

非対称性カーボンナノベルトの創出と パーフルオロアルキル化合物の分離技術開発

Synthesis of Asymmetric Heteroatom-Containing Carbon Nanobelts and Development of
Perfluoroalkyl Compound Separation Technology

助成年度 令和7年度研究助成
助成番号 MZR2025008
研究期間 2025/04/01 ~ 2026/03/31
代表研究者 中村 彰太郎 (Shotaro Nakamura)
大阪大学 工学研究科 応用化学専攻

キーワード ヘテロカーボンナノベルト, パーフルオロアルキル化合物, 超分子化学

1. 研究の背景と目的

(1) カーボンナノベルト (CNB) は、カーボンナノチューブの最小構成単位に相当する筒状の π 共役有機分子であり、その特異な幾何学的形状と完全に共役した π 電子系に由来する光学的・電子的特性から、近年ナノ材料科学において注目を集めている^[1]。CNB の合成は高度に歪んだ骨格構造ゆえに長年困難とされてきたが、2017 年以降の精密有機合成技術の進歩により実現されつつある^[2]。一方で、CNB を機能性分離材料として応用した研究例は極めて乏しく、未開拓の領域として残されている。

分子レベルでの精密な識別・選別能を持つ分離材料の開発は、化学工業・環境浄化・医療など多岐にわたる分野において喫緊の課題である。特に近年パーフルオロアルキル化合物 (PFAS) の分離が注目されている^[3]。PFAS は炭素-フッ素結合の高い安定性ゆえに「永遠の化学物質」と称され、

土壌・地下水に広く蓄積する。PFOA・PFOS に代表される PFAS の発がん性・内分泌かく乱作用が指摘される中、現行の活性炭吸着法・逆浸透膜法では ppt 濃度域での高選択的検出・除去が依然困難であり、PFAS の特異なフッ素化学的性質に基づく分子認識能を持つ新規材料の開発が世界的課題となっている。これらを分離するための手法の一つとして、ゼオライト・MOF・COF に代表される多孔性材料が知られている^[4]。しかしこれらの材料は、分子サイズが近似した化合物群や、特異な物理化学的性質を持つ難分離物質に対しては根本的な限界を有する。これを克服するためには、細孔径の制御にとどまらず、細孔内壁の化学的・静電的環境を分子レベルで精密に設計するという新たなアプローチが必要である。

本研究では、①非対称ヘテロ CNB の精密合成法の確立、②超分子的集積化による半導体基板上へのナノポーラス膜形成と PFAS 高感度検知システ

ムの構築を主目的として設定した。これらを通じ、有機合成化学・超分子化学・分離工学にまたがる学際的研究領域の創出に貢献することを目指した。

2. 研究の内容・方法

本研究では、非対称ヘテロカーボンナノベルトの合成に向けた第一段階として、ベルト構造構築の足場となるリング分子の精密合成に取り組む。設計方針として、ピリジン骨格を分子の中核部に据え、異なる置換基を分子の表裏に相当する位置に導入可能な非対称構造を設計した。まずリング骨格の形成を行い、続いて後工程でのベルト構造構築に必要な架橋基導入点（足場）を化学修飾により導入する。得られたリング分子を基質として、種々の架橋剤を用いたベルト構造構築反応の条件検討を実施する。さらに、ナノベルトへのポリフルオロアルキル基の導入により PFAS 検知の足場を構築し、半導体基板上への膜形成と PFAS 存在下における検知挙動の調査を行う。

3. 研究の成果

(1) まず、CNB 前駆体となるリング状分子の合成を行った。市販のピリジン誘導体から 2 段階でテトラハロピリジン 1 を得たのち、レゾルシノールとの芳香族求核置換反応によってリング状分子の合成を試みた (図 1)。

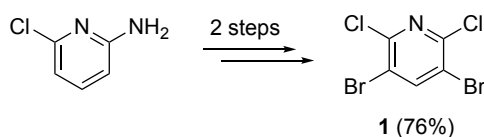


図 1 テトラハロピリジンの合成

種々条件検討の結果、生じうるリング状分子のうち最小である 2+2 環化体 2 を高収率で得た (図 2 上)。次に 2 に対して臭素化条件を検討した結果、カルボラン触媒を用いた条件において高収率で 8 箇所が臭素化された化合物 3 を得た (図 2 下)^[5]。次に、得られた化合物 3 に対する架橋反応でベルト形成を試みた。種々の反応条件や架橋剤につい

てスクリーニングを行ったが、目的のカーボンナノベルトは確認されなかった (図 3)。

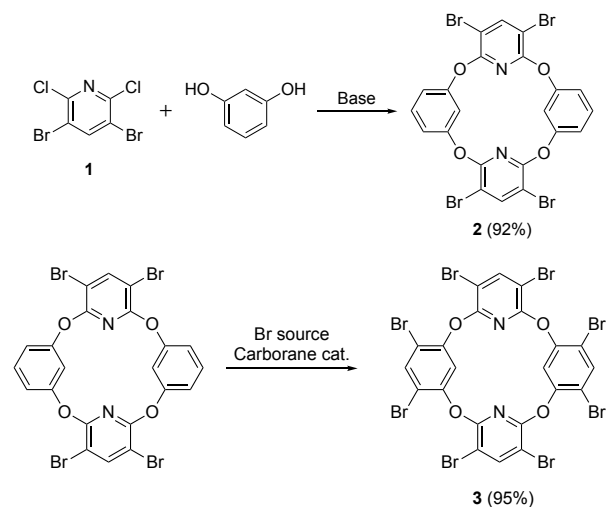


図 2 化合物 2 および化合物 3 の合成

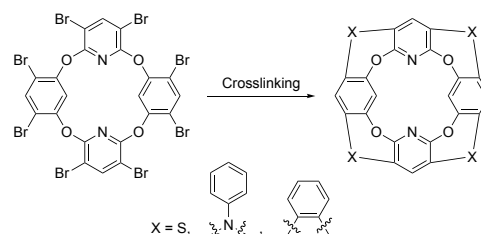


図 3 カーボンナノベルトの合成

得られた 2+2 環化体 2 の構造的な歪みが大きいことが、ナノベルトが形成の障害と考えられたことから、より歪みの少ない 3+3 環化体 4 の合成を検討した。種々条件検討の結果、鎖状前駆体から無置換体 5 が得られ (図 4 上)、続く臭素化では複数箇所が臭素化された混合物が得られた (図 4 下)。

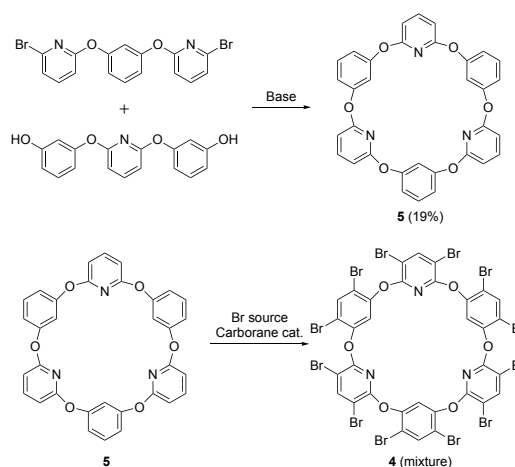


図 4 化合物 5 および 4 の合成

4. 結び

本研究期間内において、ベルト前駆体の効率的な合成ルートの確立およびリングサイズの異なる分子の合成を達成した。これらの成果は、従来合成困難とされてきた非対称ヘテロCNBの構築に向けた重要な基盤になるものであり、今後の機能性ナノ材料開発への展開が期待される。

5. 今後の研究方向性・課題

得られた3+3化合物4の選択的合成条件の最適化を行い、均一な臭素化体の単理を達成した上で、次ステップのベルト形成反応の条件検討を行う。またパーフルオロ基質を導入したCNB前駆体の合成にも取り組み、ナノポーラス膜の形成およびPFAS類の検知材料としての物性評価を目指す。

6. 参考文献

- [1] D. Imoto, A. Yagi, K. Itami, *Precis. Chem.* **2023**, *1*, 516-523.
- [2] G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, *Science* **2017**, *356*, 172-175.
- [3] Z. A. Chaleshtari, R. Foudazi, *ACS EST Water* **2022**, *2*, 2258-2272.
- [4] G. Zhang, Y. Li, X.-A. Wang, J. Lin, Y. Cao, Z. Jia, S. Liu, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2026**, *8*, 1503-1513.
- [5] C. N. Cona, R. Oku, S. Nakamura, M. Miura, K. Hirano, Y. Nishii, *Chem* **2024**, *10*, 402-413.