

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008 年度～2009 年度
 課題番号：20750079
 研究課題名（和文） 剛直な非平面性大環状分子の高効率合成と構造特性を利用する機能化
 研究課題名（英文） Synthesis of Strained Macrocyclic Compounds and Their Application to Functionalized Materials
 研究代表者
 三木 康嗣 (MIKI KOJI)
 京都大学・大学院工学研究科・講師
 研究者番号：60422979

研究成果の概要（和文）：本研究では、歪んだパイ共役系骨格を持つ大環状分子の高効率な合成法の開発とその物性評価および機能化を目標としている。まず、ピリジン環を含む大環状化合物を合成し、これがスズ試薬を用いる還元的芳香環形成反応によって歪みを有するパイ共役系大環状分子へと変換されること、並びに本分子が良好な量子収率を持つ発光材料であることを見出した。また本手法により、ベンゼン環とアセチレン部位のみで構成される大環状分子とフラーレンの錯体が得られることも見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, tin-mediated reductive aromatization afforded strained π conjugated cyclines such as pyridine-containing strained cyclines and *p*-phenyleneacetylene derivatives. The former compound emits fluorescence around 500-600 nm with a good quantum yield. The latter compounds can form 1:1 complexes with fullerene derivatives.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
平成 21 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：選択的合成・反応、大環状分子合成、パイ共役系

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブなど機能性材料として注目されるナノメートル単位の巨大パイ共役系分子の物性やその機能化は、材料設計や機能発現予測の観点から

重要な課題である。また、それらの構造の一部であるボウル状、ベルト状の大環状化合物(カーボンナノリング)を効率良く構築することができれば、様々な類縁体の合成からその物性予測までが可能となり、次世代に繋が

る材料化学の創成となる。特に剛直な大環状化合物は構造変化が少ないことから、有機材料やホスト分子として魅力的な化合物である。

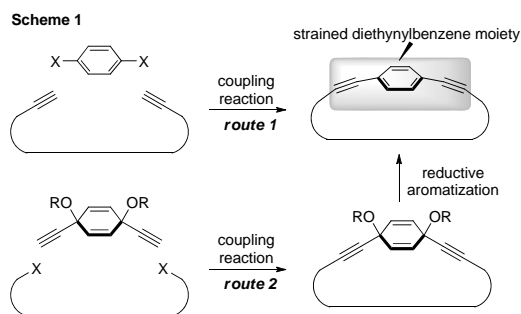
ヘキサデヒドロベンゾ[12]アヌレンなどに代表される環状フェニレンアセチレン化合物が剛直な環状化合物として知られている。オルト置換およびメタ置換のエチニルベンゼンを基本骨格とする環状化合物はほぼ平面性の分子であり、古くよりその合成や物性について報告されている。しかし、非平面性分子である環状[6]パラフェニレンアセチレン(サイクリン)は、フラレン類を包接できる興味深い分子であるにもかかわらず、その合成例は Oda らの一例のみである(*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664)。

一方、カリックスアレーンやシクロデキストリンなどの大環状化合物は拡張したパイ共役系を持たない非平面性分子であるが、非結合性相互作用による超分子形成の先駆けとして古くより研究されている。しかしこれらホスト分子の研究は、単量体もしくは二量体の合成および物性評価が中心であり、チューブ状多量体についてはそのボウル型形状や構造の柔軟さから合成された例はほとんどない。これらの観点から、パイ共役系分子であるサイクリンに加えて、パイ共役系は途切れるが剛直な非平面性大環状分子から成るナノチューブの創製とホスト分子としての機能や物性評価は、「擬似カーボンナノチューブの選択的合成と機能化」という超分子化学における新しい分野となる可能性を秘めている。

これらの背景を踏まえ、本研究課題では新しい手法によるサイクリン類の高効率合成とその過程で得られる剛直な非平面性大環状分子のチューブ状多量体の高選択的合成およびその物性評価に取り組む。

2. 研究の目的

一般的にカップリング反応を用いる剛直な骨格を持つ大環状分子の合成は、骨格を持つひずみゆえに困難である(Scheme 1, route 1)。一方スズ試薬による 1,4-シクロヘキサジェンの還元的芳香環形成反応は、穏和な条件下で反応が進行し、パラ二置換ベンゼン骨格を構築する(Scheme 1, route 2)。また、面外に張り出した置換基のため 1,4-シクロヘキサジェン部分は非平面性であることから、大環状分子を構築する上で都合がよい。そこで本研究の目的とする大環状分子(歪みを有するサイクリンなど)の合成に有効であると考えた。本申請課題では、まず歪みを持つパイ共役系大環状分子の前駆体となる 1,4-シクロヘキサジェン類縁体を主骨格に含む大環状分子の高選択的合成とそのサイクリン類への高効率な変換を目指す。



