

# 縮環アズレンを核とする多環芳香族炭化水素の創生とその応用

京都大学大学院薬学研究科・薬科学専攻 博士後期課程 1 年（助成時）

小川 直希

## 【背景・目的】

グラフェンは  $sp^2$  炭素のみから成る平面化合物であり、特異な物性から様々な分野で注目を集めている(Figure 1)。特に近年では薬物輸送、イメージング等の医学・薬学分野への応用研究も盛んである。グラフェンに望みの機能や性質を持たせるには修飾を施す必要があるが、グラフェンが安定であるため修飾法は限られており、高度に酸化された酸化グラフェンを利用することが一般的である。酸化グラ

フェンは水酸基を利用し更に修飾を施せる点や、水溶性が向上している点では有用であるものの、極めて反応性の高いエポキシ基を有するため特に医学・薬学分野においては毒性が懸念される。このような観点から、グラフェンの実用化に向けた物性改変・機能導入への新たなアプローチの開発は重要な研究課題である。

私は上記の課題を踏まえ、アズレン環に着目した。アズレンはナフタレンの異性体であるが、分極構造を持つことが大きな特徴であり、また独特な反応性も示す(Figure 2)。縮環アズレンを持つ多環芳香族炭化水素(PAH)は、アズレンの分極が分子全体に伝播することで極めて特異な性質を発現するものと期待した。特に通常ナフタレン環のみで構成されるグラフェンにアズレンを導入すれば、物性が大きく変わるとともに、将来的にはアズレン環の反応性を利用した修飾により様々な機能を導入することも期待できる(Figure 3)。私はこれを実証するため、アズレン縮環ナノグラフェンの合成を行い、その性質を明らかにすることを目的として研究に着手した。

## 【結果・考察】

アズレン環が縮環した PAH の合成例は限られているた

Figure 1. グラフェンの構造

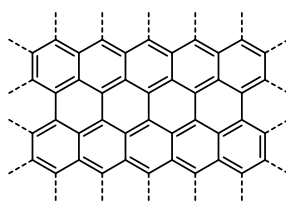


Figure 2. アズレンの分極構造

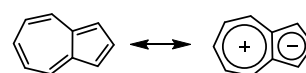
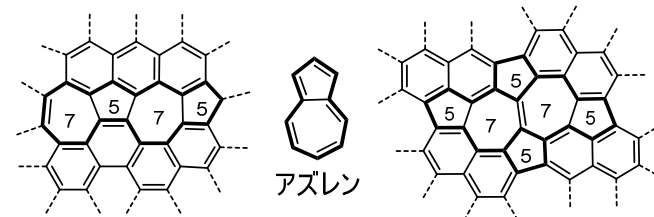
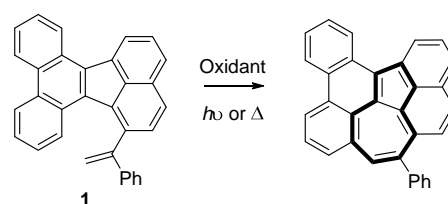


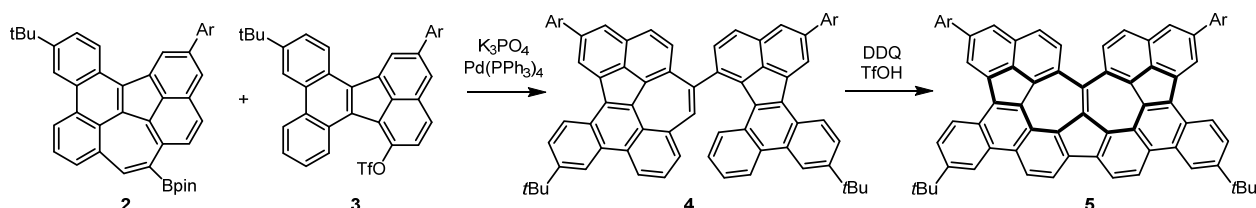
Figure 3. アズレン環を含むグラフェン



Scheme 1. 縮環アズレンの構築



## Scheme 2. ナノグラフェン5の合成



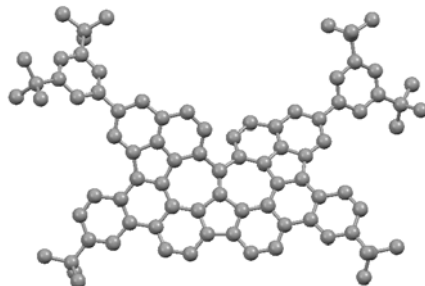
め、新たな合成法の開発に取り組んだ。種々の検討の結果、前駆体 **1** に対して酸化剤存在下、加熱または可視光照射を行う事によって高度に縮環したアズレン環の構築に成功した (Scheme 1)。本手法は様々な置換基や縮環様式を有する PAH の合成に適用可能であった。これによって合成した化合物 **2** を用いてナノグラフェンの合成を行った (Scheme 2)。すなわち、化合物 **2** と **3** のクロスカップリング反応によって化合物 **4** を合成し、続く酸化的環化反応によって連続したアズレン環構造を含む所望のナノグラフェン **5** を得た。

得られたナノグラフェン **5** の結晶構造

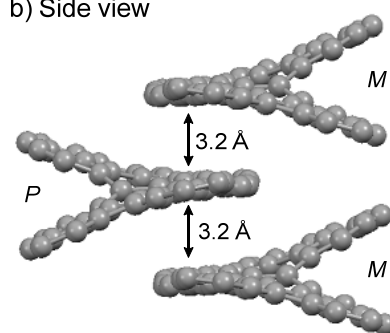
は下記に示す興味深い構造・性質を示した。ナノグラフェン **5** の構造を解析するため、単結晶を作成し X 線結晶構造解析を行った (Figure 4)。**5** の結晶構造はグラフェンのアームチ

Figure 4. ナノグラフェン5の結晶構造

a) Top view



b) Side view



ェア端に相当する、分子下部は平面性が高い一方で、ジグザグ端様の分子上部は螺旋状構造を持つことがわかった。また、分子同士は平面部位同士で強く  $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用しており、その  $\pi$ - $\pi$ 面間距離は 3.2Å と一般的な  $\pi$ - $\pi$ スタッキング距離と比較して著しく短いことから、両者に強い相互作用が働いていることが示唆される。また螺旋部位由来のエナンチオマー (P 体と M 体) が交互にパッキングしている点も興味深い。本化合物は溶液中でも会合状態体を形成していることがわかっている。電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーで評価したところ、本化合物は酸化にも還元にも安定であることがわかった。

ナノグラフェン **5** は 6-7-7-6 員環の 4 つの縮環系に基づく螺旋構造を有するが、この螺旋構造に基づくエナンチオマー同士は分離可能であり室温でのラセミ化は観測されていない。これは 4 つの 6 員環からなる螺旋構造、すなわち [4]ヘリセンが室温で速やかにラセミ化が進行する事実とは対照的である。