

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410043

研究課題名(和文)高歪みシクロパラフェニレン類の合成とその機能解明

研究課題名(英文) Synthesis of highly strained cycloparaphenylenes 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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：シクロパラフェニレン(CPP)は、近年ボトムアップ合成法が報告されたのを契機として、その化学が大きく進展している。しかし、研究開始当初、フラレンC60および(5,5)アームチェアカーボンナノチューブの環状構成単位である[5]CPPの合成は達成されていなかった。そこで、本研究では、[5]CPPの初めての合成を目的とし、その合成を達成した。さらに、紫外可視吸収スペクトル、電気化学測定より[5]CPPがC60に匹敵する狭いHOMO-LUMOギャップを有していることを明らかにした。このことは、[5]CPPが材料開発における新しいリード化合物となる可能性を示していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Curved π -conjugated molecules have been the focus of intensive research because of their aesthetic structure and associated distinct properties, as well as potential application in materials science. Cycloparaphenylenes (CPPs), in particular, have emerged a prominent position in this field because of their availability by bottom-up organic synthesis. Despite of their synthetic development, however, synthesis of highly strained [5]CPP, a structural unit of the periphery of C60 and a shortest possible structural constitute of the sidewall of (5,5) carbon nanotube, has not been reported at the beginning of this research. In this research, [5]CPP was synthesized for the first time. The UV-vis and electrochemical studies revealed that the HOMO-LUMO gap of [5]CPP is narrow and is comparable to that of C60 as predicted by the theoretical calculation. The results suggest that [5]CPP should be an excellent lead compound for molecular electronics.

研究分野：有機合成化学

キーワード：シクロパラフェニレン フラレン カーボンナノチューブ 曲面状 共役分子 スズ 還元的芳香族化 電気化学測定 電子物性

1. 研究開始当初の背景

シクロパラフェニレン (CPP) はベンゼン環をリング状につなげた分子であり、科学者を魅了するシンプルで美しい構造を持つ分子である (図 1a の構造)。CPP は、有機エレクトロルミネッセンス (EL) や有機半導体などの材料に活用されている、フラレン (図 1b の構造) やアームチェア型カーボンナノチューブ (図 1c の構造) の最小環状構成単位であることから、次世代の有機 (光) 電子材料として興味を持たれている。

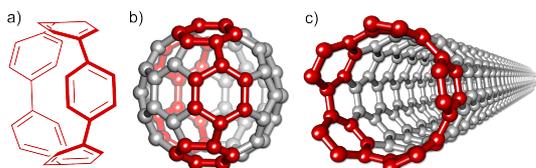


図 1 a) [5]CPP の構造、b) フラレン C₆₀ の構造、c) (5,5)アームチェアカーボンナノチューブの構造. C₆₀、カーボンナノチューブ内の [5]CPP の部位を赤色で示している。

特に、近年、CPP の化学合成が報告されたのを機に、環サイズの異なる [6]-[16]、[18]CPP やその誘導体の合成がされている。しかし、フラレン C₆₀ と同じ直径 (約 0.7 ナノメートル) を持つ環サイズの小さな [5]CPP の合成は、研究開始当時達成されていなかった。一方で、我々はすでに、CPP の電子物性のサイズ依存性を理論計算により予測している。それによれば、CPP の環のサイズが小さくなるほど HOMO の上昇と LUMO の低下が起り、HOMO-LUMO ギャップが狭くなる。計算によると、[5]CPP の HOMO-LUMO ギャップは 2.71 eV (by DFT calculation @B3LYP/6-31G*) と予想され、この値は、C₆₀ のそのギャップと同程度である。このことは、[5]CPP が材料開発における新しいリード化合物となる可能性を示しており、その合成は非常に興味深いと考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、[5]CPP の初めての合成を達成することを第一の目的とした。さらに、理論計算で予測されている [5]CPP における興味深い電子物性の実証を含め、その基礎物性を明らかにすることで、有機 EL や有機半導体などに用いられている電荷移動材料等に利用できる可能性を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

研究開始時点で、合成された最も小さな CPP は米国のグループおよび我々による [6]CPP であった。[5]CPP は、それよりベンゼン環が一つ少ないだけではあるが、その合成は合成化学的にチャレンジングであること

