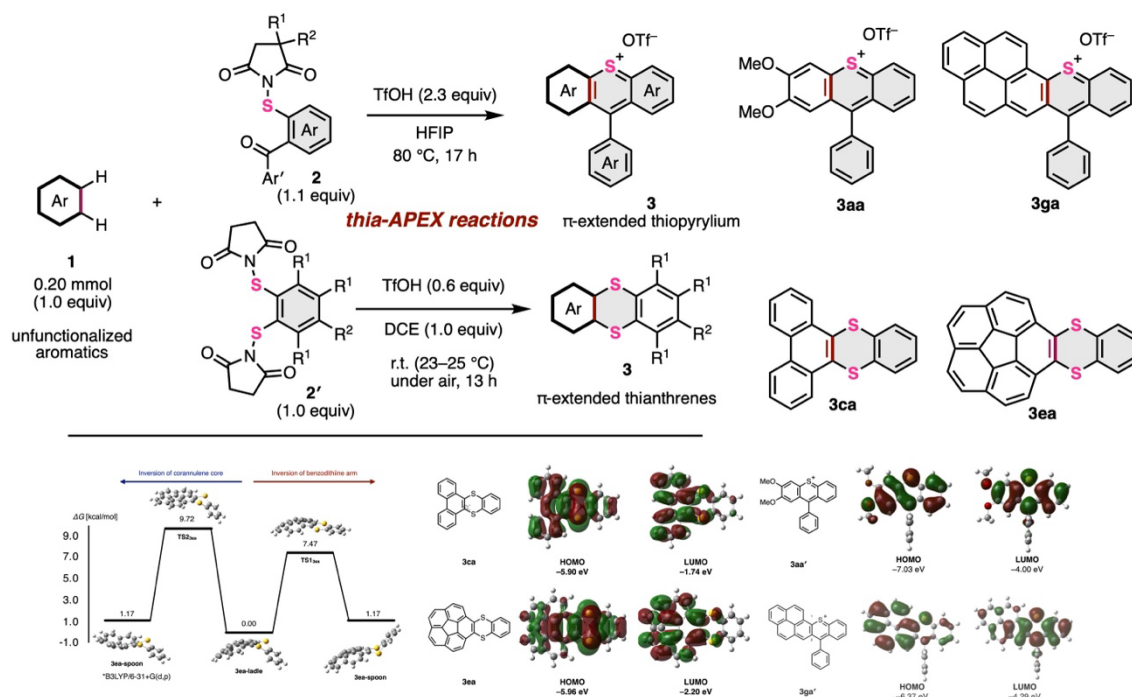
名古屋大学大学院 理学研究科 伊藤英人

# 研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム内における Gaussian プログラムを利用し、新規に合成した様々な多環芳香族化合物について DFT 計算による電子状態計算、電子軌道計算、吸収・円二色性スペクトル、IR・Raman スペクトルの予測計算や分子構造変化・ラセミ化障壁の計算、反応機構解明と活性化障壁の計算などを行った。

