

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19（共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：53901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13295

研究課題名（和文）ナノ材料化合物フェニレン類の創製研究

研究課題名（英文）creation of new materials using phenylenes for nanotechnology

研究代表者

三浦 大和（MIURA, Hirokazu）

豊田工業高等専門学校・一般学科・教授

研究者番号：40300587

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000 円

研究成果の概要（和文）：環化付加反応の検討を行うために、モデル化合物を用いて環化付加反応の検討を行ってきた。平面構造のモデル化合物を用いた環化付加反応は、入手した触媒では芳香環を形成した生成物を見出すに至らなかった。また、最終段階に結合角の開いた前駆体から一挙に構造構築するステップが存在するが、モデル化合物の環化付加反応では十分な収率を上げるに至らなかった。これらより、目標化合物合成には到達できなかったが、新たなアプローチ手法を示唆可能な実験結果を得た。

研究成果の概要（英文）：Study of cycloaddition reactions has been conducted for several years using model compounds. In the case of [2+2+2]cycloaddition reactions using model compounds required the planar structure, it did not lead to the finding products to form an aromatic ring with a catalyst obtained commercially. Although the step of structural building at once from an open precursor of bond angle in the final step was present. In [2+2+2]cycloaddition reaction of other model compounds did not reach to raise sufficient yield. From these results, it can not be reached in the target compound synthesized, it was obtained that a new approach techniques would develop to achieve the target compound synthesis.

研究分野：有機合成化学

キーワード：フラーレン アーキメディン フェニレン ナノテクノロジー材料 環化付加反応

1. 研究開始当初の背景

フラーレン(C_{60})は、ベンゼン環をその基本構造とした表面が電子で囲まれた球状分子である。通常このような電子が共役し非局在化した分子は既に報告されているグラフェンのように平面構造とる。しかし、フラーレンは予想に反し、球形で安定に存在することが報告された。また、その分子内部には空孔が存在し、金属原子や有機小分子を閉じこめた包接体も形成し得ることが予測され、実際発見例も報告されている。

近年では、フラーレン分子を置換基導入などの化学修飾を施すことで機能化を試みたり、更に大きな空孔を持つフラーレン類縁体の発見がされようになった。

ナノテクノロジー分野においても、更なる大きな空孔を持ち、より巨大な有機・無機分子を包容することができる新規なカプセル分子の合成方法を確立することは、ナノデバイス開発や創薬等への発展を意味し、その利用用途を拡大させることを期待させる化合物となっている。

2. 研究の目的

フラーレン(C_{60})よりも大きな内部空孔を持つアーキメディン(C_{120})は、ナノテクノロジー材料として大変興味を持たれる化合物であるが、その発見例や合成報告例は未だない。

フラーレン(C_{60})合成報告例とは、レーザー照射などによるワンポット合成を行い、その混合物中に発見された球形の共役炭素のみで構成された分子というものである。現在ではフラーレン(C_{60})分子への直接官能基化・応用研究など多岐に渡る研究報告がなされている。その内部空孔に金属イオンや小分子を抱接した分子も報告され、ナノテクノロジー材料として期待される性質の発現も報告されている。しかしながら、その内部空孔のサイズの小ささやステップワイズな合成手法が報告されていないことから、更なる官能基化による応用には大きな障害が存在する。

今回、フラーレン(C_{60})よりも大きな分子となるアーキメディン(C_{120})のステップワイズ合成方法を確立することを目的とする。このステップワイズ合成は、新規ナノテクノロジー材料を供給するための大変重要な手法であり、更なるアプリケーション化によりナノテクノロジー材料としての応用を広げることとなる。このステップワイズ合成方法により、前もって化学修飾のための足掛かりを分子に与えた構造の材料を供給することにより、広範な官能基化手法やナノテクノロジー材料化を提供することができる化合物の提供が可能となる。

3. 研究の方法

モデル化合物として数種類のモデル化合物を用いて触媒ならび反応条件の検討を行う。これらのモデル化合物はその構造的観点ならびに合成の容易さから選定した。

一般に、 $[2+2+2]$ 環化付加反応は1ヶ所で反応を行うと50%を超える比較的良好な収率で進行するが、2ヶ所で同時にこの環化付加反応を起こすと20%をきり、3ヶ所で同時に環化付加反応を起こすと1%をきる非常に低い収率となることをVollhardt教授らは報告している。(Chem. Eur. J., 1999, 5, 11) また、完全平面分子を用いた同環化反応の試みもホームページ上で公開しているが、まだ達成できてはいない。しかしながら、高対称性分子における $[2+2+2]$ 環化付加反応達成は、アーキメディン分子構築には最も効率的で洗練された合成ルートであると考えている。したがって、この合成ルートにとっての環化付加反応のブレイクスルーは、新規ナノテクノロジー材料としてアーキメディンの最も重要な部分となる。このようなことから検討項目は以下の4項目とした。

