

平成 21 年 3 月 10 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550035

研究課題名（和文） 新規円筒形パイ共役マクロサイクル類の創出と特性研究

研究課題名（英文） Generation and Characterization of Novel Pai-Conjugated Macrocycles Having a Cylindrical Surface

研究代表者 大北 雅一（OHKITA MASAKAZU）
名古屋工業大学・工学研究科・准教授
60211786

研究成果の概要：

新しい機能を有機化合物に追求し開発してゆくには、単に既存の化合物の修飾にとどまることなく、新規な構造の化合物を合成して、その構造に固有の諸性質を明らかにしてゆくことが不可欠である。特に、パイ電子共役系は有機化合物の物性・機能性の根幹素材であり、新たな構造要素を組み込んだパイ電子共役系を創出することは、学術的に興味深いだけでなく、高度な機能性を持つ新物質を創造するための先端材料開拓の観点からも重要である。本研究では、構造要素として珍しい円筒形パイ電子共役系を持つマクロサイクル類をターゲット分子として、我々が世界に先駆けて進めてきた独自の方法を用いて新規な円筒形パイ電子共役分子の合成を行い、その特異な構造と性質との相関を検討した。ここで得られた成果は、先例がほとんど無い円筒形パイ電子共役系分子を合成することを可能にする一般性ある方法を提供するものとして価値があるだけでなく、その構造がナノテクノロジーや分子デバイス開発の観点から注目されているカーボンナノチューブと関連していることから、将来展望として当該分野の発展にも寄与することが期待される。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008 度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：円筒形分子、有機パイ電子系、マクロサイクル、Dewar ベンゼン

1. 研究開始当初の背景

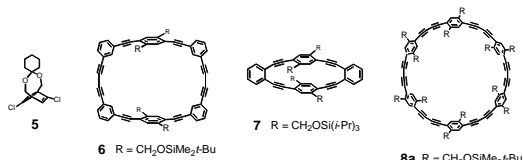
先に我々は、舟形に著しく折れ曲り変形したベンゼン核からなる[4]パラシクロファン 2 や二つのベンゼン核の渡環距離がグラフ

イトの層間距離よりも 1 \AA も短い[1.1]パラシクロファン 4 など極限的な構造を持つシクロファン類を対応する Dewar 型異性体 1 および 3 から発生させることに成功し、その構造

特異性に基づく諸性質を明らかにしてきた。

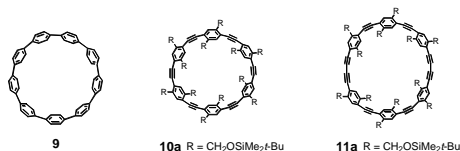


さらに、Dewar ベンゼン構造をパラフェニレンユニットの折れ曲がり合成等価体として活用する方法論の開拓に着想して、1,4-アセチレン架橋 Dewar ベンゼン **5** をビルディングブロックとして開発し、平面ベンゼン誘導体からは構築困難ないくつかのマクロサイクル類 **6-8** の合成に活用してきた。



2. 研究の目的

本研究では、上記の研究過程で獲得した構造と諸性質に関する知見や分子設計指針ならびに独自に開発した合成戦略などを活用して、新規な円筒形パイ共役マクロサイクルを創出することを目的とした。具体的には、(1) パラフェニレンユニットとブタジエンユニットからなる円筒形パイ共役マクロサイクル **8** の特性解明、(2) 最短のカーボンナノチューブとみなせる未知の円筒形π共役系を持つ環状 [9] パラフェニレン **9** の有機化学的全合成、(3) 円筒形パイ共役マクロサイクル類 **10-11** の合成による Dewar ベンゼンビルディングブロックアプローチの汎用性に関する更なる検討を計画した。



幾何学的に歪められた新規な構造に新しい機能を追求する研究は、国の内外で活発に進められている。中でも、炭素クラスター科学への多大な関心から、その部分構造とみなせる曲面構造を有するパイ電子系を持ち、長年、理論および合成化学者たちの関心を集めてきたが、その合成は挑戦的なものであり、ここで計画している円筒形パイ電子共役系の研究例は極めて少ない。それゆえ、本研究課題化合物の合成を行って、その構造と反応性を解析することができれば、当該研究分野に寄与するところ少なくないと考えた。

3. 研究の方法

(1) 円筒形π共役マクロサイクル **8** の特性解明：先に我々は、Dewar ベンゼン **5** をビル

ディングブロックとして活用する独自のアプローチによって円筒形π共役系を持つ新奇なマクロサイクル **8a** の合成を達成したが、量と溶解度の問題から、その特性の解明には至らなかった。ここでは、種々の置換基 R を持つ誘導体 **8a-d** を用いて、この系の特性を解明することを目指した。

