

(6,6)カーボンナノベルトと求ジエン体のDiels–Alder反応によるシクロイプチセン類の合成

(名大院理¹・名大WPI-ITbM²・分子研³) ○周戸 大季¹・桑山 元伸²・瀬川 泰知³・伊丹 健一郎^{1,2}

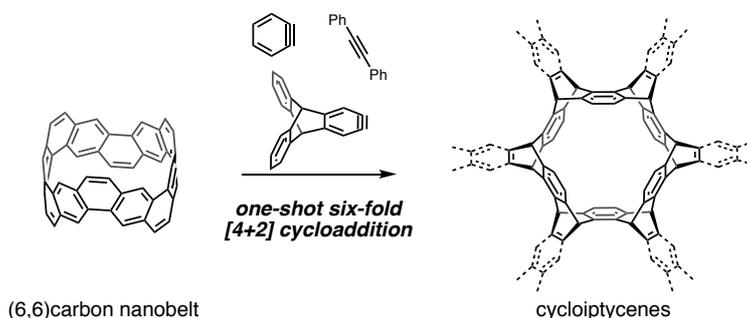
Synthesis of cycloptycenes via a Diels–Alder reaction of (6,6)carbon nanobelt with dienophiles (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University, ³Institute for Molecular Science) ○ Hiroki Shudo,¹ Motonobu Kuwayama,² Yasutomo Segawa,³ Kenichiro Itami^{1,2}

The synthesis of cycloptycene derivatives was achieved in one step from (6,6)carbon nanobelt. It was revealed that the carbon nanobelt was reacted as a diene in the Diels–Alder reaction with arynes and alkynes. Structures of all products were identified by X-ray crystallography to confirm that the Diels–Alder reactions took place at the six central benzene rings of the carbon nanobelt. DFT calculations indicated that the release of strain energy is the driving force to promote the Diels–Alder reaction. By using this method, we have successfully synthesized cyclotetracosipticene, the largest iptycene ever synthesized.

Keywords : *Molecular nanocarbon, Carbon nanobelt, Diels–Alder reaction, Cycloptycene*

カーボンナノベルト^{1,2}は、ベンゼン環が全て縮環した筒状芳香族炭化水素である。カーボンナノチューブの部分構造としての応用が期待されるだけでなく、新たな炭素骨格を構築するビルディングブロックとして活用できる可能性がある。しかし、これまでにカーボンナノベルトの反応性に関する報告はされていなかった。

今回我々は、(6,6)カーボンナノベルトを用いた1段階シクロイプチセン合成を達成した³。(6,6)カーボンナノベルトとアラインやアルキンとの反応によって、(6,6)カーボンナノベルトがDiels–Alder反応におけるジエンとしての反応性をもつことを明らかにした。X線結晶構造解析により生成物の構造の構造決定を行い、カーボンナノベルトの中央の6箇所のベンゼン環でDiels–Alder反応が起きていることを確認した。またDFT計算によって、(6,6)カーボンナノベルトがもつ120 kcal/molのひずみエネルギーの段階的な解消が反応の駆動力のひとつとなっていることを示唆する結果を得た。



- 1) Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. *Science* **2017**, *356*, 172.
- 2) Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10054.
- 3) Shudo, H.; Kuwayama, M.; Segawa, Y.; Itami, K. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6775.