が予想された。すなわち、理論計算によれば、CPP の歪みエネルギーはベンゼン環のユニットが少なくなると指数関数的に増大し、[6]CPP の 407 kJ/mol から [5]CPP では 491 kJ/mol へと一気に上昇する。よって、この大きな歪みを如何に克服するかが合成の第一の課題であった。さらに、歪みエネルギーの開放は化学反応の大きな駆動力となることから、[5]CPP が反応系中でいったん生成したとしても、反応条件下で反応してしまう可能性もあった。

そのような背景の基、種々検討を重ねたが、従来の CPP の合成法では [5]CPP の合成は困難であった。そこで、金属を用いた環化反応と還元的芳香族化を利用する新しい方法について検討した。

4. 研究成果

4.1. [5]CPP の合成

市販の試薬から、トリエチルシリル保護基を有するシクロヘキサジエンジオール誘導体 **1** を 7 ステップ、35% で合成した (図 2)。さらに、白金もしくはニッケル錯体を用いた環化反応により環化体 **2** を得た。さらに、**2** にフッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) を作用させることで、定量的にシリル基を除去し、環状テトラオール体 **3** を定量的に得た。それぞれの合成中間体は 10 グラムを超えるスケールで合成することが可能であったことから、大量合成にも適した経路であった。さらに、**3** からの還元的芳香族化について種々検討を行った結果、最終的には、SnCl₂ を作用させる条件により、**3** から [5]CPP が 58% の収率で得られることが分かった。

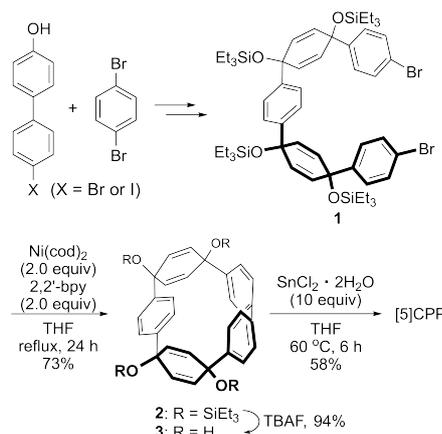


図 2. [5]CPP の合成

[5]CPP は空気中で比較的安定であり、カラムクロマトグラフィーにより容易に単離できた。濃紫色の固体、赤紫色の溶液であった。我々の発表のすぐ後に、米国のグループも同様な合成経路を用いた [5]CPP の合成を報告した。その大きな違いは、水酸基の保護基として、我々のシリル基とは異なりメチル基を用いている点であった。このため、芳香族化に 2 段階必要

であると共に、それぞれの段階で、強い還元剤、強い塩基性の試薬を低温下で用いる必要があった。それに比べ、我々の合成経路では、最後の芳香族化反応が温和な条件で進行することから、大量合成にも適した合成経路であると考えられた。

4.2. [5]CPP の物性

[5]CPP のクロロホルム中の紫外可視吸収スペクトルにおいて、335nm に強い吸収と650nm 付近まで伸びたブロードな弱い吸収が観測された。TD-DFT 計算の結果より、長波長側のブロードな弱い吸収が HOMO-LUMO 遷移であることが分かった。HOMO-LUMO ギャップを見積もると、2.47 eV (吸収スペクトルから求めた実測値)であり、計算値(2.71 eV)とよい一致を示すとともに、[5]CPP がフラレン (2.88 eV、計算値) に匹敵する狭いバンドギャップを有していることが分かった。さらに、サイクリックボルタンメトリーにおいて、[5]CPP の 1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液中で、2つの可逆的な酸化波が 0.13, 0.27 V (vs. Fe/Fc⁺) に観測された。さらに、THF 中では、非可逆な酸化が+0.10, +0.30V に還元波が-1.59, -1.91V に観測された。厳密な値を得るには更なる検討が必要であるが、THF 中における第一酸化、還元電位の差から、HOMO-LUMO ギャップは 1.89V と見積もられた。この結果も、[5]CPP が C₆₀ に近い狭いバンドギャップを有することを示していた。