また、本研究課題では 1,4-シクロヘキサジェンを構成単位として含む大環状分子の高効率合成に加え、その還元的芳香環形成反応にいる剛直な大環状分子(サイクリン)の合成、それらチューブ状サイクリンの物性評価と機能化について研究することを目的としている。

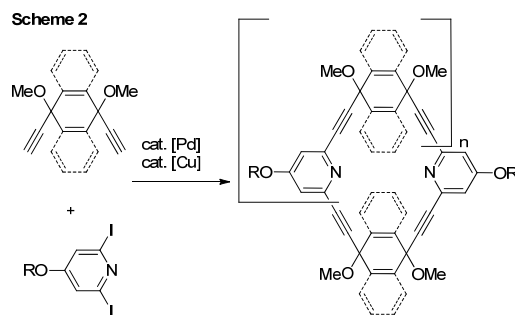
3. 研究の方法

(1) ピリジンを含む剛直な大環状分子の合成と機能化

本研究は以下の 4 項目からなる。①前駆体分子の合成、②還元的芳香環形成反応によるピリジン含有サイクリンの合成、③分子軌道計算による構造考察、④大環状分子の発光特性評価である。各々についてその方法を以下に示す。

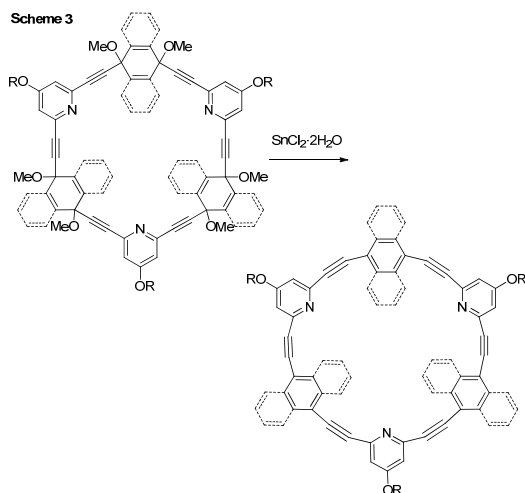
① 前駆体分子の合成

前駆体分子は、3,6-ジエチニル 3,6-ジメトキシシクロヘキサ-1,4-ジエンもしくは 9,10-ジエチニル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロアントラセンと 2,6-ジヨードピリジン類とのカップリング反応により構築する(Scheme 2)。



② 還元的芳香環形成反応によるピリジン含有サイクリンの合成

合成した前駆体分子のうち繰り返し単位が三つであるものは、還元的芳香環形成反応により適度に歪みを有するパイ共役系分子へと変換可能である。そこで、この繰り返し単位を三つ有する大環状分子の還元的芳香環形成反応を行い、ピリジンを含むサイクリンを合成する(Scheme 3)。



③ 分子軌道計算による構造考察

得られたピリジン含有し、歪みを持つサイクリンの構造を明らかにするため、分子軌道計算を行う。その HOMO および LUMO の計算を行い、次項で検討する発光特性に与える影響についても考察する。

④ 大環状分子の発光特性評価

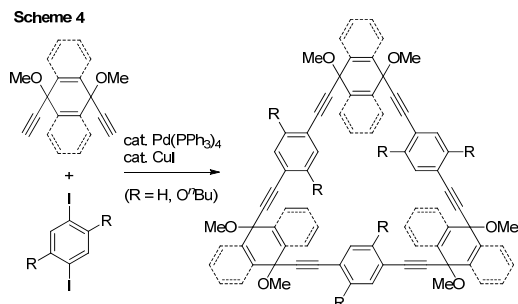
得られたピリジン含有し、歪みを持つサイクリンの発光特性を評価する。

(2) パラフェニレンアセチレン類縁体の合成とフラーレン包接機能

本研究は以下の4項目からなる。①前駆体分子の合成、②還元的芳香環形成反応によるサイクリンの合成、③分子軌道計算による構造考察、④NMR を用いるフラーレン包接挙動の評価である。

