

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17823

研究課題名(和文)シクロフェナセン型ベルト状芳香族化合物の創成

研究課題名(英文)Synthesis toward belt-shaped aromatic compounds

研究代表者

橋本 士雄磨 (Hashimoto, Sigma)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30738688

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)：本研究では、次世代の材料として期待されているカーボンナノチューブの部分構造である、ベルト状分子の単一合成を目指して、検討を行った。種々の条件検討の結果、ベルト状分子の前駆体として有望な分子構造を見出し、その合成法の確立に成功した。また、多層カーボンナノチューブを模した多重ベルト構造の構築に向けて、環状分子同士の包接挙動についても検討を行い、その特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, we investigated aiming at a selective synthesis of tubular molecules, which is a partial structure of carbon nanotube which is expected as a future material. As a result of screening of various conditions, We have found a promising molecular structure as a precursor of tubular molecule and successfully established its synthetic method. We also investigated the inclusion behavior of cyclic molecules toward the construction of multi-tube structure simulating multi-walled carbon nanotubes and clarified their characteristics.

研究分野：有機合成化学

キーワード：芳香族化合物 環状分子 ホスト-ゲスト化学

1. 研究開始当初の背景

元来平面性を持つものを、構造的制約を利用してお椀状・環状・螺旋状などにした湾曲芳香族化合物群は、独自の物性や機能を発現する可能性を大いに秘めている。フラレンやカーボンナノチューブ (CNT) などをはじめとする化合物群は、優れた電荷輸送特性や発光特性を有するため、これらの電子・光物性に着目した研究が盛んに行なわれてきた。特に、近年の有機 EL・トランジスタ・太陽電池などの有機エレクトロニクス分野の発展に伴い、このような化合物群を活用した材料の開発が注目を集めていた。この観点から、これまでに存在しない新奇な物性や機能を持つ化合物の創製研究の重要性は益々高まっていた。

中でも、複数のベンゼン環が各々パラ位で結合した環状構造のシクロパラフェニレン (CPP、図 1) 類はアームチェア型 CNT の最小構成要素であり、基礎化学のみならず材料科学や超分子化学分野からも関心が寄せられている分子群の一つであった。歪んだ環状構造を構築する合成は長らく困難を極めたが、近年の Bertozzi、Jasti や伊丹、そして研究代表者の所属する研究グループなどによる CPP の化学的合成の達成以降は、大小様々な CPP 類縁体が生み出されていた。

一方、このような環状分子から一段階拡張したベルト状分子は、環状よりも剛直なナノチューブの部分構造として、その軌道の湾曲変形がもたらす物性、反応性に大いに興味が持たれてきた。中村らはフラレン骨格から共役電子系を切り出すことにより [10] シクロフェナセンの電子系を初めて創出し、その芳香族性や発光特性等を明らかにしていたが、中空のシクロフェナセンをはじめとする環径と長さの揃った単一の CNT 分子に関しては、物理化学的手法も含め適した合成法が確立されず、未だ合成に至っていなかった。

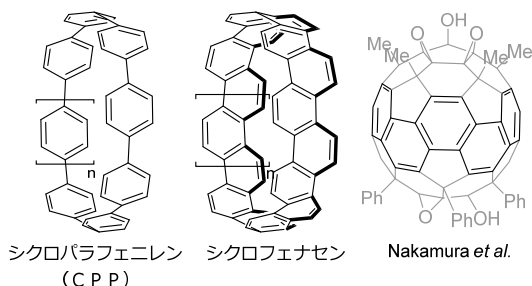


図 1 リング状・ベルト状分子

2. 研究の目的

研究代表者の所属する研究グループでは、4つの CPP 構成ユニットがそれぞれ白金で架橋された四角形構造の白金四核錯体を鍵中間体とし、そこから炭素-炭素結合を作りながら白金を除去することで、各種 CPP を入

手容易なスズ化合物から合成することに成功している (図 2)。この方法は、穏和な中性条件下で反応が進行することから種々の官能基と共存でき、分子設計の自由度が高い点などが大きな特徴である。

本研究ではこの合成法を基軸とし、芳香環を修飾した CPP の合成後、環形成反応を行なうことで、ベルト状構造を有する芳香族化合物の初めての化学的合成を目指した。具体的には、その達成の困難さに応じて三段階の目標を設定した。すなわち第一として、所属研究グループで培われた合成手法を駆使してあらかじめ置換基を導入した CPP 類を合成すること、そして第二としては合成された置換 CPP 類を原料に、新規ベルト状芳香族化合物の創製を達成することである。さらに最終的には得られたベルト状化合物の芳香環領域の拡張、および種々の前駆体から様々な環サイズの化合物を合成することを目指した。この金属錯体を経る合成経路は、他の CPP 構築法と比べて穏和な条件下で行なうことができ、官能基共存性も高いことから、置換 CPP の合成に最も適していると考えられる。また、合成したベルト状化合物は特異な電子的・光学的特性を有すると考えられるため、これまで理論計算でしか得られなかった断片的な知見に、実験的な物性値を追加して明らかにし、未来の新材料としての可能性を示すことを目的とした。