- (1) 環化付加反応におけるコバルト触媒等との錯体形成能比較およびその安定性
- (2) 錯体形成能における立体要請
- (3) 錯体形成における置換基導入効果の検証
- (4) $[2+2+2]$ 環化付加反応収率の向上

特に、錯体形成における置換基導入効果の検証では、結合電子間の反発や分子自体の持つ立体特性を利用した検証となるため、芳香環のような共鳴置換基やt-ブチル基のような立体障害の大きな置換基の導入による検証を行うため多くのサンプル化合物を合成することとなった。

上記のモデル化合物合成は立体障害の大きな化合物ほど、また大きな立体障害を持つ化合物ほど収率良く合成を行うことは困難であることが判明した。また、同時並行して行っていた $[2+2+2]$ 環化付加反応の収率向上は、2ヶ所で同時に環化付加反応を行う過程まではある程度の目処が見られたが、平面構造のモデル化合物への適応では再検討を要することとなった。これは、環化付加反応が進行する際、分子構造が平面構造を要請することから中心金属に好条件の配置に配位できず環化付加反応が進行しないと推定される。すなわち当初予定していた触媒群では、反応はほとんど進行しないことが判明し、触媒検討から行うこととなった。反応条件のみならず、触媒自体の置換基や配位子の変更、補触媒の使用など多くの検討を行うこととなった。

現在入手可能な環化付加反応触媒や配位子を試したところ、平面構造分子には好ましい結果を得ることができなかった。現有施設

を利用した研究では目的化合物アーキメディン(C₁₂₀)を合成するには至っていない。よって、更なる新規触媒開発やより厳しい反応条件の検討を行っていく予定である。

4. 研究成果

個別の1ヶ所で行う[2+2+2]環化付加反応収率の向上においては80%を超える良い収率まで向上できることが判明した。また、隣接位にある程度の大きさを持つ原子団が結合した2分子を用いた環化付加反応では良い収率を得ることができると判明した。

2ヶ所同時に行う[2+2+2]環化付加反応収率の向上においては、条件の最適化を繰り返し行なった結果、[2+2+2]環化付加反応を容易に進行させられる化合物では50%を超える高い収率で環化付加反応を行うことができるが、立体障害が大きすぎたり、あるいは環化付加触媒金属に配位する不飽和結合鎖の結合角の開いた構造を持つ化合物では20%を大きく下回る環化収率となってしまうことが判明した。このことから、錯体形成における立体要請は、環化付加反応進行の支配的に要素であることが判明した。

3ヶ所で行う[2+2+2]環化付加反応では当初0.5%をきってしまう非常に低い収率から開始することとなったが、反応条件の最適化を繰り返し行なった結果環化付加収率4~5%と、決して高い収率とはいえないが収率向上を行うことができた。

これらより[2+2+2]環化付加反応に用いているコバルト触媒は、このタイプの環化付加反応における錯形成安定性は十分に確保できていることがわかった。また、収率の向上より、置換基の導入による触媒配位の制御が可能であり、より環化付加を容易に行える配置にできることも判明した。

今回の合成計画のキーステップとなる平面分子の[2+2+2]環化付加反応を行うために、モデル化合物を用いて様々な検討を行ってきた。平面構造を持つモデル化合物を用いた環化付加反応は、入手した触媒では芳香環を形成した生成物を見出すに至らなかった。これは環化付加反応が進行する際、平面分子の持つ3つの不飽和結合が中心金属に配置よく配位できずに反応が進行しなかったと考えられる。擬平面化合物では、かろうじて配位でき環化付加反応が進行したが、完全な平面分子では、それが達成できなかつたと考えている。また、最終段階に結合角の開いた前駆体から一挙に構造構築するステップが存在するが、モデル化合物の環化付加反応でも達成するに至らなかった。これは、中心金属に対し環化付加反応に好都合な配位・配置がごく限られた位置にあるときにのみ環化付加反応が進行し、その好都合の位置から配位部位が外れたり、環化付加反応が進行するために好都合の位置に配位子が位置しないと

環化付加反応が全く進行しないことが判明した。

これらより、目標化合物アーキメディン(C₁₂₀)のステップワイズな合成は到達できなかったが、新たな合成アプローチの指針を立てるための実験結果を得ることができた。また、利用する触媒には立体障害に強い[2+2+2]環化付加反応触媒の開発のために平面配位錯体や6配位を超える多配位錯体を採用し、今回用いたモデル化合物に適用することで、この問題を解決できるのではないかと考えて先行実験を開始している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕なし
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 大和 (MIURA, Hirokazu)
豊田工業高等専門学校・一般学科・教授
研究者番号：40300587

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3)連携研究者
なし ()

研究者番号：

(4)研究協力者
なし ()