

## メカノケミカル合成法を活用した三角型立体 $\pi$ 共役分子の固相合成

(名古屋大学<sup>1</sup>・一宮高校<sup>2</sup>・岐阜高校<sup>3</sup>・名大 ITbM<sup>4</sup>) ○木下 直哉<sup>1</sup>・朝倉 大智<sup>2</sup>・武藤 駿佑<sup>3</sup>・伊藤 英人<sup>1</sup>・伊丹 健一郎<sup>1,4</sup>・阿波賀 邦夫<sup>1</sup>

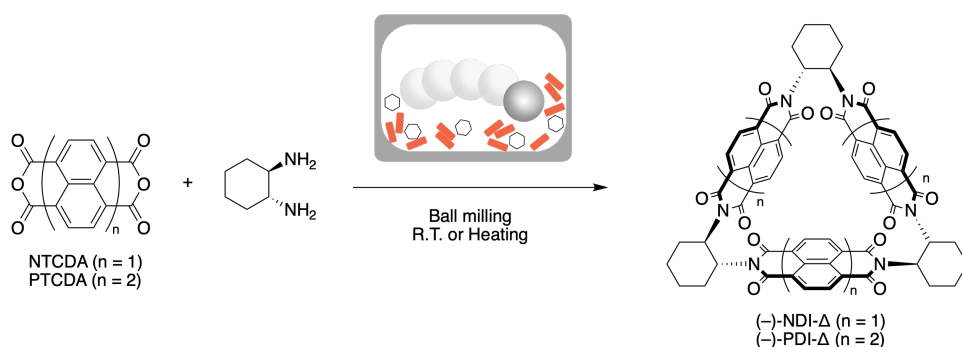
Solid-state Synthesis of Triangular  $\pi$ -conjugated Molecules Using Mechanochemistry (<sup>1</sup>Nagoya University, <sup>2</sup>Ichinomiya High School, <sup>3</sup>Gifu High School, <sup>4</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University) ○ Naoya Kinoshita,<sup>1</sup> Daichi Asakura,<sup>2</sup> Shunsuke Muto,<sup>3</sup> Hideto Ito,<sup>1</sup> Kenichiro Itami,<sup>1,4</sup> Kunio Awaga<sup>1</sup>

We have developed the molecular  $K_4$  structure in charge transfer salts using triangular  $\pi$ -conjugated molecules (NDI- $\Delta$ ). However, the  $K_4$  structure of NDI- $\Delta$  salt was structurally unstable and easily decomposed. Therefore, we designed a novel triangular molecule with an extended  $\pi$ -conjugated system to construct a more stable molecular  $K_4$  structure. In this study, we investigated the solid-state synthesis of triangular  $\pi$ -conjugated molecules using mechanochemistry to solve the insolubility due to the increase in molecular size.

**Keywords :** Molecular crystals;  $K_4$  structure; Mechanochemistry; Naphthalene Diimide

近年、新しい幾何構造を持つ炭素同素体として $K_4$ カーボンが提唱され、理論的な研究がなされてきた。我々の研究室では、三角型の立体 $\pi$ 共役分子(NDI- $\Delta$ )<sup>1)</sup>によって $K_4$ カーボンの炭素原子を置き換えることで、アニオンラジカル塩において分子性の $K_4$ 格子を実現することに成功している<sup>2)</sup>。しかしながら、NDI- $\Delta$ を用いたアニオンラジカル塩は構造的に不安定で分解しやすいため、より安定な分子性 $K_4$ 構造の構築が必要であった。そこで、NDI- $\Delta$ よりも $\pi$ 共役系を拡張した大型の立体 $\pi$ 共役分子(PDI- $\Delta$ )が設計されたものの、原料の有機溶媒に対する難溶性などの問題から合成には至っていない。

以上の背景のもと、今回我々は機械的エネルギーによって固体状態で化学反応を引き起こす「メカノケミカル合成法」に着目した。この手法は有機溶媒をほとんど使用しないことから環境に配慮したクリーンな次世代合成法として注目されており、難溶性の基質であっても反応させることが出来る、といった従来の一般的な有機合成にはない利点がある。そこで本研究では、メカノケミカル合成、特にボールミルを活用した三角型立体  $\pi$  共役分子(NDI- $\Delta$ , PDI- $\Delta$ )の合成を検討した。



1) S. T. Schneebeli, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13100.

2) A. Mizuno, K. Awaga *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92, 1068.