

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01962

研究課題名(和文) シクロパラフェニレンの炭素-炭素結合開裂を鍵とした環状 共役高分子の合成

研究課題名(英文) Synthesis of cyclic p-conjugated polymer based on the carbon-carbon cleavage of cycloparaphenylenes

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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しい骨格やトポロジーを持つ環状曲面 共役系分子や高分子を創製するための方法を開発した。すなわち、入手容易になった環状 共役分子であるシクロパラフェニレン(CPP)の歪んだ 結合や 結合に由来する反応性の解明に成功し、それを利用したCPP誘導体、さらには新しい環状 共役分子の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、環状 共役分子の化学の進展は著しく、その原動力となっている有機合成化学が、本分野の今後の発展の要であることは明白である。本研究は、入手容易なCPPに対する独自の反応設計・反応開発を始点に、有機金属化学、高分子化学といった複合的な観点から環状 共役分子の新しい合成法に成功した。環状 共役分子の合成研究に新しい潮流をつくるにとどまらず、特徴的なトポロジーと 電子系に由来する物性や機能の発現、新しい有機材料への応用など、新たな融合領域の開拓が期待される。

研究成果の概要(英文)：Here we developed new method for creating cyclic curved p-conjugated molecules and polymers with new frameworks and topologies. We succeeded in elucidating the reactivity originated from the distorted σ and π bonds of cycloparaphenylenes(CPPs), which are readily available cyclic p-conjugated molecule, and the unique reactivity was applied for the synthesis of CPP derivatives and new cyclic p-conjugated molecules.

研究分野：有機化学

キーワード：金属錯体 曲面環状 共役分子 環状 共役高分子 シクロパラフェニレン 白金 炭素-炭素結合活性化 トポロジー メビウス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

フラーレン、カーボンナノチューブ(CNT)といった曲面状 共役分子は、特徴的な曲面構造や、優れた力学・電気特性を併せ持つ物質であり、次世代有機電子材料の構成要素として大きな注目を集めている。しかし、それら分子の合成は物理的手法によるため、利用できる母骨格と電子状態の多様性は大きく制限されている。そのため、既存骨格の構造修飾、新しい骨格の創出、分子設計による物性の制御・新しい機能の発現等を得意とする有機合成的手法により、ボトムアップ的に曲面状 共役分子を合成することが出来れば、そのインパクトは計り知れない。

近年、アームチェア CNT の最小環状構成単位である、シクロパラフェニレン (CPP) のボトムアップ合成法が確立され、環状 共役分子の化学が大きく発展している。なかでも、研究代表者は、CPP やその誘導体の新しい合成法や大量合成法の開発、さらに、CPP の反応性の解明や材料科学への応用を指向した物性研究を進めてきた。加えて、開発した実用的な合成法に基づき、産学共同研究を通じて、試薬会社から CPP を試薬として販売するに至っている。

このように、有機合成により得られる環状曲面 共役系分子は、原理的には合成の自由度が高く、構造や物性の制御の自由度も高いと考えられ、それを実証することは重要である。さらに、この分野の更なる飛躍には、既存骨格の修飾に加え、独自の新反応の開拓に基づき新しい骨格を生み出すことがより重要な位置を占める。

2. 研究の目的

本研究では、新しい環状曲面 共役系分子や高分子を創製するための新しい方法を開発する。さらに、新しい骨格やトポロジーと 共役系が織りなす物性、機能解明を通して、曲面状 共役分子の基礎研究の更なる発展に貢献する。

3. 研究の方法

研究開始当初、様々な CPP 誘導体や類縁体の合成が報告されていたが、その合成には、CPP の合成経路を基盤として、出発原料まで遡って官能基、置換基を導入する手法、いわゆる“前修飾法”が用いられていた。しかし、この方法は、多様性を指向した合成には適していない。一方で、本研究では、“後修飾法”すなわち、大量合成が可能になった CPP の反応性の解明と、それを利用した CPP 誘導体、さらには新しい環状 共役分子の合成を検討した。さらに、構造変換による 共役分子のトポロジーの変化についても検討を行った。

4. 研究成果

1. 遷移金属錯体を用いた CPP の炭素-炭素結合活性化

CPP は、金属に配位できる 軌道や、金属により活性化される芳香族炭素-水素結合あるいは炭素-炭素結合を有する。そのため、CPP と金属錯体との反応によって生成する金属錯体は、CPP 誘導体や新しい環状分子の合成のための中間体として大変興味深いものであった。しかし、金属の数、配位、結合位置を制御する難しさから、その合成研究はほとんど進んでおらず、特に、結合活性化の例は皆無であった。

