

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750087

研究課題名(和文) テンプレート合成を鍵とした新しい環状 共役系化合物の合成とその機能解明

研究課題名(英文) Synthesis of cyclic pi-conjugated molecules through the template synthetic approach and elucidation of their properties

研究代表者

茅原 栄一 (Kayahara, Eiichi)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：10610553

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円、(間接経費) 780,000円

研究成果の概要(和文)：フラーレンやカーボンナノチューブに代表される三次元構造を持つ炭素ナノ分子は機能の宝庫であり、電子材料や光電子材料をはじめとする有機エレクトロニクス分野での応用が期待されている。一方、これら分子の入手は、アーク放電などの物理的手法によるため、得られる分子の構造が大きく限定されていた。今回、シクロパラフェニレン(CPP)の合成プロセスを発展させることで、従来法では達成困難なベンゼン環が三次元的につながった新しい三次元炭素ナノ分子の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Curved pi-conjugated molecules with closed and three dimensional (3D) structures, such as fullerenes and carbon nanotube have been the subject of intensive research due to their potential applications in molecular electronics. However, basic molecular skeletons of 3D molecules are limited because of the lack of a rational and selective synthetic method by organic synthesis. We succeeded in the synthesis of 3D pi-conjugated molecule based on a new synthetic strategy, which involves the platinum-mediated assembly of pi-units by transmetalation and subsequent reductive elimination of the platinum.

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：共役系化合物 白金 スズ 金属交換反応 還元的脱離 単結晶構造解析 光物性 酸化還元特性

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に代表される閉じた三次元構造を持つ炭素ナノ分子は、歪んだ π 共役系と環状構造に由来する特徴的な電子的・光学的な性質を有することから、大きな注目を集めている。特に、近年の有機エレクトロニクス分野の発展に伴い、その炭素ナノ分子群は次世代材料の中核を成す物質群として、学術的な基礎研究にとどまらず産業界からも広く研究が展開されています。このような観点から、これまでに存在しない新しい構造、物性、機能を持った三次元炭素ナノ分子の創製研究の重要性は益々高くなっています。しかし、これら分子の入手はアーク放電等の物理的手法によるため、得られる分子の構造が大きく限定されていた。

2. 研究の目的

我々は、自然界において複雑な高次構造体を形成するときに見られる「自己組織化」に類したプロセスと、 sp^2 炭素同士の結合反応として優れているカップリング反応とをハイブリッド化することで、合成が極めて限られていたアームチェア型カーボンナノチューブの最小構成単位であるシクロパラフェニレンの効率的化学合成法の開発に成功している。今回、その合成手法を発展させることで、従来法では達成困難なベンゼン環が三次元的につながった新しい三次元共役系化合物を合成することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、藤田らの配位結合を用いた超分子金属錯体の合成における分子設計を参考に、正八面体構造を持つ白金錯体を前駆体としたボール状の三次元共役系化合物の合成を検討した。

4. 研究成果

有機スズ化合物 **1a** を 3 当量の $Pt(cod)Cl_2$ ($cod = 1,5$ -cyclooctadiene) と 1,2-ジクロロメタン中

で加熱することで白金錯体 **1b** を 82% の収率で得た。これを 1 当量の **1a** と反応させたところ、白金錯体 **2c** が 81% の収率で得られた (図 1)。これに 1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) を作用させ配位子交換反応を行った後、白金の還元的脱離を行った。種々検討を行った結果、 XeF_2 を添加することで望みの炭素-炭素結合形成反応が進行し、**2d** より 21% の単離収率で目的の三次元 π 共役系化合物 **3** を合成することに成功した。 1H NMR スペクトルより、芳香族領域のみに 3 つのピークが観測された。ピークの帰属より、**3** が極めて対称性の高い構造であることが分かった。さらに、MALDI-TOFMS 測定より、**3** の分子イオンピークに由来するピークのみが観測され、その同位体パターンは計算値とよい一致を示した。

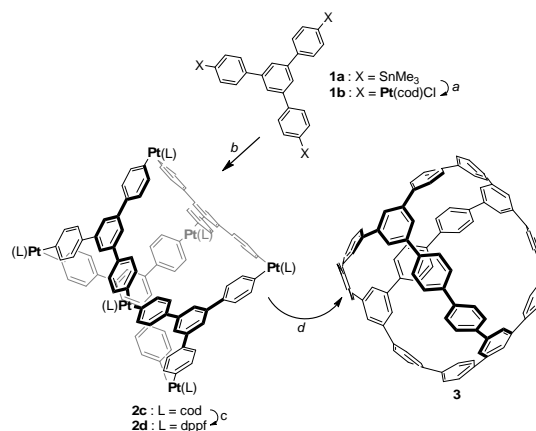


図 1. 三次元 π 共役系化合物 **3** の合成. Reaction conditions and reagents: a) $Pt(cod)Cl_2$ (3.0 equiv), 1,2-Dichloroethane, 50 °C/20 h, 82%. b) **1a** (1.0 equiv), 1,2-Dichloroethane, 50 °C/30 h, 81%. c) dppf (6.0 equiv), CH_2Cl_2 , rt/19 h, 86%. d) XeF_2 (6.0 equiv), toluene, 90 °C/20 h, 21%.

