

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620022

研究課題名(和文)ジグザグ型カーボンナノチューブ部分構造としての環状アセニキノンの合成とその連結

研究課題名(英文) Synthesis of macrocyclic acenequinones as a substructure of zigzag-type carbon nanotubes

研究代表者

秋根 茂久 (Akine, Shigehisa)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：30323265

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：環状アセニンは構造的な興味だけでなく、ジグザグ型カーボンナノチューブの部分構造としても重要な分子である。しかし、これまで多くの科学者が合成を試みた結果、不安定で合成は困難であることが明らかとなっている。本研究では、環状アセニン等価体として環状アセニキノンに着目し、その性質を明らかにすることとした。検討の結果、各種2,3,9,10-四置換ペンタセニキノンの合成法を確立した。クラウンエーテル置換のペンタセニキノンについては、イオン半径の大きなアルカリ金属イオン(カリウム、ルビジウム、セシウム)との錯形成により大環状錯体を与えることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Macrocyclic acenes are of interest because of the unique structure, which can be regarded as a substructure of zigzag-type carbon nanotubes. However, theoretical studies have already revealed that macrocyclic acenes are too unstable to be isolated. In this study, we focused on macrocyclic acenequinones, which could also be useful as carbon nanotube substructure. We developed synthetic strategy to several kinds of 2,3,9,10-tetrasubstituted pentacenequinones. We found that a pentacenequinone derivative having crown ether moieties forms a macrocyclic acene structure upon binding with larger alkali metal ions (K, Rb, Cs).

研究分野：超分子化学

キーワード：大環状化合物 ポリアセニン キノン 多環芳香族 自己集合

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、次世代の機能性材料として注目されており、その物性や化学的性質が活発に研究されている。カーボンナノチューブは、太さや長さ、カイラル指数が異なるものの混合物として得られる。その一方で、精密な特性解明や機能開発のためには、明確な構造をもった単一種のカーボンナノチューブの合成法の開発も求められている。このような背景のもと、アームチェア型カーボンナノチューブの最短の部分構造となるシクロパラフェニレンや関連化合物の合成が報告されてきた。

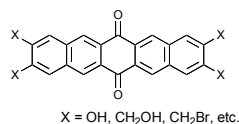
ジグザグ型のカーボンナノチューブについても、エッジ部のラジカル性やナノチューブの半導体的特性についての興味から活発に研究されている。その部分構造となる環状アセンについては、構造的な美しさや純粋な学術的興味の観点から、数十年にわたり合成が試みられてきたが実現されておらず、最近では、その不安定性ゆえ合成が非常に困難だと理論的な予測がなされている。一つの解決法として環状アセン構造の代わりにクリセン骨格を導入したジグザグ型環状分子も発表されているが、いまだ環状アセン構造をもつ分子の合成とその連結によるジグザグ型カーボンナノチューブの合成は達成されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、不安定と予想される環状アセン構造を用いる代わりに、等価体として環状アセンキノンを着目し、この骨格をもつ大環状芳香族分子の合成法の確立を目指す。この目的のため、各種置換アセンキノンを合成し、これを基本ユニットとする大環状化合物の合成を行う。

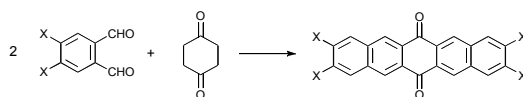
### 3. 研究の方法

環状アセンキノンの構成要素となるユニットとして、各種 2,3,9,10-四置換ペンタセンキノン誘導体を合成する。この置換基の反応性を利用して複数分子のペンタセンキノン誘導体を連結し、大環状化合物の構築を試みる。



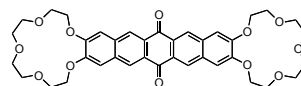
### 4. 研究成果

連結可能な置換基をペンタセンキノンの 2,3,9,10-位に導入すれば、大環状アセンキノンの構成要素として有用と考えられる。この 2,3,9,10-四置換ペンタセンキノンの合成法として、4,5-二置換フタルアルデヒドと 1,4-シクロヘキサジオンを塩基存在下で縮合させる反応を用いた。

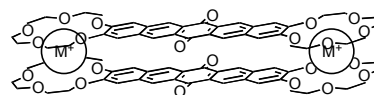


メトキシ基をもつ誘導体は、4,5-ジメトキシフタルアルデヒドと 1,4-シクロヘキサジオンを水酸化カリウム存在下で縮合させて得た。この化合物を三臭化ホウ素により脱メチル化することで、2,3,9,10-テトラヒドロキシペンタセンキノンを合成した。ヒドロキシ基の S<sub>N</sub>2 反応による環状ペンタセンキノオリゴマーの合成について各種条件で検討を行った。しかし、反応は複雑となり、環状オリゴマーを単離するのは困難であった。また、テトラヒドロキシ体はカテコール型の部分構造を有しているので、この構造を活用したボロン酸エステル形成、金属イオンとの錯形成などによる環状オリゴマーの形成についても検討を行った。しかし、これらについても反応は複雑となり、環状オリゴマーの選択的な形成は見られなかった。