① 前駆体分子の合成

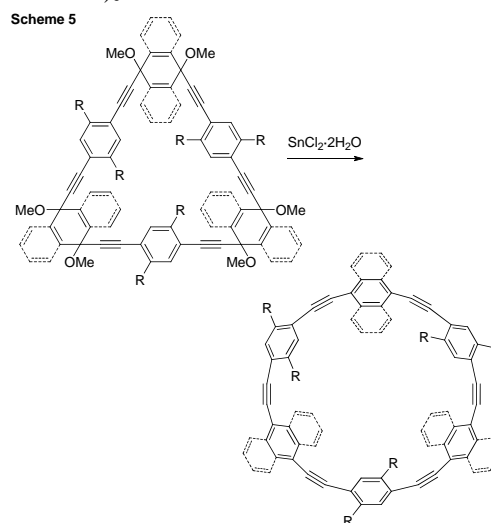
前駆体分子は 3,6-ジエチニル 3,6-ジメトキシシクロヘキサ-1,4-ジエンもしくは 9,10-ジエチニル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロアントラセンと *p*-ジヨードベンゼン類とのカップリング反応により構築する(Scheme 4)。



② 還元的芳香環形成反応によるサイクリンの合成

合成した前駆体分子のうち繰り返し単位

が三つであるものは、還元的芳香環形成反応により適度に歪みを有するパイ共役系分子へと変換可能である。そこで、この繰り返し単位を三つ有する大環状分子の還元的芳香環形成反応を行い、サイクリンを合成する(Scheme 5)。



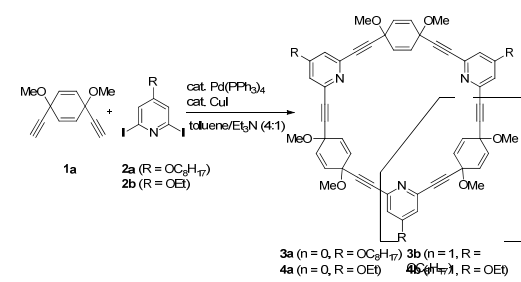
4. 研究成果

(1) ピリジン含有する剛直な大環状分子の合成と機能化

① 前駆体分子の合成

3,6-ジエチニル 3,6-ジメトキシシクロヘキサ-1,4-ジエン(**1a**)と 2,6-ジヨードピリジン類**2**とのカップリング反応により前駆体分子**3**および**4**を合成した。各々繰り返し部位を三つ有する前駆体分子は、9-13%収率で得られた(Table 1)。得られた前駆体分子のうち**4a**および

Table 1. Synthesis of Pyridine-containing Macrocycles **3** and **4**.



entry	[Pd]/[Cu] (mol%/mol%)	conc.	time	products and isolated yields ^a	
1	2.5/10	0.01 M	1 d	3a 7%	3b 10%
2	2.5/10	0.02 M	1 d	3a 5%	3b 9%
3	2.5/10	0.04 M	1 d	3a 3%	3b 8%
4	2.5/10	0.01 M	2 d	5a 9%	3b 13%
5	0.6/2.5	0.02 M	3 d	4a 10%	3b 11%
6	2.5/10	0.02 M	1 d	4a 7%	4b 9%

^a The isolated yields based on the repeating segment in the brace.

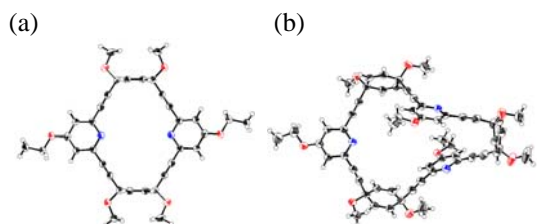


Figure 2. ORTEP drawings of Macrocyclic compounds **4a** (a) and **4b** (b).