さらに、得られた分子の構造は、大型放射光施設 SPring-8 を用いた単結晶 X線構造解析により、予想通りにベンゼン環が三次元的につながった「ボール状」構造であることを明らかにした。また、その分子の光物性や酸化還元特性、および、電荷移動度などの測定も

行い、その分子を有機 EL や有機半導体に用いられている電荷移動材料などに利用できる可能性を示した。

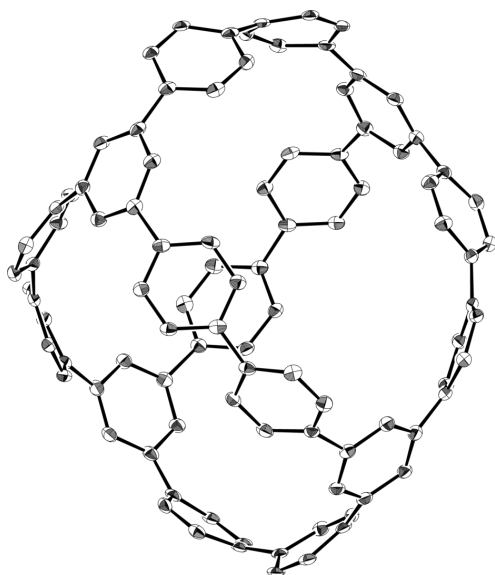


図 1. 3 の単結晶 X 線構造. Single crystal was obtained from $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexane}$. Tetragonal, $P4_2/c$ (#114). $a = 16.0885(6)$, $b = 16.0885(6)$, $c = 18.6558(8)$, $V = 4828.9(3)$ Å³, $Z = 2$, $R_{\text{all}} = 0.0665$, $wR_2 = 0.1682$, GOF = 1.068.

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 6 件)

Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. “Organoplatinum-Mediated Synthesis of Cyclic π -Conjugated Molecules: Towards a New Era of Three-Dimensional Aromatic Compounds”, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 84-100. [DOI: 10.1002/tcr.201300035] (査読有)

Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Takaya, H.; Yasuda, N.; Yamago, S. “Isolation and Characterization of Cycloparaphenylene Radical Cation and Dication”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13722-13726. [DOI: 10.1002/anie.201306881] (査読有) Highlighted in Editor's Choice, *Science* **2013**, *342*, 1147.

Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Takaya, H.;

Suzuki, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yasuda, N.; Matsuyama, N.; Seki, S.; Yamago, S. “Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of a Ball-like Three-dimensional π -Conjugated Compound”, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2694-2700. [DOI: 10.1038/ncomms3694] (査読有)

Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Selective Synthesis of [6], [8], and [10]Cycloparaphenylenes”, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 621-623. [DOI: 10.1246/cl.130188] (査読有)

Fujitsuka, M.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. “Enhancement of quinoidal character of smaller [n]cycloparaphenylenes probed by Raman spectroscopy”, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1570-1572. [DOI: 10.1002/cphc.201300144] (査読有)

Kayahara, E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Selective Synthesis and Crystal Structure of [10]Cycloparaphenylene”, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3284-3287. [DOI: 10.1021/ol301242t] (査読有)

[学会発表](計 12 件)

Iwamoto, T., Kayahara, E., Yamago, S. Synthesis of Carbon-bridged Cycloparaphenylene Derivatives, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, Taiwan, July 28, 2013.

Kayahara, E., Takaya, H., Suzuki, T., Yamago, S., “Synthesis of a Ball-like Three Dimensional π -Conjugated Compound and Its Physical Properties”, Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry, Holdness, NH, USA, June 29, 2013.

茅原栄一、岩本貴寛、高谷光、鈴木敏泰、山子茂、“かご型白金多核錯体を用いた含歪み三次元 π 共役系化合物の合成とその基礎的物性”、日本化学会第 93 春季年会、草津市、

2013/3/22.

茅原栄一、Zhai Xue、山子茂、“環状白金多核錯体を前駆体とした含硫黄環状 π -共役系化合物の合成”、日本化学会第93春季年会、草津市、2013/3/22.

岩本貴寛、児島満、茅原栄一、山子茂、“種々の炭素架橋鎖を持つシクロパラフェニレン誘導体の合成”、日本化学会第93春季年会、草津市、2013/3/22.

Kayahara, E., Kojima, M., Iwamoto, T., Yamago, S., “Synthesis of Highly Strained Cycloparaphenylenes”, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), Kyoto, November 15, 2012.

山子茂、茅原栄一、岩本貴寛、児島満、シクロパラフェニレンおよびその類縁体の合成と物性、財団法人有機合成化学研究所講演会(第27回)、京都、2012/11/26.

茅原栄一、児島満、岩本貴寛、山子茂、“環状白金多核錯体を用いたシクロパラフェニレン類の新しい合成法の開発”、第102回有機合成シンポジウム、東京、2012/11/8.

山子茂、茅原栄一、岩本貴寛、児島満、シクロパラフェニレン誘導体の合成とその物性、第61回高分子討論会、名古屋、2012/9/20.

山子茂、岩本貴寛、茅原栄一、高谷光、灰野岳晴、シクロパラフェニレンとフラレンとの超分子錯体の形成、第61回高分子討論会、名古屋、2012/9/19.

岩本貴寛、茅原栄一、児島満、山子茂、“白金四核錯体を前駆体としたシクロフェナントレンとその誘導体の合成”、第23回基礎有機化学討論会、京都、2012/9/19.

茅原栄一、児島満、岩本貴寛、山子茂、“A New Synthetic Route for Cycloparaphenylenes and Their Derivatives through Cyclic Bisaryl Platinum Complexes”、第59回有機金属化学討論会、吹田市、2012/9/15.

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kayahara/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

茅原 栄一 (KAYAHARA EIICHI)
京都大学・化学研究所・特定助教
研究者番号：10610553

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

山子 茂 (YAMAGO SHIGERU)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：30222368