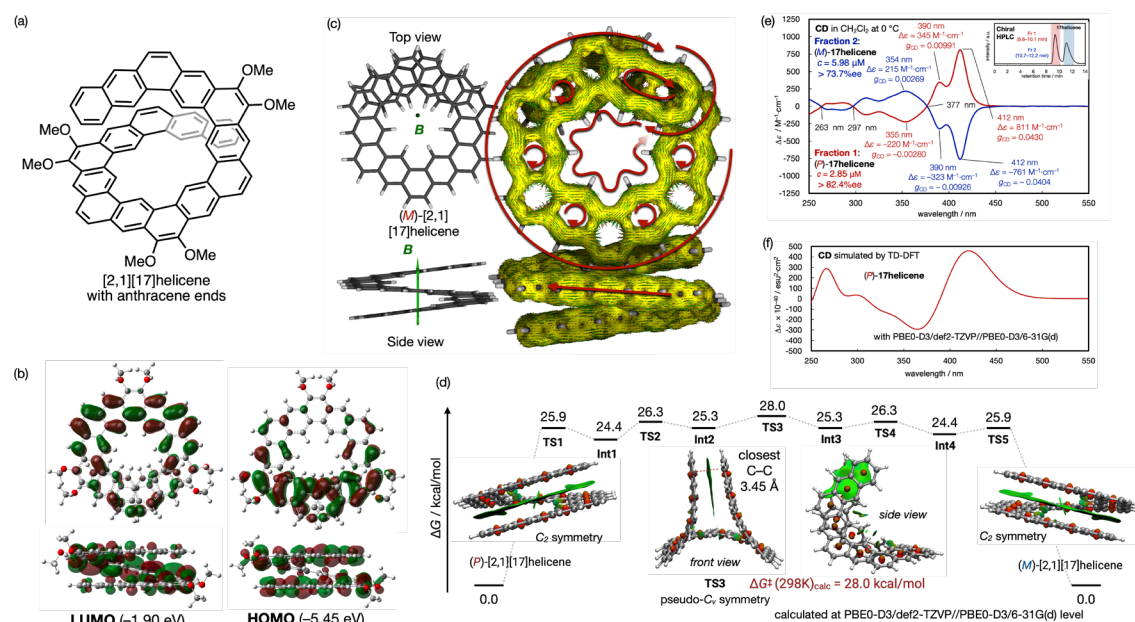
## (1) 含硫黄縮環 $\pi$ 拡張反応による $\pi$ 拡張チオピリリウム・チアントレンの合成と電子状態計算

最近、官能基化されていない単純芳香環や多環芳香族炭化水素に対し、求電子的な硫黄原子部位をもつ新規  $\pi$  拡張剤を用いて一段階で含硫黄  $\pi$  拡張骨格へと拡張させる反応「含硫黄縮環  $\pi$  拡張 (thia-APEX) 反応」を開発した (論文 1,2)。この中で合成した  $\pi$  拡張チオピリリウム 3aa, 3ga や  $\pi$  拡張チアントレン 3ca, 3ea などについて、吸収・蛍光スペクトル測定を行うとともに、DFT 計算によって求めた電子軌道順位や軌道分布、TD-DFT 計算による電子遷移、分子構造のフラッピングの活性化障壁などを求め、構造有機化学的な議論を行なった。



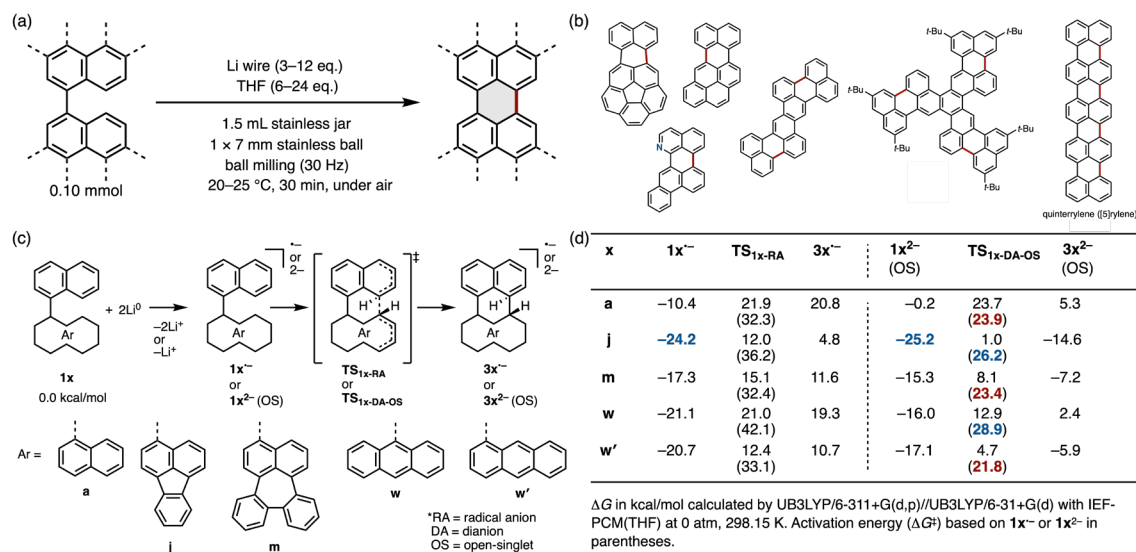
## (2) 拡大[17]ヘリセンの合成、構造・物性解析

一般的なヘリセンより大きな径をもつヘリセンは拡大ヘリセンと呼ばれ、その中で新たに [2,1][17]ヘリセン (**17helicene**) の合成に成功した (論文 2、下図(a))。 **17helicene** は **kekulene** 様の投影構造をもつ拡大ヘリセンであり、広範囲にわたる電子軌道の非局在化 (下図(b)) と、一般的な芳香族分子と同様の分子全体の周辺部位に広がる diatropic 環電流の存在が計算により見積もられた (下図(c))。 **17helicene** はこれまで合成されてきた類似の拡大ヘリセンとは異なり、速度論的にエナンチオマーの光学分割が可能であることが計算により見積もられ (下図(d)), エナンチオマー化障壁 28.0 kcal/mol)、実際にキラルカラムを用いた HPLC によりエナンチオマーを分離することに成功した。また計算によって円二色性吸収 (CD) の予測 (下図(f)) を行うとともに、実際に CD・円偏光発光スペクトルの測定に成功し (下図(e))、同型の光学活性拡大ヘリセンとして初めて円二色性を詳細に議論することができた。



## (3) 金属リチウムを用いたメカノケミカル脱水素環化反応

ボールミルを用い、リチウムワイヤーから切り出した金属リチウムとビナフチル誘導体を用いたアニオン性脱水素環化反応を開発し、ペリレン誘導体、電子不足含窒素ナノグラフェン、quinterrylene を含む種々の未踏ナノグラフェンの効率的合成が可能となった (論文 3、下図(a))。同時に、DFT 計算によって、本反応はビナフチル誘導体 (**1x**) のアニオンラジカル体 (**1x<sup>-</sup>**)あるいはジアニオン体 (**1x<sup>2-</sup>**)から環化が進行することが予想され、ジアニオンからの環化がより進行しやすいことが明らかとなった。また、芳香環の種類によって環化の収率が大きく異なる理由についても調査したところ、含五員環化合物 (**1j**) の反応では始原系のシクロペンタジエニルアニオン様の安定化効果のため、また、9-ナフチルアントラセン (**1w**) では環化の遷移状態 (**TS<sub>1w-DA-OS</sub>**) における大きな立体障害のため、それぞれ活性化エネルギーが 26.2, 289 kcal/mol と高く見積もられ、実際にみられた低反応性の結果と良い相関があることがわかった。また、DFT 計算によって合成したナノグラフェン、リレン類の電子物性・構造計算や NMR、IR、Raman 計算なども行い、合成化学的・構造有機化学的な理解を深めた。



## 発表論文(謝辞あり)

1. Rapid access to polycyclic thiopyrylium compounds from unfunctionalized aromatics by thia-APEX reaction.  
Kou, P. Kawahara, Hideto Ito,\* Kenichiro Itami.\*  
*Chem. Commun.* **2023**, 59, 1157–1160. DOI: 10.1039/D2CC06706D
2. One-step synthesis to polycyclic thianthrenes from unfunctionalized aromatics by thia-APEX reaction.  
Kou, P. Kawahara, Hideto Ito,\* Kenichiro Itami.\*  
*Org. Chem. Front.* **2023**, Advance Article. DOI: 10.1039/D2QO02058K
3. Expanded [2,1][n]Carbohelicenes with 15- and 17-Benzene Rings.  
Michihisa Toya, Takuya Omine, Fumitaka Ishiwari, Akinori Saeki, Hideto Ito,\* Kenichiro Itami,\*  
*ChemRxiv*. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-k9pzj.  
*In revision.*
4. Lithium-mediated mechanochemical cyclodehydrogenation.  
Kanna Fujishiro, Yuta Morinaka, Yohei Ono, Tsuyoshi Tanaka, Lawrence T. Scott, Hideto Ito,\* Kenichiro Itami,\*  
*ChemRxiv*. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-k4z34.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, in press.