Scheme 6

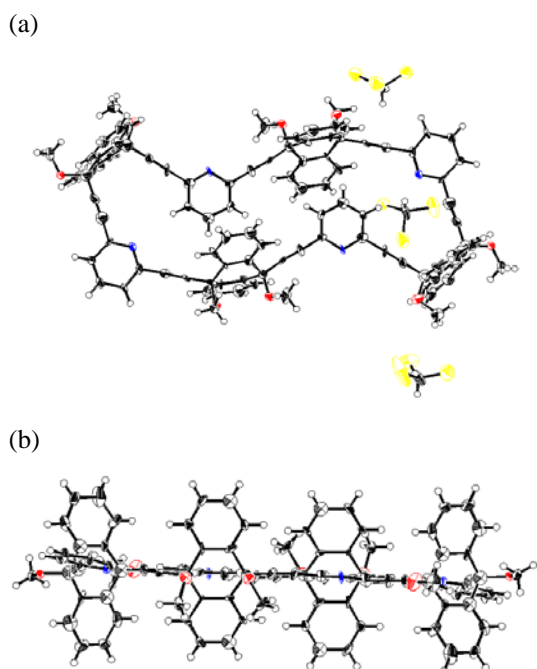
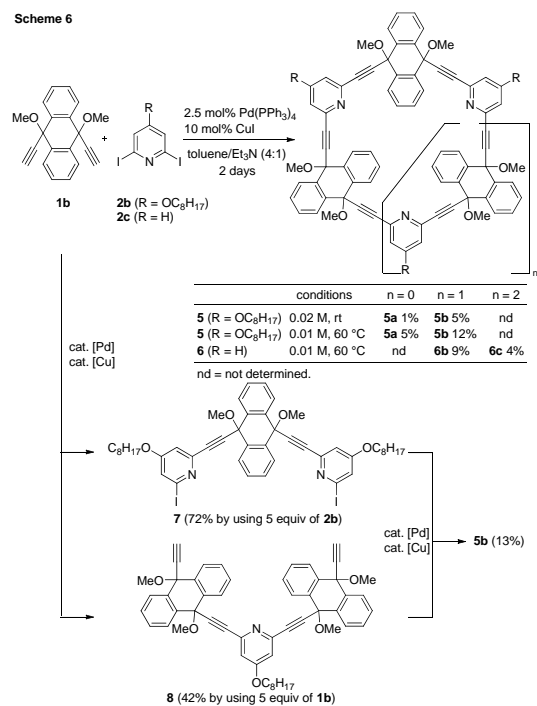


Figure 3. ORTEP drawing of macrocyclic compound **6c**. (a) Top view (the left part of the structure was symmetrically expanded) and (b) side view without solvents.

び **4b** について X 線結晶構造解析に成功した (Figure 2)。

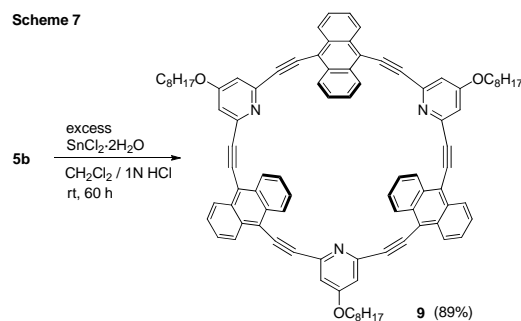
次に 9,10-ジエチニル-9,10-ジヒドロアントラセン **1b** と 2,6-ジヨードピリジン類 **2** とのカップリング反応を検討した (Scheme 6)。繰り返し部位を三つ有する前駆体分子は 9-12% 収率であった。段階的合成も検討したが、収率は大幅な向上せず 13% 収率にとどまった。なお、繰り返し単位を 4 つ有する大環状分子 **6c** の構造は、X 線結晶構造解析により同定することに成功した (Figure 3)。

上方から見た構造からわかるように環内部にクロロホルム二分子を内包していることが分かる (分子の左半分は対称性を考慮してつなぎあわされたものであり、右半分に見られるクロロホルム三分子は左半分では省略されている)。その他にも環外に四分子のクロロホルムを有する。興味深いことにジエチニルアントラセン部位の二つのエチニル基がなす角度が広いものと狭いものが存在することが分かる。これらより大環状分子を形成する際にジエチニル基がなす角度を柔軟に変化させていることが考察できる。また、側面図からわかるように本大環状分子 **6c** はすべてのジエチニルピリジン部位はほぼ同一平面上に位置することがわかった。

② 還元的芳香環形成反応によるピリジン含有サイクリンの合成

得られた前駆体大環状分子 **5b** および **6b** を用いて還元的芳香環形成反応を行った。大環状分子 **5b** に対し、過剰量の塩化スズ試薬を室温で作用させたところ、還元的芳香環形成反応が進行し、対応するパイ共役系大環状分子 **9** が収率 89% で得られた (Scheme 7)。一方、同様の反応を化合物 **6b** に対し行ったものの、単離には至らなかった。なお、反応が進行していることは質量分析を用い経時変化を追うことで確認している。