超分子的な相互作用を使った大環状化合物形成について検討を行うために、ペンタセンキノンの 2,3,9,10-位に 15-クラウン-5 を縮環させた誘導体を設計した。



この化合物は、4,5-ジホルミルベンゾ 15-クラウン-5 と 1,4-シクロヘキサジオンを水酸化テトラブチルアンモニウム存在下で縮合させることにより合成した。この化合物は、ナトリウムイオンと錯形成すると、それぞれのクラウンエーテル部位にナトリウムイオンが取り込まれた化学量論 1:2 の錯体を形成した。一方、イオン半径の大きなカリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンと錯形成すると、化学量論 2:2 のホスト・ゲスト錯体を形成した。この錯体では、二分子のホスト分子が両側のクラウンエーテル部位でアルカリ金属イオンをサンドイッチ型に認識しており、ペンタセンキノンを二つ含む大環状構造が形成されている。セシウムイオン包接体については、この 2:2 型のサンドイッチ型構造を結晶構造解析により明らかにできた。



このように、ホスト・ゲスト錯形成はポリアセン類似構造を含む大環状化合物の構築法の一つとして有用である可能性が示された。

## 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 8 件)

1. “Increased Nuclearity of Salen-Type Transition Metal Complexes by Incorporation of O-Alkyloxime Functionality” Akine, S.; Nabeshima, T. *Heteroat. Chem.* 2014, 25 (5), 410-421 (doi:10.1002/hc.21205). 査読あり
2. “Dynamic Helicity Control of a Single-Helical Oligooxime Complex and Acid-Base Triggered Repeated Helicity Inversion Mediated by Amino Acids” Sairenji, S.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Chem. Lett.* 2014, 43, 1107-1109 (doi: 10.1246/cl.140263). 査読あり
3. “Dynamic helicity control of single-helical oligooxime metal complexes by coordination of chiral carboxylate ions” Sairenji, S.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* 2014, 55 (12), 1987-1990 (doi: 10.1016/j.tetlet.2014.02.009). 査読あり
4. “Perfect encapsulation of a guanidinium ion in a helical trinickel(II) metallocryptand for efficient regulation of the helix inversion rate” Akine, S.; Miyashita, M.; Piao, S.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem. Front.* 2014, 1 (1), 53-57 (doi: 10.1039/C3QI00067B). 査読あり
5. “Cage-like tris(salen)-type metallocryptand for cooperative guest recognition” Akine, S.; Piao, S.; Miyashita, M.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* 2013, 54 (48), 6541-6544 (doi: 10.1016/j.tetlet.2013.09.098). 査読あり
6. “Synthesis of Planar Metal Complexes and the Stacking Abilities of Naphthalenediol-Based Acyclic and Macrocyclic Salen-type Ligands” Akine, S.; Varadi, Z.; Nabeshima, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 5987-5998 (doi: 10.1002/ejic.201300917). 査読あり
7. “Stepwise Helicity Inversions by Multisequential Metal Exchange” Akine, S.; Sairenji, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 12948-12951 (doi: 10.1021/ja405979v). 査読あり
8. “Programmed multiple complexation for the creation of helical structures from acyclic ph enol-bipyridine oligomer ligands” Akine, S.; Nagumo, H.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* 2013, 42, 15974-15986 (doi: 10.1039/C3DT51240A). 査読あり

[学会発表] (計 25 件)

1. 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「新規なクラウンエーテル型環状二核ニッケル(II)メタロホストの合成と性質」日本化学会第95春季年会, 船橋, 2015年3月27日.
2. 高槻百合・酒田陽子・鍋島達弥・秋根茂久「キラルなカルボン酸イオンの配位を利用したらせん型四核錯体の動的ヘリシティ制御」日本化学会第95春季年会, 船橋, 2015年3月27日.
3. 中村優理・酒田陽子・秋根茂久「ルテニウム(II)saloph 錯体の軸配位を利用した集合型メタロホストの合成とカチオン認識」日本化学会第95春季年会, 船橋, 2015年3月27日.
4. 村田千穂・酒田陽子・秋根茂久「コバルト(III)を含む新規な環状二核メタロホストの合成とゲスト認識」日本化学会第95春季年会, 船橋, 2015年3月26日.
5. 秋根茂久「らせん型錯体のヘリシティを自在に制御する: 有機化学的設計による挑戦」高分子学会 第8回超分子若手懇談会, 加賀, 2014年10月9日.
6. 高槻百合・秋根茂久・鍋島達弥「クラウンエーテルによるイオン認識を利用したペンタセンキノン二量体の形成」高分子学会第8回超分子若手懇談会, 加賀, 2014年10月9日.
7. 秋根茂久「Control of helix inversion of helical multinuclear complexes by molecular recognition」錯体化学会第64回討論会 シンポジウム“Frontier of Synthetic Coordination Chemistry - Coordination Bonds Producing Novel Materials and New Functions -”, 東京, 2014年9月18日.
8. 秋根茂久・宮下真人・鍋島達弥「分子認識を利用した三重らせん型かご型錯体のヘリシティ保持」第25回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014年9月7日.
9. S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima “A Helical Trinickel(II) Metallo-cryptand for Efficient Regulation of the Helix Inversion Rate”, 41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapore, Jul 24, 2014.
10. 高槻百合・秋根茂久・鍋島達弥「アルカリ金属イオンとの錯形成によるペンタセンキノンダイマーの形成」第12回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東京, 2014年6月1日.
11. 秋根茂久・宮下真人・鍋島達弥「らせん型メタロクリプタンドの合成と分子認識によるらせん反転速度の制御」第12回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東京, 2014年5月31日.
12. 西連地志穂・秋根茂久・鍋島達弥「シリル基の除去反応を活用したらせん型亜鉛多核錯体の動的ヘリシティ反転」日本化学会第94春季年会, 名古屋, 2014年3月30日.

13. 高槻百合・秋根茂久・鍋島達弥「アルカリ金属イオンとの錯形成を利用したペンタセンキノン二量体の形成」日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 29 日.
14. 宮下真人・秋根茂久・鍋島達弥「開口部に架橋ジアミン配位子をもつ新規かご型コバルト三核錯体の合成とゲスト認識」日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 28 日.
15. Yuri Takatsuki, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Formation of Pentacenequinone Dimer by Sandwich Complexation with Alkali Metal Ion" CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology, Hsinchu, Taiwan, 2014. 1. 6.
16. Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Development of a rational strategy for helicity inversion of helical metal complexes" 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, Jeju, Korea, 2013. 11. 5.
17. 宮下真人・秋根茂久・鍋島達弥「らせん構造をもつニッケル三核メタロクリプタンドの合成と分子認識」, 錯体化学会第 63 回討論会, 西原, 2013 年 11 月 4 日.
18. 高槻百合・秋根茂久・鍋島達弥「クラウンエーテル部位を導入したペンタセンキノンの合成と錯形成」第 3 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2013 年 10 月 23 日.
19. 宮下真人・秋根茂久・鍋島達弥「三つの saloph 部位を有するニッケル三核メタロクリプタンドの合成とゲスト認識」第 3 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2013 年 10 月 22 日.
20. 小林 愛・秋根茂久・鍋島達弥「複数のフェニル基を導入したピピリジンおよびテルピリジン配位子の合成と錯形成」第 3 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2013 年 10 月 22 日.
21. Shiho Sairenji, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Multi-step helicity inversion of helical oligoimine complex by exchange of constituent metal ions" 4th Tetrahedron Symposium-Asian Edition, Seoul, Korea, 2013. 10. 21.
22. 西連地志穂・秋根茂久・鍋島達弥「キラルなカルボン酸イオンの化学変換を活用したらせん型メタロフォルダマーの動的ヘリシティー制御」第 24 回基礎有機化学討論会, 東京, 2013 年 9 月 6 日.
23. 西連地志穂・秋根茂久・鍋島達弥「直鎖オリゴオキシムの錯形成によるらせん構造の創製と段階的な金属添加による多段階ヘリシティー反転」第 24 回基礎有機化学討論会, 東京, 2013 年 9 月 5 日.
24. 西連地志穂・秋根茂久・鍋島達弥「キラルカウンターイオンの化学変換によるらせん型錯体の動的ヘリシティー制御」第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 和歌山, 2013 年 5 月 26 日.
25. 宮下真人・秋根茂久・鍋島達弥「三つの

遷移金属錯体部位をもつメタロクリプタンドの合成と分子認識」第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 和歌山, 2013 年 5 月 26 日.

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/coord/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

秋根 茂久 (AKINE SHIGEHISA)

金沢大学・理工研究域物質化学系・教授  
研究者番号：30323265