(2) 環状 [9] パラフェニレン **9** の合成と特性研究：ビス (Dewar ベンゼン) **3** の光異性化による [1.1] パラシクロファン **4** の生成は、オリゴ (Dewar ベンゼン) 型前駆体が平面ベンゼン誘導体からは構築困難な歪んだパイ電子系環状構造の構築に対して高い潜在能力を持つことを示唆している。本研究では、トリス (Dewar ベンゼン) 型化合物 **12** を前駆体とした、環状 [9] パラフェニレン **9** の合成を立案した。円筒形π共役マクロサイクル **9** はカーボンナノチューブの輪切り状フラグメントとみなせる未知構造を持ち、その有機合成化学手法による全合成は極めて意義深い。理論計算 (PM3) に基づく構造とエネルギーの見積りによれば、**12** から **9** への変換は大きな発熱過程となり、段階的過程を仮定してもこの変換が円滑に進行すると考えて矛盾がない。また、**9** におけるベンゼン環の折れ曲がり角度は約 10° と見積もられ、室温で安定に存在する [6] パラシクロファン (ベンゼン環の折れ曲がり角度 22°) との比較からも、**9** が室温で十分な安定性を持つことが示唆された。

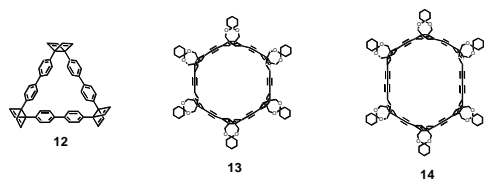
(3) 新規円筒形π共役マクロサイクル **10a** および **11a** の創出：マクロサイクル **8a** の合成に利用した Dewar ベンゼン **5** をビルディングブロックとするアプローチは、他の関連する円筒形π共役マクロサイクルの合成にも有用と考えられる。そこで、この方法論の有用性と適用限界を明らかにする目的で、マクロサイクル **10a** および **11a** の合成を試みた。

4. 研究成果

(1) 円筒形π共役マクロサイクル **8** の特性研究：Dewar ベンゼンビルディングブロック **5** をアセチレンジカルボン酸ジメチルと 1,2-ジクロロエチレンから 4 段階で調製し、TMS アセチレンと TIPS アセチレンとの連続的な菌頭カップリングによって非対称に官能基化したモノマーとした。TMS 基を選択的に脱保護した後に酸化のカップリングを行いダイマーに誘導した。TIPS 基を脱保護した後にシリンジポンプを用いた擬似高希釈条件下で酸化のカップリングを行って環状 6 量体を得た。その脱保護で得られるポリオールを鍵中間体として、新たな誘導体 **8c-d** の合成を検討した。誘導体 **8a** ($R = \text{CH}_2\text{OSiMe}_2t\text{-Bu}$)

の吸収スペクトルには、パラフェニレン部分の回転異性体の分布変化に基づくと推測される独特な温度依存性が観察された。この独特な挙動に合理的解釈を与えることを目的として、可溶性の置換基を導入した誘導体 **8c** ($R = \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$) および誘導体 **8d** ($R = \text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) の活用を計画したが、合成には至らなかった。一方、ポリオール体の光異性化を検討したところ、芳香化生成物 **8b** が綿状の難溶性組織体を与えることを明らかにした。この観察結果から、マクロサイクル **8b** が水素結合を介してチューブ構造へ自己組織化している可能性が高いと考えられたが、透過型電子顕微鏡を用いた組織体の観察には至らなかった。なお、環状6量体の合成段階で、微量ながら環状8量体も副生していることを確認した。また、モノマーのジアセチレン体の直接的マクロ環化で、環状5量体と環状7量体が副生していることがGPC分析によって示唆されたが、極微量(1%以下)であったため、それらを単離確認するには至らなかった。

(2) 環状[9]パラフェニレン **9** の合成と特性研究：トリス(Dewar ベンゼン) 型化合物 **12** を前駆体とした、環状 [9] パラフェニレン **9** の合成研究を行った。Billups らは、1,4-TMS 置換-1,3-ブタジエンを Dewar ベンゼンへ誘導する3段階の変換反応を報告している[W. E. Billups and M. M. Haley, *Angew. Chem.*, **101**, 1735 (1989)]。また Tilley らは、ジルコナセンを用いた 4,4'-ビス[(トリメチルシリル)エチニル]ビフェニルの環状3量化反応を報告している[S. S. H. Mao and D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7031 (1995)]。これらの反応の組み合わせは、トリス(Dewar ベンゼン) 型前駆体 **12** の有力な合成経路と考えられた。そこで、その可能性について検討した。しかしながら、マクロサイクルの 1,4-TMS 置換-1,3-ブタジエン部分へのクロロカルベンの付加は、おそらく立体障害のため、モノ付加体を与えるにとどまり、望むビス付加体を得ることはできなかった。そこで、脱シリル化によって無置換体に誘導したが、有機溶媒への溶解度が低いために続く変換反応を実現することはできず、この合成経路での検討を打ち切った。



(3) 新規円筒形π共役マクロサイクル **10a** および **11a** の創出：Dewar ベンゼン **5** を用いた

菌頭カップリングによって大環状構造 **13** を構築し、置換基を有する環状[6]パラフェニレンエチニレン **10a** の合成を行った。また、菌頭カップリングと酸化的ホモカップリングを組み合わせてエチン部分とブタジイン部分を併せ持つ大環状構造 **14** を調製して、楕円構造を持つハイブリッド型マクロサイクル **11a** の合成も確認し、Dewar ベンゼン **5** をビルディングブロックとした本アプローチの合成的有効性を確認した。得られたマクロサイクル **10a** および **11a** の諸性質の解明と機能開発は今後の検討課題である。

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 1 件)

Joe Otsuki, Yuki Arai, Makoto Amano, Hirokazu Sawai, Masakazu Ohkita, Tomohiro Hayashi, and Masahiko Hara, “Super-periodic Assembly of 2,6-Diethynyl-pyridine through Weak Hydrogen Bonds at the 1-Phenyl-octane/HOPG Interface”, *Langmuir*, **24**, 5650-5653 (2008). 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① 下秋 敬嗣、大北 雅一、「ピリジン-オキサジアゾール交互オリゴマーの合成と特性研究」、ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2007年5月、大阪市立大学、大阪
- ② Masakazu Ohkita, “Dewar Benzene Approach to Highly Strained Paracyclophanes and Macrocycles”, Seminar at Institute for Nanotechnology, October 2007, Karlsruhe, Germany
- ③ Masakazu Ohkita and Takatsugu Shimoaki, “Synthesis and Characterization of Alternating Pyridine-Oxadiazole Strands: New Structural motif for Helicity Induction”, July 2007, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Awaji Island, Japan
- ④ Masakazu Ohkita, “Synthesis and Characterization of Alternating Pyridine-Oxadiazole Strands: New Structural motif for Helicity Induction”, Aquitaine Conferences on

Polymers 2007, October 2007, Arcachon, France

- ⑤ 大北 雅一、「螺旋自己組織化能を有するパイ電子系オリゴマーの設計と合成」、第37回構造有機化学討論会、2007年10月、北海道大学、札幌市
- ⑥ 下秋 敬嗣、大北 雅一、「 dendroliamer 構造を組み込んだトリスクロメタル化イリジウム(III)錯体の合成と特性研究」、第37回構造有機化学討論会、2007年10月、北海道大学、札幌市
- ⑦ Masakazu Ohkita, “Synthesis and Characterization of Alternating Pyridine-Oxadiazole Strands: New Structural motif for Helicity Induction”, International Symposium on Sustainable Energy & Materials 2007, October 2007, Okinawa, Japan
- ⑧ 大北雅一、「アセチレン結合を組み込んだ新規な有機パイ電子系の創出と特性研究」、第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007年11月、三重大学、津市
- ⑨ 下秋 敬嗣、大北 雅一、「 dendroliamer 構造を組み込んだイリジウム燐光材料の合成と特性研究」、第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007年11月、三重大学、津市
- ⑩ 大北 雅一、「パイ電子系超構造の設計と創出：プログラムされた自己組織化と階層化」未来化学創造センターセミナー、2008年12月、九州大学、福岡
- ⑪ 堀 晃輔、大北 雅一、「ジフェニルアセチレンコアを持つダンベル型カルバゾール dendroliamer の合成と性質」、日本化学会第89春季年会、2009年3月、日本大学、船橋市
- ⑫ 高見 和志、大北 雅一、「周辺部に長鎖アルキル基を有する交互ピリジン-ピリミジンストランドの合成と螺旋自己組織化」、日本化学会第89春季年会、2009年3月、日本大学、船橋市
- ⑬ 大北 雅一、Jean-Marie Lehn、「長鎖アルキル基で修飾された[2 x 2]グリッド型多核金属錯体の自己集合」、日本化学会第89春季年会、2009年3月、日本大学、船橋市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大北 雅一 (OHKITA MASAKAZU)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60211786

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし