



# CONDENSED CONJUGATION NEWS Vol. 33

## フラーレンを切り開く

深澤 愛子 (京都大学)



深澤 博士

—今回は研究ハイライトということで、深澤さんに登場いただきます。今回ご紹介いただくのは、どのような研究でしょうか？

深澤 最近発表した研究です (*Nat. Commun.* 14, 2741 (2023))。単純に言えば、フラーレン骨格を切り開いて1次元状フラグメントにした分子が、フラーレンと同様に多電子還元に対して非常に安定だという報告です。

—詳細についてお願いできますでしょうか。

深澤 研究内容について述べる前に、私の高密度共役についての考え方を簡単に。私たちA01班のミッションは、高密度共役状態になりうる化合物を創り出すことです。ただ私は、どんな分子でも近づけさえすればいいのか？というところを疑問に思ってきました。やはり「電子のうつつわ」として優れた化合物をデザインし、創り出すことが、有機化学者の技倆というものではないかと思っています。

—なるほど。そこからフラーレンを切り開くという発想は、どうつながるのですか？

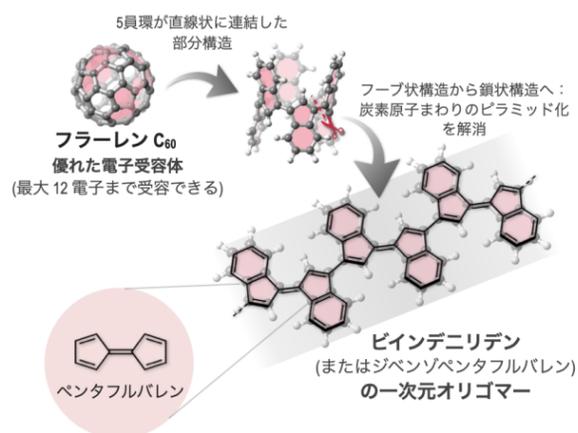
深澤 フラーレンは最高12電子を受け取っても安定という、非常に高い電子受容性を持った特異な分子です。一般に、電子受容体として用いられる化合物は、多くの電子求引性の官能基を導入するなど、様々な工夫がなされています。しかしフラーレンは、単純な炭素のみの骨格なのに高い電子受容性をもつという、非常にユニークな存在です。ただしフラーレンは球状ですので、充填しても高密度に詰め込むには限界があります。—高密度共役というコンセプトには、少々不向きであると。

深澤 そこで、フラーレンと同様の電子受容性を、平坦な構造で実現できるのであれば、空間内にずっと密に詰め込めるはずです。こうなれば、私たちの目指す高密度共役状態を作り出す上で、優れた「電子のうつつわ」になりうると考えました。

—なぜフラーレンは高い電子受容性をもつのでしょうか？

深澤 フラーレン骨格の対称性が高いから、あるいは炭素原子まわりの構造がピラミッド状に変形しているからといった説があります。そしてもう一つは、5員環があるためという説です。この部分が1電子を受け取ると6 $\pi$ 電子系となり、芳香族性をもつために安定化されるという考えです。そこで私たちはこの5員環説に基づいて、ペンタフルバレン骨格がいくつか連結した、下図のような構造をデザインしました。

—5員環を残してフラーレン骨格を切り開くやり方はいろいろありそうですが、なぜこの構造が選ばれたのでしょうか？



深澤 実は2009年ごろ、私が山口茂弘研究室の助教として反応開発の研究をしていた際、意図せずこれに近い構造ができてきたことがあります。調べてみたところ、芳香環の縮環したペンタフルバレンがかなり安定なこと、2電子還元に対して安定であることなどがわかり、なかなか面白いと思っていました。

—なるほど、原型となる骨格は偶然の産物だったのですね。

深澤 そこでこの反応を使って、いくつかペンタフルバレン骨格がつながった化合物の合成に挑戦したのですが、この時はうまく行きませんでした。その後いろいろ事情があつてこのテーマは寝かせていたのですが、私も独立を考える時期になり、研究室を率いる立場になったらどんな研究をすべきか考えていました。そして2018年、やっぱりこの研究をやりたいと思い、中間体になりそうな化合物をデータベースで検索してみたところ、1978年にすでに合成されていたことがわかったんです。

—意外なところから復活のきっかけが見つかったのですね。

深澤 ということで山口先生に「このテーマを再開したい」と申し出たところ、あっさりと「ええんちゃう？」と。これまでは新しいテーマを始める際には、いろいろとディスカッションを重ねた上で開始していたのですが、私も独り立ちせよということなのかな、と感じました。

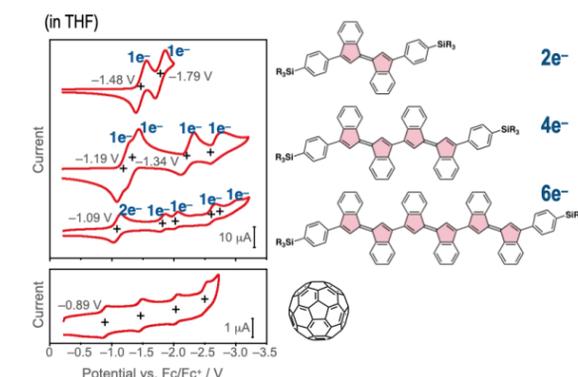
—合成はうまく行ったのでしょうか？

深澤 論文に載ったスキームだけ見ると、ごく普通の鈴木-宮浦カップリングであっさり合成できたように見えるのですが、実際にはずいぶん苦勞がありました。様々なカップリング反応や触媒を試した結果、一番普通の条件がうまく行った感じです。また、なるだけ余計な置換基はつけたくなかったため、目的物の溶解度が低いことも大変なところでした。

—できた化合物の性質はどうだったのでしょうか。

深澤 すべての炭素原子まわりの構造は、ほぼ平坦であることがわかりました。またサイクリックボルタンメトリーの結果から、5員環2つからなる単量体は2電子、5員環4つの二量体は4電子、5員環6つの三量体は6電子を受け取っても安定であることが判明しました。こうして、フラーレン骨格の対称性の高さや、結合のひずみなどは必ずしも重要ではなく、5員環構造だけで多電

子還元を受けることを示せました。



—論文を読んだ方から反響などはありましたか？

深澤 国内外の同分野の研究者からは、どうして自分はこの構造を思いつけなかったのか、悔しいという声を複数いただきました(笑)。フラーレンの一部を切り出した湾曲構造はたくさん合成例があるのですが、私たちのようなフラットな構造は盲点だったようです。

—フラーレンのような特殊な骨格でもなく、また各種の官能基も用いず、単純な炭化水素だけでこのような性質を引き出せることに、驚きを感じた方が多かったのでしょうか。

深澤 炭化水素骨格を使ったのは、私の反骨精神でもありません。私は山口先生の下で、リンやケイ素など典型元素の特徴を活かして、普通の炭化水素ではできないことを追求してきました。しかし、独立してからも同じようなことを続けているだけでは芸がないかなと。誰が見ても師とは違うことをしなければ、と思っていましたので。

—展開のしやすさなども含め、いわゆる「素性の良い」構造という気がします。深澤研究室の柱になっていきそうですね。

深澤 詳しいことはまだ言えませんが、フラーレンと比べて格段に自由度の高い構造ですので、現在かなりの人数を割いて研究を進めているところです。合成が難しいのがやはりネックですが、アイディアはたくさん出てきていますので、絵に描いた餅にならないよう頑張ります。

—新展開を期待しております。どうもありがとうございました。