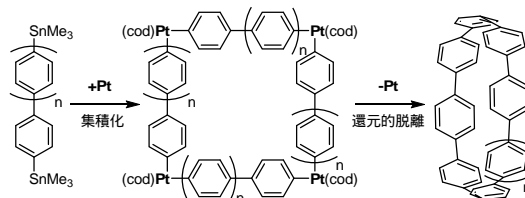


図 2 白金多角形環状錯体を経る CPP 合成経路

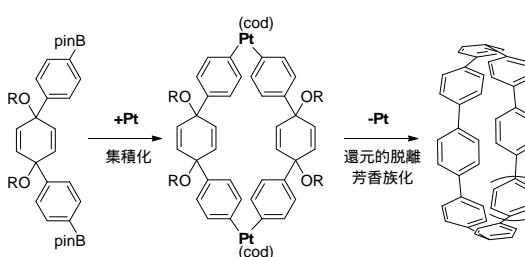


図 3 1,4-シクロヘキサジエンジオール誘導体を経る CPP 合成経路

3. 研究の方法

目的分子であるベルト状分子の合成に向けた検討を行った。目的とする化合物は歪んだ芳香環がベルト状に繋がった構造であるとともに環内部に空孔も有することから、それらに由来する特異な電子的・光化学的物性

の発現や分子認識素子などへの機能も期待される。

本計画では、所属研究グループで開発した白金環状錯体を経由する CPP 合成法を基軸に、ケイ素保護したアルキニル基を有する置換 CPP の合成に取り組んだ。アルキニル置換ベンゼンを有するスズあるいはホウ素化合物と、塩化白金との金属交換反応により、白金環状錯体を合成し、得られた錯体に対して配位子交換後、フッ化キセノンや臭素などを用いて還元的脱離を行なうことで置換 CPP を合成する手法である。

一方、置換 CPP を得る別の経路として、同じく所属グループで既に確立している、1,4-シクロヘキサジエンジオール部位の折れ曲がり構造を環形成に活用した CPP 合成法(図3)を用いた検討も行った。アルキニル基を有する 1,4-シクロヘキサジエンジオールを合成し、環状錯体の形成、還元的脱離と経て、塩化スズを用いた還元的芳香族化により CPP 誘導体を得る手法である。

白金触媒などを用いたアルキンの環化異性化反応による芳香環形成は既に多数知られており、本合成にもそれらが有効であると考えた。環化の順序によっては不完全なベルト構造となるようなものも副生し得るが、それらは分子サイズの違いから GPC などで分離可能であると考えた。得られたベルト状分子の各種物性・反応性を明らかにするとともに、また[10]CPP が C₆₀ を選択的に包接したことをふまえ、当該分子のホスト-ゲスト化学への可能性も探ることを目指した。

4. 研究成果

(1) アルキニル基を導入した CPP 前駆体の合成

目的のベルト状分子の前駆体合成に向けて、種々の出発原料を用いて合成経路とその反応条件を精査した。その結果、スズやホウ素化合物を用いて白金環状錯体を調製する経路では、うまく展開していけるような経路を見出すことは出来なかった。一方で、1,4-ベンゾキノンに対する、有機リチウム反応剤の求核的付加反応を用いて合成した、アルキニル基を有する 1,4-シクロヘキサジエンジオールを用いる経路が候補として見出された(図4)。

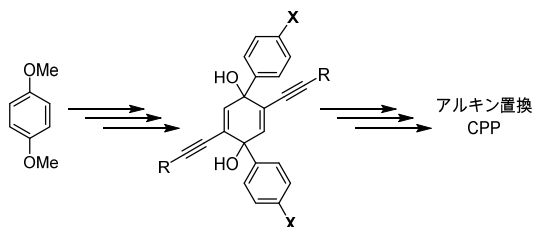


図4 アルキニル基を有する CPP 前駆体の合成

さらなる検討を進めた結果、市販の入手容易な *p*-ヒドロキシノジメチルエーテルから、2つのアルキニル基を有する、折れ曲がり構造の 1,4-シクロヘキサジエンジオール誘導体を比較的高収率で得る合成法の確立に成功した。今後、得られた前駆体を変換し、環形成、還元的芳香族化の条件に付すことで、アルキニル基置換された CPP 誘導体を得ることが可能であると考えている。今回得られた数々の知見、結果を基礎とすることで、今後の目的のベルト状化合物への合成達成へと繋げていけるものと確信している。