4.3. CPP の実用的な合成法

上記で実証された[5]CPP の興味深い電子物性に見られるように、材料開発におけるリード化合物として用いる可能性を見据え、[5]CPP の大量合成を検討した。しかし、最終段階の 3 から [5]CPP への還元的芳香族化の再現性が悪く、50 mg を超えるサンプルの合成でさえ困難であった。そこで、条件を再検討したところ、SnCl₂ に対して、2.0 当量の塩酸を加えると、室温、短時間で芳香族化が進行することが分かった(図 3)。また、本条件は再現性も良く 2g を超える[5]CPP の合成が可能であった。さらに、この手法とともに図 2 に示した合成法を民間企業に移転することで、[5]CPP を販売することに成功した。

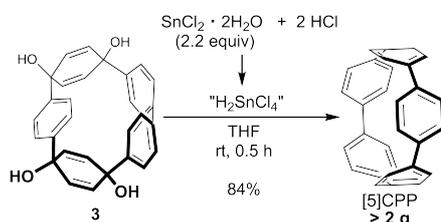


図 3. [5]CPP のグラムスケール合成

塩酸の添加により、反応が大きく促進された要因を調べるために、先の芳香族化反応において生成している活性種の同定を行った。すなわち、SnCl₂ に対して、2.0 当量の塩酸を加えた

THF 溶液を用いて ¹¹⁹Sn NMR 測定を行ったところ、活性種として“H₂SnCl₄”が生成していることが明らかになった。SnCl₂ に大過剰の塩酸を加えてジインの芳香族化を行う条件は、ペンタセン誘導体や平面状 共役分子の合成において広く利用されている。しかし、これまで、その反応の活性種については不明であった。本結果は、その活性種の初めて同定に成功したと共に、塩酸の添加量を厳密にすることで、より温和な条件で還元反応が行えることを示している。

さらに、本手法の汎用性を明らかにするために、環サイズの異なる CPP の大量合成の検討を行い、[6]-[12]CPP の大量合成にも成功した。一例として、[6]CPP の合成を図 4 に示した。既知の方法で合成出来る 3 環性ユニット 4 の末端臭素置換基をスズ、ホウ素、あるいはケイ素に金属交換した後、Pt(cod)Cl₂ と反応させたところ、選択的に白金 2 核錯体 5 が得られた。さらに、PPh₃ を加えて白金の脱離を行った後、脱シリル化、さらに、“H₂SnCl₄”を用いた還元的芳香族化により、2g を超える[6]CPP の合成に成功した。

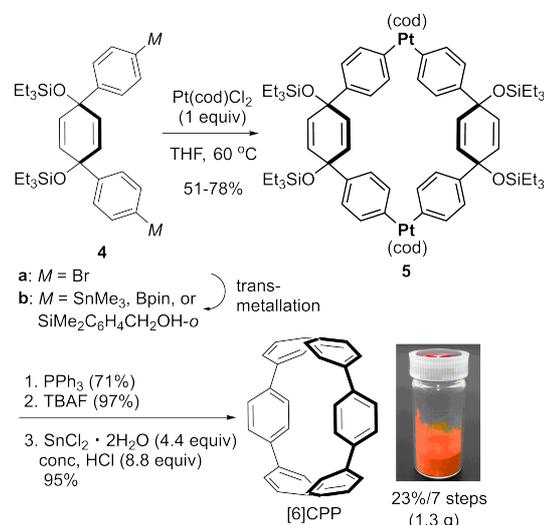


図 4. [6]CPP のグラムスケール合成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

Kayahara, E.; Patel, V.; Yamago, S. “Synthesis and Characterization of [5]Cycloparaphenylene”, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2284-2287.

[DOI: 10.1021/ja413214q]

Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yasuda, N.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Synthesis, Characterization, and Properties of [4]Cyclo-2,7-pyrenylene: Effect of Cyclic Structure on the Electronic Properties of Pyrene Oligomers”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6430-6434.

[DOI: 10.1002/anie.201403624]

Fujitsuka, M.; Lu, C.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. “Properties of Triplet-Excited [n]Cycloparaphenylenes (n = 8-12): Excitation Energies Lower than Those of

Linear Oligomers and Polymers”, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4527-4532.

[DOI: 10.1021/jp504689q]

Fujitsuka, M.; Tojo, S.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Majima, T. “Radical Ions of Cycloparaphenylenes: Size-Dependence Contrary to the Neutral Molecules”, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2302-2305.