まず、これまでに合成された CPP の中で最も歪んだ [5]CPP を選択し、Pt(PPh₃)₄ との反応を行った (図1)。その結果、CPP の二つの C-C σ 結合間に白金が挿入した環状二核錯体 **1a** が高収率で得られた。また、Pt(PPh₃)₄ の当量を種々変化させても、**1** が得られるとともに、白金が一つだけ挿入した単核錯体 **2a** は全く観測されなかった。さらに、[6]CPP との反応でも、二つの C-C 結合活性化による二核錯体 **1b** が高収率で得られた。一方で、[7]CPP より大きな環サイズの CPP は全く反応せず、CPP が定量的に回収された。

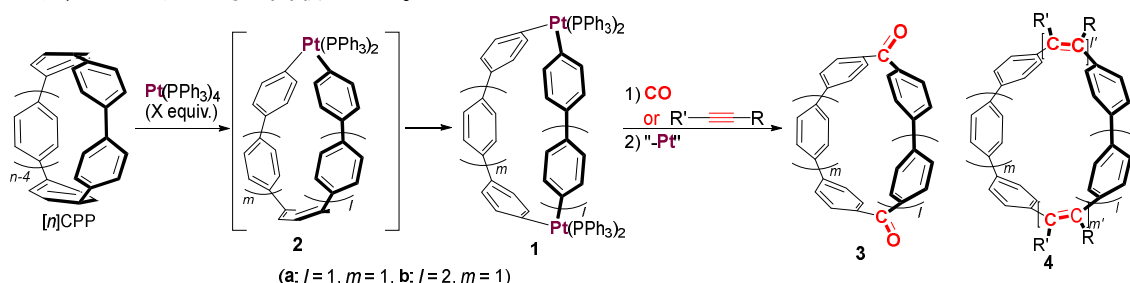


図 1. CPP の炭素-炭素結合活性化を介した新しい環状分子の合成

DFT 計算による反応のサイズ依存性を考察したところ、CPP の C-C 結合に白金が配位した後に、3 中心遷移状態を経由し、単核錯体 **2** が生成し、さらに、**2** から、同様に白金錯体の配位と挿入により、二核錯体 **1** が生成する経路が見つかった。さらに、が生成する際の活性化エンタルピーと生成エンタルピーは、環サイズが大きくなると発熱性が小さくなった。さらに、反応における歪みエネルギーの変化を計算したところ、いずれの環サイズの CPP でも、大きく歪みエネルギーが

解消されており、特に、小さなCPPにおける歪みエネルギーの大きな解消が反応の駆動力になっていることが分かった。

さらに、環状分子への変換について検討した。1を用いて、一酸化炭素の挿入反応を行った後、 PhICl_2 を加え白金の脱離を行ったところ、新しい環状ジケトン3の合成に成功した。さらに、1に対するアルキンの挿入により、環状構造を保ったまま対応する共役オリゴマー分子4が得られることを明らかにした。アルキン挿入反応は新しい環状高分子の合成として興味深いと考えている。なお、複数の反応点の位置と数とを制御できるのか、との点は全く知られていなかったが、いずれの反応においても、二つ目の反応が位置選択的に進行することが分かった。

2. ねじれ構造を持つCPPの合成

直交する電子系を融合すると、共役のねじれが生じる。そのような共役分子のトポロジーの変化は、新たな物性発現の可能性から興味深い。CPPは放射状に広がった面内軌道を持つことから、平面状の共役分子と融合することで、Möbiusトポロジーなどの捻じれ分子の合成が期待される。そこで、CPPにアルケン、あるいはオルトフェニレンを1、及び2分子挿入させた5、6の合成を検討した(図2)。

すなわち、CPP合成に用いていた三環性前駆体7とシスアルケンとのカップリングと、それに続く分子内環化反応、芳香族化で5を合成した(図2b)。一方、6はシスジアリールアルケン8を白金錯体により二量化することで合成した。結晶状態において、5、6ともにパラフェニレンの回転は抑制されており、5の平面はMöbiusトポロジーを持つことが分かった。一方、6は2回捻じれ構造を持つことが分かった。さらに、5は平面がねじれているのにも拘らず、面内共役を持つと共に、CPPと同様に環サイズが小さいほどHOMO-LUMOギャップが小さくなる興味深い分子であることを明らかにした。

さらに、ねじれユニットとして、軌道が直交しているビフルオレン骨格を導入した[16]CPP9と、ひとつのベンゼン環が二つのCPPで共有されている9の合成にも成功した(図2c)。8は固体状態や低温の溶液中でパラフェニレンの回転が阻害されており、共役平面が二回反転した構造を持つ。さらに8は軸性不斉を持つキラル分子であり、その光学分割にも成功した。

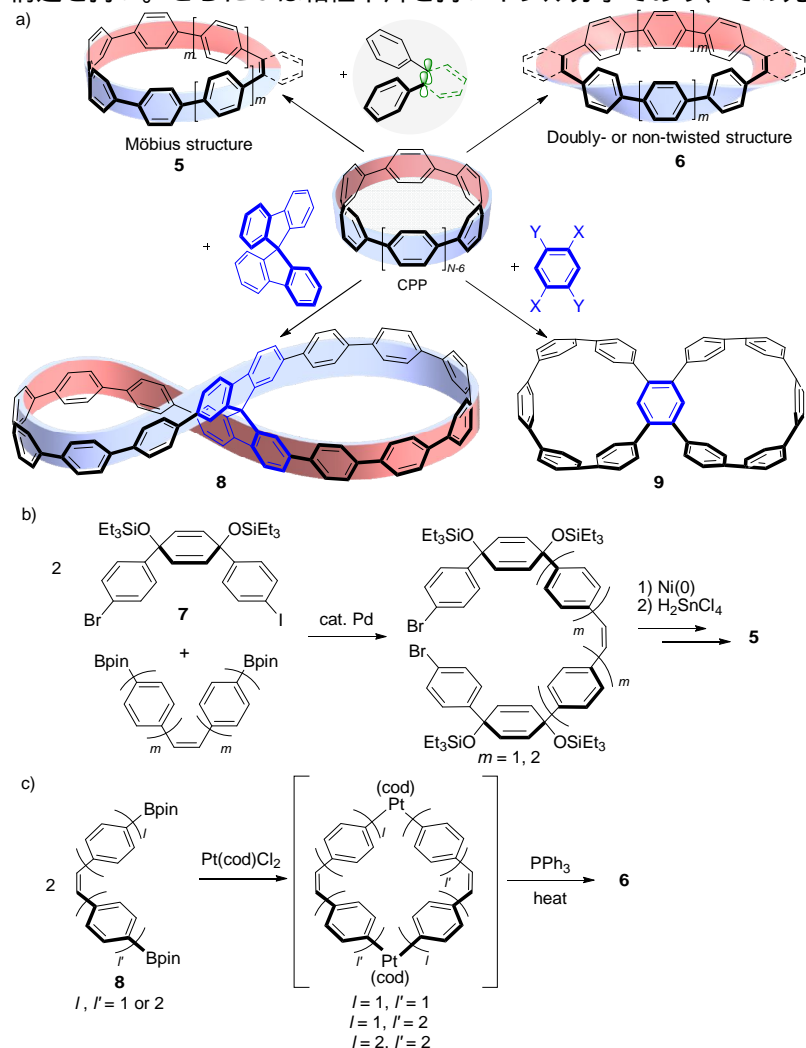


図2. ねじれ構造を持つCPPの合成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujitsuka Mamoru, Lu Chao, Zhuang Bo, Kayahara Eiichi, Yamago Shigeru, Majima Tetsuro	4. 巻 123
2. 論文標題 Size-Dependent Relaxation Processes of Photoexcited [n]Cycloparaphenylenes (n = 5?12): Significant Contribution of Internal Conversion in Smaller Rings	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4737 ~ 4742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b03334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamago Shigeru, Kayahara Eiichi	4. 巻 77
2. 論文標題 Synthesis and Reactions of Carbon Nano hoop	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 1147 ~ 1158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.77.1147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawanishi Tatsuya, Ishida Kosuke, Kayahara Eiichi, Yamago Shigeru	4. 巻 85
2. 論文標題 Selective and Gram-Scale Synthesis of [8]Cycloparaphenylene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2082 ~ 2091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02844	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kayahara Eiichi, Hayashi Toshiki, Takeuchi Katsuhiko, Ozawa Fumiyuki, Ashida Keita, Ogoshi Sensuke, Yamago Shigeru	4. 巻 57
2. 論文標題 Strain-Induced Double Carbon-Carbon Bond Activations of Cycloparaphenylenes by a Platinum Complex: Application to the Synthesis of Cyclic Diketones	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11418 ~ 11421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201806591	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kayahara Eiichi, Cheng Yao, Yamago Shigeru	4. 巻 47
2. 論文標題 Short-step Synthesis of Large Cycloparaphenylenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1108 ~ 1111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hashimoto Sigma, Kayahara Eiichi, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Takeuchi Katsuhiko, Ozawa Fumiyuki, Yamago Shigeru	4. 巻 20
2. 論文標題 Synthesis and Physical Properties of Polyfluorinated Cycloparaphenylenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5973 ~ 5976
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b02715	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masumoto Yui, Toriumi Naoyuki, Muranaka Atsuya, Kayahara Eiichi, Yamago Shigeru, Uchiyama Masanobu	4. 巻 122
2. 論文標題 Near-Infrared Fluorescence from In-Plane-Aromatic Cycloparaphenylene Dications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5162 ~ 5167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b03105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Eiichi Kayahara
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Cycloparaphenylene Radical Cation and Dication
3. 学会等名 2019 Gordon Research Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiichi Kayahara
2. 発表標題 Aromaticity in Cycloparaphenylene Dication
3. 学会等名 First International Conference on Excited State Aromaticity and Antiaromaticity (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiichi Kayahara, Toshiki Hayashi, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Strain-induced Double Carbon-carbon Bond Activations of Cycloparaphenylenes by a Platinum Complex
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野塚洗太, 橋本土雄磨, 茅原栄一, 加藤立久, 山子茂
2. 発表標題 ねじれた構造を持つシクロパラフェニレン誘導体およびその酸化種の合成と同定
3. 学会等名 第36回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sun Liansheng, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of a Doubly Annulated Cycloparaphenylene and Its Dication
3. 学会等名 The 1st Kyoto University - UNIST Joint Symposium on Chemistry and Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松木洋憲, 茅原栄一, 山子茂, 小林健二
2. 発表標題 環状ヘキサ-2,7-(4,5-ジアリール)アントリレンエチニレンの合成と性質
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野塚洸太, 橋本土雄磨, 茅原栄一, 加藤立久, 山子茂
2. 発表標題 ねじれた構造を持つシクロパラフェニレン誘導体およびその酸化種の合成と同定
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺林 智昭, 茅原 栄一, 加藤 立久, 山子 茂
2. 発表標題 メビウストポロジーを持つ環状パラフェニレン誘導体ジカチオンの合成とその面内芳香族性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野塚洸太, 茅原栄一, 加藤立久, 山子茂
2. 発表標題 8の字構造を有するシクロパラフェニレンの酸化種の電子状態
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 孫連盛, 茅原栄一, 加藤立久, 山子茂
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of a Doubly Annulated Cycloparaphenylene and Its Oxidized Species
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 茅原栄一, 林俊輝, 山子茂
2. 発表標題 白金錯体によるシクロパラフェニレンの炭素-炭素結合活性化反応とその応用
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 茅原栄一, 林俊輝, 山子茂
2. 発表標題 白金錯体によるシクロパラフェニレンの炭素-炭素結合活性化反応
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 茅原栄一
2. 発表標題 Highly Efficient Synthesis of Cyclic Curved π -Conjugated Molecules
3. 学会等名 Invited Lecture at University of Munster (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 茅原栄一
2. 発表標題 Highly Efficient Synthesis of Cyclic Curved π -Conjugated Molecules
3. 学会等名 Invited Lecture at Justus-Liebig University (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 茅原栄一
2. 発表標題 Highly Efficient Synthesis of Cyclic Curved π -Conjugated Molecules
3. 学会等名 Invited Lecture at Heidelberg University (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 茅原栄一
2. 発表標題 Highly Efficient Synthesis of Cyclic Curved π -Conjugated Molecules
3. 学会等名 Invited Lecture at Freie University (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 シクロパラフェニレンの反応性を利用した新しい環状曲面 共役分子の合成法の開発
3. 学会等名 第118回化学研究所研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本晃嗣、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 シクロパラフェニレンと 1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジオンの環化付加反応
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 孫連盛、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 Host-guest interaction of redox-responsive [10]cycloparaphenylene derivatives having hydro- and benzoquinone units with fullerenes
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野雅也、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 遷移金属錯体を用いたテトラヒドロキシシクロパラフェニレンの変換反応
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松尾俊太郎、茅原栄一、山子茂
2. 発表標題 遷移金属錯体による炭素-炭素結合活性化を介したシクロパラフェニレンの環拡大反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------