Scheme 7



③ 分子軌道計算による構造考察

得られた大環状分子 **9** の構造に関し、分子軌道計算を用いて最適化を行った (Figure 4)。なお、計算を簡略化するためにオクチルオキシ基を省略した分子をモデル分子とした。分子内に含まれるアントラセン環は立体反発によりお互いに近づくことを避けるため、二

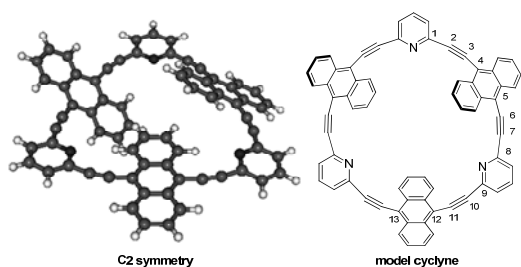


Figure 4. The energy-minimized structure of model cyclcyne (B3LYP/6-31G(d)).

つのアントラセン環はジエチルピリジンを含む平面から傾いて位置することが分かった。残りの一つのアントラセン環はその平面上に位置している。分子全体の構造は C_2 対称性を有する。おわん型および筒型の構造は、分子軌道計算では収束する（安定構造である）ものの虚数解を有することから鞍点であると考えられる。結合角を抜粋し、次に示した。 $\angle C1-C2-C3 = 168.0^\circ$ 、 $\angle C2-C3-C4 = 171.4^\circ$ 、 $\angle C3-C4-C5 = 174.3^\circ$ 、 $\angle C4-C5-C6 = 173.5^\circ$ 、 $\angle C5-C6-C7 = 171.7^\circ$ 、 $\angle C6-C7-C8 = 169.2^\circ$ 、 $\angle C9-C10-C11 = 167.2^\circ$ 、 $\angle C10-C11-C12 = 169.8^\circ$ 、 $\angle C11-C12-C13 = 177.5^\circ$ 。いずれも直線から 3-12 度程度歪んでおり、得られた大環状分子 **9** も歪んだ構造を有するものと考えられる。

次にモデル分子の HOMO および LUMO 求めるため TD(time-dependent)法を採用し、分子軌道計算を行った。その結果、HOMO から LUMO への遷移(2.2329 eV, 555.27 nm)に対する頻度因子は 0.0144 とかなり小さい。これは Figure 5 で示すように HOMO と LUMO の軌道がほとんど重ならないことと一致する。一方で HOMO-2 から LUMO+2、HOMO-1 から LUMO+2 (2.5138 eV, 493.22 nm)、および HOMO から LUMO+1 および LUMO+2 (2.5538 eV, 485.49 nm)への遷移に対する頻度因子は 0.77 から 0.78 程度と大きく、もっともらしい遷移と結論付けられた。これは HOMO-2、HOMO-1、LUMO+1、LUMO+2 いずれの分子軌道も分子全体に広がりを持っていることに由来すると言える。これらの結果は次の項

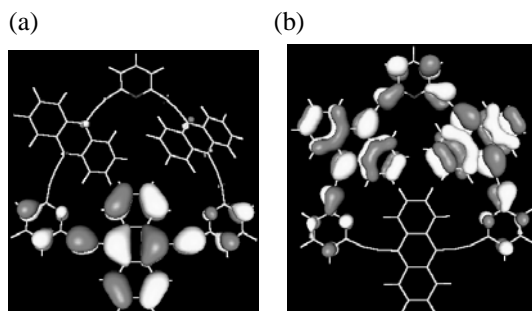


Figure 5. (a) HOMO and (b) LUMO orbital calculated by TD-DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d) level.

で示す大環状分子 **11** の吸収極大(474 nm)と良い一致を示しており、本計算結果が実際の分子構造情報に近いものであると言える。

④ 大環状分子の発光特性評価

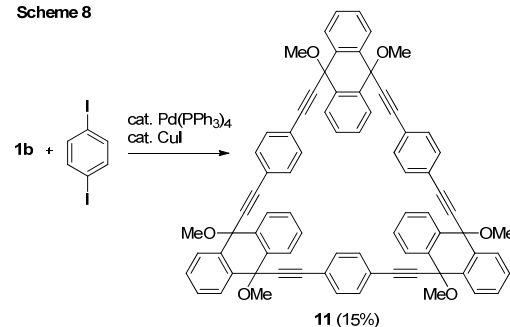
得られた大環状分子 **9** の溶液中での発光特性を調べるため、クロロホルム溶液の UV-vis 吸収および蛍光発光スペクトルを測定した。吸収極大は 441、446、474 nm に観測され、440 nm で励起した場合の蛍光スペクトルから 489、523 nm に発光極大を有することが分かった。なお、大環状分子 **9** の部分骨格であり、直線状の参照分子 **10** を別途合成し、そのスペクトルを測定したところ、参照分子分子 **9** および参照分子 **10** はおのおの 47%、59% であった。大環状分子 **9** の持つ歪みが、大きく発光能を阻害しないことが分かった。

(2) パラフェニレンアセチレン類縁体の合成とフラレン包接機能

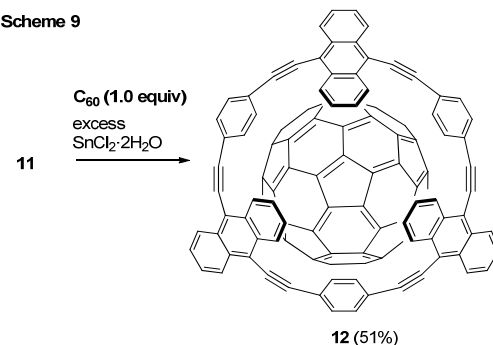
① 前駆体分子の合成

9,10-ジエチル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロアントラセン **1b** と 1,4-ジヨードピリジンとのカップリング反応を検討したところ、繰り返し部位を三つ有する前駆体分子 **11** を収率 15% で得た(Scheme 8)。

Scheme 8



Scheme 9



② 還元的芳香環形成反応によるサイクリンの合成

得られた前駆体大環状分子 **11** を用いて還元的芳香環形成反応を行った。大環状分子 **11** に対し、過剰量の塩化スズ試薬を室温で作用させたところ、目的の大環状分子は得られな

かった。一方フラーレンを共存させ反応を行ったところ、還元的芳香環形成反応が進行し、対応するパイ共役系大環状分子とフラーレンの 1:1 錯体 **12** が収率 51% で得られた (Scheme 9)。

(3) 研究成果のまとめ

本研究では穏和な条件のもと、歪みを有する大環状パイ共役系分子が還元的芳香環形成反応を用いることで高効率に構築できる事を見出した。本手法で得られた大環状分子は発光性材料やフラーレンに対するホスト材料としての機能を示しており、本研究において見出した大環状分子の機能化にも成功したと言える。本成果から、機能性分子として可能性を秘める類似の新しいパイ共役系大環状分子の合成・開発とその機能化について今後期待がもたれる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① “Synthesis of Strained Pyridine-containing Cyclines via Reductive Aromatization”
Miki, K.; Fujita, M.; Inoue, Y.; Senda, Y.; Kowada, T.; Ohe, K.
J. Org. Chem. **2010**, *75*, 3537-3540 (査読有).

[学会発表] (計 8 件)

- ① “還元的芳香環形成反応によるサイクリン類の合成とフラーレン包接能”, 井上友喜、三木康嗣、大江浩一, 第 90 日本化学会年会, 近畿大学 (大阪), 3E6-39, 口頭発表, 2010 年 3 月 28 日.
- ② “Synthesis of Strained Cyclines via Tin-Mediated Reductive Aromatization”, Koji Miki, Yuki Inoue, Michiyasu Fujita, Yoshinori Senda, and Kouichi Ohe, The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), リーガロイヤル京都 (京都), ポスター発表, 2009 年 11 月 11 日.
- ③ “還元的芳香環形成反応を利用したシクロファン化合物の合成”, 三木康嗣, 井上友喜, 藤田充康, 大江浩一, 第 20 回基礎有機化学討論会, 群馬大学桐生キャンパス, ポスター発表, 2009 年 9 月 28 日.
- ④ “(Z)-1,4-ジエチニルシクロヘキサ-2,5-ジエン骨格を含むシクロファン化合物の合成とその変換反応” 三木康嗣、藤田充康、大江浩一, 日本化学会第 89 回春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 1E1-16, 口頭発表, 2009 年 3 月 27 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三木 康嗣 (MIKI KOJI)