[DOI: 10.1021/jz5009054]

Toriumi, N.; Muranaka, A.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Uchiyama, M. “In-Plane Aromaticity in Cycloparaphenylene Dications: A Magnetic Circular Dichroism and Theoretical Study”, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 82-85.

[DOI: 10.1021/ja511320f]

Patel, V. K.; Kayahara, E.; Yamago, S. “Practical Synthesis for [n]Cycloparaphenylenes ($n = 5, 7-12$) by H_2SnCl_4 -Mediated Aromatization of 1,4-Dihydroxycyclo-2,5-diene Precursors”, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5742-5749 (Hot paper).

[DOI: 10.1002/chem.201406650]

Kayahara, E.; Patel, V. K.; Xia, J.; Jasti, R.; Yamago, S. “Selective and Gram-scale Synthesis of [6]Cycloparaphenylene.” *Synlett* **2015**, *26*, 1615-1619.

[10.1055/s-0034-1380714]

Kayahara, E.; Qu, R.; Kojima, M.; Iwamoto, T.; Suzuki, T.; Yamago, S. “Ligand-controlled Synthesis of [3]- and [4]Cyclo-9,9-dimethyl-2,7-fluorenes through Triangle- and Square-shaped Platinum Intermediates” *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18939-18943.

[10.1002/chem.201504369]

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.

[10.1002/9783527689545.ch6]

Kayahara, E.; Patel, V. K.; Mercier, A.; Kündig, E. P.; Yamago, S. “Regioselective Synthesis and Characterization of Multinuclear Convex-bounded Ruthenium-[n]Cycloparaphenylene ($n = 5$ and 6) Complexes” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 302-306.

[10.1002/anie.201508003]

Kayahara, E.; Kouyama, T.; Kato, T.; Yamago, S. “Synthesis and Characterization of [n]CPP ($n = 5, 6, 8, 10,$ and 12) Radical Cation and Dications: Size-Dependent Absorption, Spin, and Charge Delocalization” *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 338-344.

[10.1021/jacs.5b10855]

Kuroda, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. “Tetracyclo(2,7-Carbazole)s: Aromaticity Probe for Cycloparaphenylenes” *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3356-3363.

[10.1021/acs.joc.6b00425]

Kayahara, E.; Fukayama, K.; Nishinaga, T.; Yamago, S. “Size Dependence of [N]Cycloparaphenylenes ($N = 5-12$) in Electrochemical Oxidation” *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1793-1797.

[10.1002/asia.201600582]

〔学会発表〕(計 45 件)

(口頭、国内)

茅原栄一、深山慧、香山貴彦、加藤立久、西長亨、山子茂、“シクロパラフェニレンの酸化特性の解明”、第 25 回基礎有機化学討論会、仙台市、2014 年 9 月 9 日

茅原栄一、Patel Vijay Kumar、山子茂、“Synthesis of [5]Cycloparaphenylene”、第 61 回有機金属化学討論会、福岡市、2014 年 9 月 23 日

藤塚守、藤乗幸子、岩本貴寛、茅原栄一、山子茂、真嶋哲朗、“シクロパラフェニレンラジカルイオン種の環サイズ依存性”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 26 日

Patel Vijay Kumar、茅原栄一、山子茂、“A Practical Synthesis of [n]CPPs Using Tin-mediated Reductive Aromatization”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日

茅原栄一、Patel Vijay Kumar、Kündig Peter E、Mercier Audrey、山子茂、“シクロパラフェニレンールテニウム錯体の合成と同定”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日

茅原栄一、Patel Vijay Kumar、山子茂、“[5]シクロパラフェニレンの直接官能基化”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日

河野太郎、橋本土雄磨、茅原栄一、黒田康弘、鈴木敏泰、山子茂、“白金多核錯体を用いたペルフルオロシクロパラフェニレンの合成”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日

前田祐希、茅原栄一、山子茂、“白金多核錯体を用いた環状共役ポルフィリンオリゴマーの合成”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日

大西弘晃、茅原栄一、山子茂、“酸素官能基を持つシクロパラフェニレンの酸化還元挙動”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日