(2) 多重ベルト複合体創製に向けたホスト-ゲスト化学

ベルト状分子の合成検討と並行して、応用展開を見据えた多重ベルト複合体形成の予備的検討を行った。そのモデルとして、サイズの異なる CPP 同士の包接挙動を調べた。NMR による滴定実験により、パラフェニレン環 5 単位分異なる、[n+5]CPP と [n]CPP が選択的に相互作用することを明らかとした(図5)。量子化学計算を用いて算出した、ホスト分子とゲスト分子のベンゼン環の面間距離はおおよそ 0.34 ~ 0.35 nm であった。これは、sp²炭素-炭素間のファンデルワールス半径の和に相当している。このことから、この包接挙動にはファンデルワールス力の寄与が大きいことが示唆された。一方で、その会合定数はこれまでに所属グループで明らかにしていた、フラレンと CPP との錯体の値に比べて小さいものの、明確なサイズ選択性が見られた。

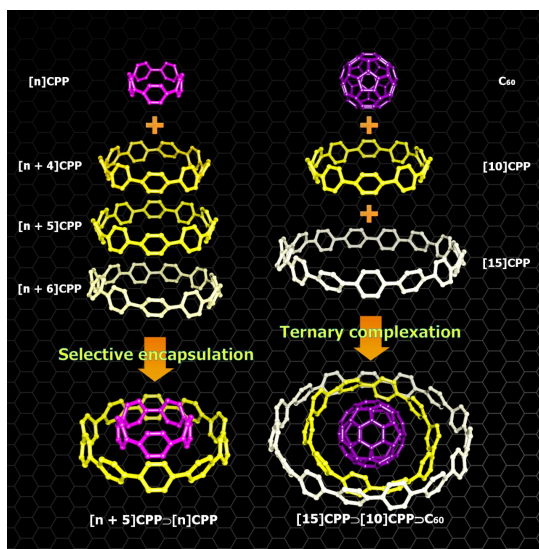


図5 多重環構造の構築

理論計算では、一部の組み合わせにおいては、ホスト-ゲストの分子間での軌道間での軌道相互作用が見られた。しかしながら、会合定数が小さいためか、各種物性測定において、明確な値の差を見出すことは出来なかった。今後、より強固な包接錯体を設計、開発

し、物性に繋げていくことが課題であると考えている。

また、[10]CPP C_{60} をゲスト分子として用いることで、三重構造錯体[15]CPP [10]CPP C_{60} の形成も示唆された。これらの研究成果は、今後の多重リング、あるいはベルト複合体の設計において、有用で意義深いものとなると考えている。

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 1 件)

Hashimoto, S.; Iwamoto, T.; Kurachi, D.; Kayahara, E.; Yamago, S. “Shortest Double-Walled Carbon Nanotubes Composed of Cycloparaphenylenes” *ChemPlusChem* in press.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cplu.201700097/abstract>

DOI: 10.1002/cplu.201700097

(VIP article, Front cover) (査読あり)

Highlighted in *ChemViews Magazine*, 17/5/2017
http://www.chemistryviews.org/details/ezine/10523610/Shortest_Double-Walled_Carbon_Nanotubes.html

〔学会発表〕(計 2 件)

Hashimoto, S.; Iwamoto, T.; Kurachi, D.; Kono, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. “Host-guest Chemistry for Cycloparaphenylenes with Different Diameter” Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS’16), 2016 年 3 月 7 日、京都大学宇治キャンパス (京都府、宇治市)

橋本土雄磨、岩本貴寛、倉知大介、河野太郎、茅原栄一、山子茂、サイズの異なるシクロパラフェニレン間のホスト-ゲスト化学、第 27 回基礎有機化学討論会、2016 年 9 月 1 日、広島国際会議場 (広島県、広島市)

〔図書〕(計 1 件)

Yamago, S.; Kayahara, E.; Hashimoto, S. “Cycloparaphenylenes and carbon nanorings” *Polycyclic Arenes and Heteroarenes: Synthesis, Properties, and Applications*, Qian, M. Ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2015**, Part I, Chapter 6, pp143-162.

〔その他〕

ホームページ等

<http://os.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

橋本 土雄磨 (HASHIMOTO, Sigma)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号： 3 0 7 3 8 6 8 8