黒田康弘、阪本洋一、鈴木敏泰、茅原栄一、山子茂、“テトラシクロ(2,7-カルバゾール):芳香環内部における環電流”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015 年 3 月 27 日

茅原栄一、Patel Vijay Kumar、山子茂、“[6]シクロパラフェニレンのグラムスケール合成”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日

大西弘晃、孫連盛、茅原栄一、山子茂、“環状白金錯体と還元的芳香族化を用いたシクロパラフェニレン誘導体の合成”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日

曲睿、茅原栄一、山子茂、“シクロパラフェニレンの臭素付加反応”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス、2016 年 3 月 25 日

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 25 回基礎有機化学討論会、広島市、2016 年 9 月 1 日

茅原栄一 “曲面状 π 共役系分子化学の展開”、産研ナノテクセンター若手セミナー「産研・化研ナノテク若手合同セミナー」、大阪市、2017 年 3 月 6 日

Wenjuan Li, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago, “Synthetic Study of Cyclic Azulene Oligomers from Cyclic Platinum Complexes”、日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2017 年 3 月 17 日

Liansheng Sun, Misaki Kaise, Eiichi Kayahara, Yutaka Matsuo, Shigeru Yamago, “Synthetic Study of Tube-shaped Molecular from [10]Cycloparaphenylene Derivatives”、日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2017 年 3 月 17 日

(口頭、国際)

Maeda, Y.; Kayahara, E.; Yamago, S. “Synthetic Study of Porphyrin-Containing Cycloparaphenylene Derivative”, 18th International Research Training Group Joint Symposium, Munster, Germany, November 29, 2014.

Muranaka, A.; Toriumi, N.; Kayahara, E.; Yamago, S.; Uchiyama, M. “In-plane aromaticity in cycloparaphenylene dications: A magnetic circular dichroism and theoretical study”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015, Honolulu, USA, December 20, 2015.

(ポスター、国内)

前田祐希、タクセツ、茅原栄一、山子茂、“長鎖アルキル基を有するジエン白金錯体を用いたシクロパラフェニレン誘導体の合成”、第三回 JACI-GSC シンポジウム、東京、2014 年 5 月 23 日

②④ 大西弘晃、岩本貴寛、茅原栄一、山子茂、“酸素官能基を持つ CPP 誘導体の合成”、第三回 JACI-GSC シンポジウム、東京、2014 年 5 月 23 日

②⑤ 茅原栄一、岩本貴寛、Patel Vijay Kumar、鈴木敏泰、藤塚守、真嶋哲朗、山子茂、“シクロパラフェニレン類の合成と物性”、「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」研究領域第 4 回公開シンポジウ

ム、東京、2014 年 6 月 3 日

②③ 大西弘晃、岩本貴寛、茅原栄一、山子茂、“酸素官能基を持つシクロパラフェニレン誘導体の合成とその酸化還元特性”、第 25 回基礎有機化学討論会、仙台市、2014 年 9 月 9 日

②④ 曲睿、前田祐希、タクセツ、茅原栄一、山子茂、“Synthesis of Diene Ligands having Long Alkyl Chains and Their Applications”、第 61 回有機金属化学討論会、福岡市、2014 年 9 月 24 日

②⑤ 山子茂、茅原栄一、岩本貴寛、Patel Vijay Kumar、鈴木敏泰、真嶋哲朗、藤塚守、“環状共役系分子の合成とその物性”、「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」3 研究領域第 2 回合同公開シンポジウム、東京、2014 年 10 月 1 日

②⑥ 前田祐希、茅原栄一、山子茂、“環状共役ポルフィリンオリゴマーの合成研究”、化学研究所第 114 回研究発表会、宇治市、2014 年 12 月 12 日

②⑦ 茅原栄一 “環状 共役系化合物の合成とその物性”、CREST「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」第 5 回公開シンポジウム、東京、2015 年 6 月 4 日

②⑧ Patel Vijay Kumar、茅原栄一、山子茂、“Practical Synthesis for [n]Cycloparaphenylenes by H_2SnCl_4 -Mediated Aromatization”、第 62 回有機金属化学討論会、吹田市、2015 年 9 月 8 日

②⑨ 茅原栄一、Patel Vijay Kumar、Mercier Audrey、Kündig Peter E、山子茂、“Synthesis and Characterization of Mono- and Multinuclear Ruthenium-Cycloparaphenylene Complexes”、第 62 回有機金属化学討論会、吹田市、2015 年 9 月 9 日

③⑩ 松下尚之、松井啓史、高椋章太、永海貴識、岸亮平、茅原栄一、山子茂、中野雅由、“開殻性を持つシクロパラフェニレンの電子構造と非線形光学特性に関する理論研究”、第 10 回分子科学討論会、神戸市、2016 年 9 月 14 日

③⑪ 曲睿、茅原栄一、山子茂、“Synthesis of Cycloparaphenylene (CPP) Derivatives Using Metalated CPPs”、第 63 回有機金属化学討論会、東京、2016 年 9 月 16 日

(ポスター、国際)

③⑫ Onishi, H.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. “Synthesis of Oxygen-Containing Cycloparaphenylene Derivatives”, The 17th Joint Symposium of Core to Core/IRTG program, Nagoya, Japan, June 13, 2014.

③⑬ Maeda, Y.; Kayahara, E.; Zhai, X.; Kobayashi, G.; Yamago, S. “Synthesis of Diene Ligands with Long-Chain Alkyl Groups for Tetranuclear Platinum Complexes”, Institute for Chemical Research International Symposium 2014 (ICRIS '14), Uji, Japan, March 10, 2014.

③⑭ Maeda, Y.; Zhai, X.; Kayahara, E.; Yamago, S. “Synthesis of Diene Ligands with Various Alkyl Groups for Tetranuclear Platinum Complexes”, XXVI International Conference on

Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Japan, July 14, 2014.

③⑤ Kayahara, E.; Patel, V. K.; Yamago, S. "Synthesis of Highly Strained [5]Cycloparaphenylene", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Japan, July 17, 2014.

③⑥ Patel, V. K.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Practical Synthesis of Highly Strained [5]Cycloparaphenylene", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Uji, Japan, October 19, 2014.

③⑦ Qu, R.; Zhai, X.; Maeda, Y.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Diene Ligands with Long Alkyl Groups and Their Applications to the Synthesis of Curved π Molecules", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Uji, Japan, October 19, 2014.

③⑧ Onishi, H.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Oxygenated Cycloparaphenylenes and Their Redox Properties", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Uji, Japan, October 19, 2014.

③⑨ Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of A Ball-like Three Dimensional π -Conjugated Compound", Tateshina Conference on Organic Chemistry 2014, Chino, Japan, November 7, 2014.

④⑩ Patel, V. K.; Kayahara, E.; Kündig, E. P.; Mercier, A.; Yamago, S. "Synthesis and Characterization of a Ruthenium Cycloparaphenylene Complex", The Ninth International Symposium on Integrated Synthesis, Awaji, Japan, November 14, 2014.

④⑪ Onishi, H.; Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Oxygenated Cycloparaphenylenes and Their Physical Properties", The Ninth International Symposium on Integrated Synthesis, Awaji, Japan, November 14, 2014.

④⑫ Qu, R.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Reactivity of Cycloparaphenylenes in Electrophilic Bromination", 2nd Annual Symposium of the International Research Training Group 2027, Munster, Germany, October 5, 2015.

④⑬ Kayahara, E.; Patel, V. K.; Mercier, A.; Kündig, E. P.; Yamago, S. "Regioselective Synthesis and Characterization of Multinuclear Convex-Bounded Ruthenium-Cycloparaphenylene Complexes" The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan, November 12, 2015

④⑭ Kono, T.; Hashimoto, S.; Iwamoto, T.; Kurachi, D.; Kayahara, E.; Yamago, S.

"Host-guest Chemistry for Cycloparaphenylenes with Different Diameter" Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16), Uji, Japan, March 7, 2016.

④⑮ Qu, R.; Kayahara, E.; Yamago, S. "Synthesis of Cycloparaphenylene (CPP) Derivatives Based on Bromination of CPPs" Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16), Uji, Japan, March 7, 2016.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: シクロパラフェニレン化合物およびその製造方法並びに中間体化合物

発明者: 山子茂, 茅原栄一

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-559088

出願年月日: 平成 26 年 1 月 22 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

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

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・助教

研究者番号: 10610553

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし