

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550097

研究課題名（和文）非平面性芳香環含有ナノリングの自在合成と機能化

研究課題名（英文）Synthesis of Carbon Nanorings Bearing Non-planar Aromatics and Their Functionalization

研究代表者

三木 康嗣 (MIKI KOJI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：60422979

研究成果の概要（和文）：本研究では、一般的に合成困難な歪んだパイ共役大環状分子、特にベンゼン環とアセチレンのみで環構造が構成される分子の高効率な合成法を開発した。本手法を用いることで、置換様式の異なるベンゼン環を含む環状分子や環構造を二つ持つ双環状分子を構築した。これらの分子は内部の空孔にフラーレンを効率良く包接することを見出した。また環上に電子豊富な置換基を導入することで、より安定な包接体が形成されることも見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, the efficient synthetic method to prepare  $\pi$ -conjugated strained macrocyclic compounds having phenyleneacetylene moieties on their backbones, which are difficult to be synthesized by coupling reactions, has been developed. Macrocyclic compounds bearing o- and m-phenylene moieties as well as twin carbon nanorings were successfully synthesized. These macrocycles including twin carbon nanorings form complexes with fullerenes efficiently. Macrocycles having electron-donating groups on their ring structures can form much more stable complexes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
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：複合化学・合成化学

キーワード：選択的合成・反応、大環状分子、包接

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブやフラーレンなど機能性材料として注目されるナノメートル単位の巨大パイ共役系分子の物性やその機能化は、材料設計や機能発現予測の観点から重要な課題である。また、それらの構造の一部分であるボウル状、ベルト状の大環状化合物（カーボンナノリング：CNR）を効率良く構築することができれば、様々な類縁体の合

成からその物性予測までが可能となり、次世代に繋がる材料化学の創成となる。特に剛直な大環状分子は構造変化が少ないことから、有機材料やホスト分子として魅力的な化合物である。

カーボンナノチューブのリング状構造に類した剛直なナノリングとして環状フェニレンアセチレン[6]CPPAが知られている（Figure 1）。[6]CPPAは、カーボンナノチュー

ブと同様に歪んだ非平面性芳香環が存在するにもかかわらず、これら芳香環を含むパイ共役系の拡張が確認され、またフラレン類の包接能を有する興味深い分子である(合成報告は一例のみ: Kawase, T.; Oda, M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2664)。これらの背景を踏まえ研究代表者は、湾曲した *p*-ジエチルベンゼンを含むナノリングの高効率な合成法の確立とその機能化を目的とし、研究を推進している。ごく最近研究代表者は、3,6-二置換シクロヘキサジエンの還元的芳香環形成反応が、非平面性芳香環を含むナノリングの合成に適していることを見出した。還元的芳香環形成反応は、比較的温和な条件下で進行することから、Oda, Kawaseらの強塩基を用いる変換反応に比べ、用いることのできる官能基が飛躍的に増え、ナノリングの機能化に適していると言える。

この還元的芳香環形成反応を利用する大環状分子構築法を基に、本研究課題では[6]CPPA 類縁体や双環状分子の合成を目指した。また、これらの分子がフラレンを包接する機能について詳細を検討した。

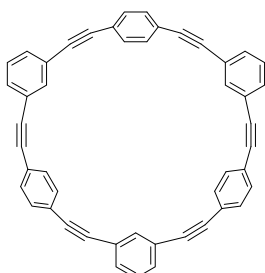


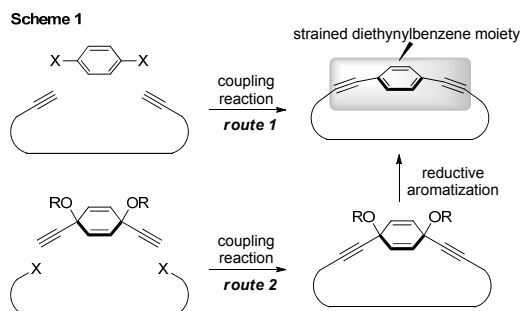
Figure 1. [6]CPPA.

## 2. 研究の目的

一般的にカップリング反応を用いる湾曲したパイ共役骨格を持つ大環状分子の合成は、骨格を持つはずみゆえに困難である (Scheme 1, route 1)。一方スズ試薬による 1,4-シクロヘキサジエンの還元的芳香環形成反応は、穏和な条件下で反応が進行し、パラ二置換ベンゼン骨格の構築に適している (Scheme 1, route 2)。また、1,4-シクロヘキサジエンは非平面性分子である。特に 3 位と 6 位の置換基は 90~120 度程度の角度をなしており、これを連結させることで大環状分子を容易に構築することが可能である。これらを背景に、申請者は、1,4-シクロヘキサジエン類を用いる大環状分子の構築とスズ試薬を用いる還元的芳香環形成反応が、歪みを持つ高発光性ピリジン含有大環状分子の構築に有効であることを見出した。

本研究では、この手法を改良し、フラレン類の包接挙動を有する[6]CPPA 類縁体を合成することを目的とする。また、パイ共役系で連結されたカーボンナノリング類がフラ

レンを複数包接するための条件を明らかにするため、双環状分子の合成とその包接挙動を検討する。



## 3. 研究の方法

### (1) [6]CPPA 類の合成と物性

本項は、① [6]CPPA 前駆体の合成法の開発、② スズ試薬を用いる[6]CPPA 類の合成とフラレン包接挙動評価、③ [6]CPPA 類のフラレン包接体の物性評価、の三つの項目からなる。

#### ① [6]CPPA 前駆体の合成法の開発

[6]CPPA 前駆体分子として、9,10-ジエチル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロアントラセンと *p*-ジヨードベンゼンのカップリング反応から合成可能な大環状分子 **1** を設計した (Scheme 2)。 **1** は期待通り、パラジウム及び銅触媒を用いるカップリング反応により合成可能であった。また、電子供与性基であるブ

Scheme 2. Synthesis of CNR precursors **1**.

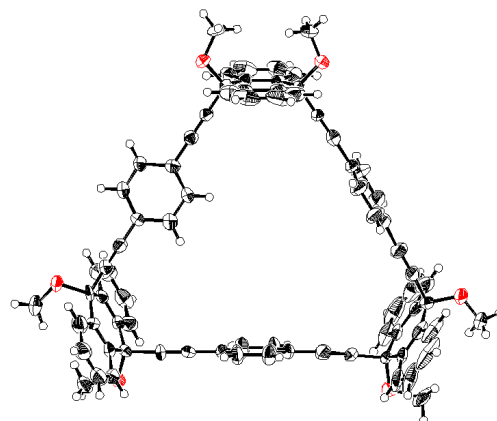
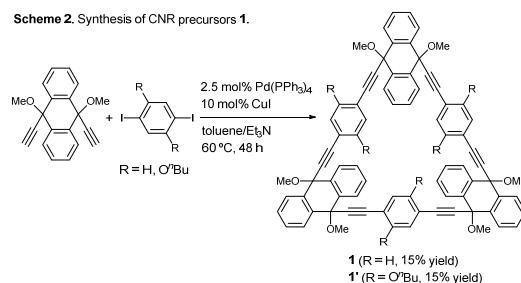


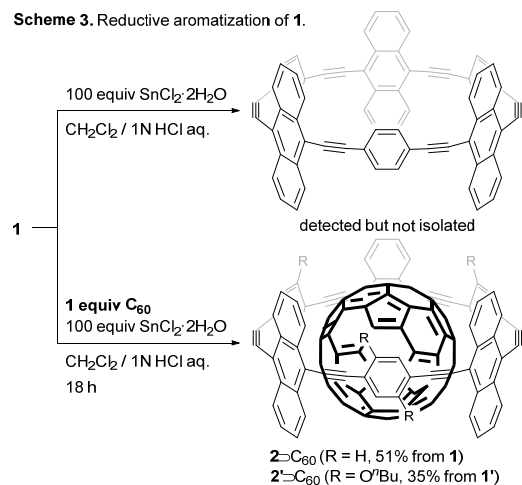
Figure 2. ORTEP drawing of **1**. Solvent molecules were omitted to clarify the structure.

トキシ基を持つジオードベンゼンを用い反応を行うことで、対応する大環状分子 **1**' も得られた。なお、大環状分子 **1** の構造は X 線結晶構造解析からも支持された (Figure 2)。

## ② スズ試薬を用いる [6]CPPA 類の合成とフラレーン包接挙動評価

得られた [6]CPPA 前駆体分子に対し、スズ試薬を作用させたところ、対応する [6]CPPA の生成がマススペクトルから観測されたが、反応が進行するにつれ、徐々に分解していることが明らかとなった (Scheme 3)。反応系に含まれる HCl が歪んだアルキン部位と反応したためであると推測される。そこで次に、[6]CPPA が生成すると同時に [6]CPPA がフラレーンを包接することができれば、安定な包接体の形成につながると考えた。[6]CPPA 前駆体 **1** に対し、等量のフラレーン存在下、スズ試薬を作用させたところ、対応する [6]CPPA のフラレーン包接体  $2\supset C_{60}$  が収率 51% で得られた。同様の反応は前駆体分子 **1**' を用いても進行し、同様の包接体  $2'\supset C_{60}$  が収率 35% で得られた。

Scheme 3. Reductive aromatization of **1**.



## ③ [6]CPPA 類のフラレーン包接体の物性評価

フラレーン包接体  $2\supset C_{60}$  の温度可変 NMR を測定したところ、低温においてもシグナルの変化は観測されなかった (Figure 3)。このことは、フラレーンの包接における平衡が、包接体形成側に片寄っていることを示す。<sup>1</sup>H NMR 測定時のサンプル濃度 ( $8.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) と装置の測定限界 ( $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を勘案すると、会合定数 ( $K_a$ ) は  $5 \times 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  以上であると見積もられる。興味深いことに、 $2\supset C_{60}$  は FAB マススペクトルにおいても観測可能であり、包接体のピークとともに [6]CPPA 類縁体 **2** のピークも観測された (Figure 4)。フラレーン包接体  $2'\supset C_{60}$  の温度可変 NMR を測定したところ、フラレーン包

接体  $2\supset C_{60}$  と同様に低温においてもシグナルの変化は観測されなかった。また、同様に FAB マススペクトルにおいて、包接体のピークとともに [6]CPPA 類縁体 **2**' のピークも観測された。これらの包接体の電気化学特性も調査したが、この結果については後述する。

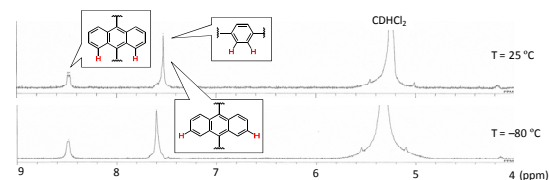


Figure 3. Variable temperature <sup>1</sup>H NMR spectra (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) of  $2\supset C_{60}$ .

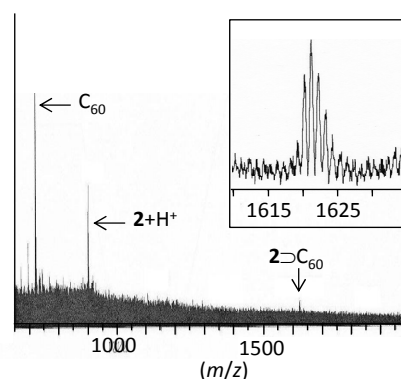


Figure 4. FAB mass spectra of  $2\supset C_{60}$ . Matrix: *m*-nitrobenzyl alcohol (NBA).

## (2) 双環状分子の合成と物性

本項は、① 双環状分子前駆体の合成法の開発、② スズ試薬を用いる双環状分子の合成とフラレーン包接挙動評価、③ 双環状分子のフラレーン包接体の物性評価、の三つの項目からなる。

### ① 双環状分子前駆体の合成法の開発

二つの CNR がパイ共役系により連結され、また二分子のフラレーンを包接可能な双環状分子前駆体として化合物 **3** を設計した (Figure 5)。まず、ベンゼン環の 1,2,4,5-位にジ

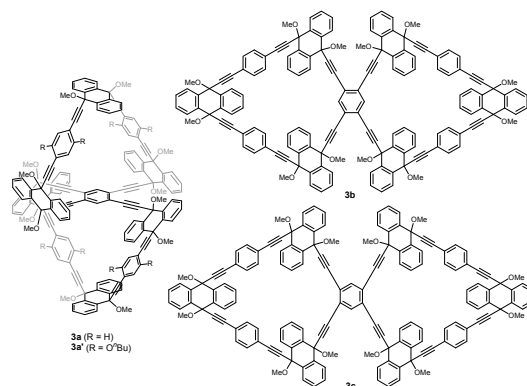
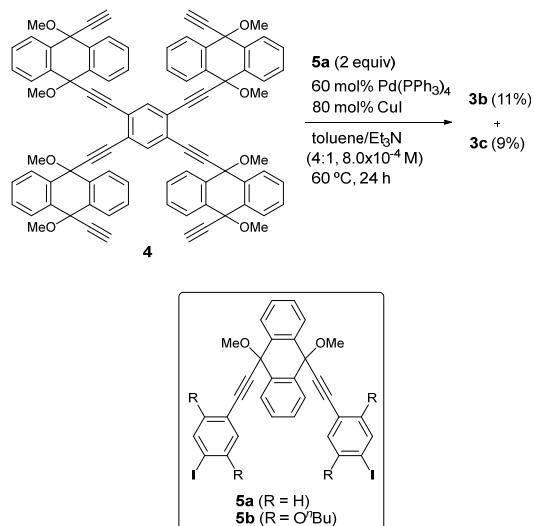


Figure 5. Twin CNRs precursors **3**.

Scheme 4. Synthesis of twin CNR precursors **3b** and **3c**.



Scheme 5. Synthesis of twin CNR precursors **3a** and **3a'**.

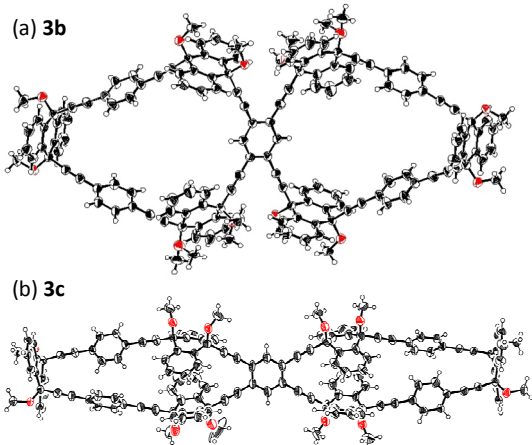
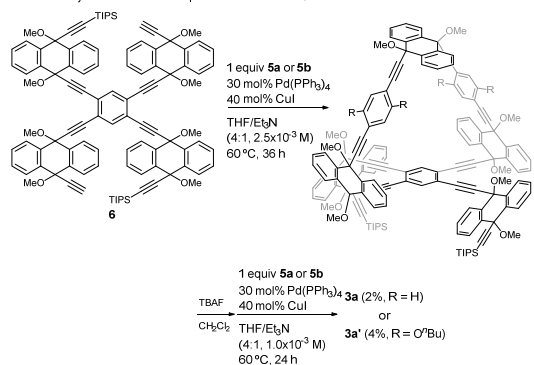


Figure 6. ORTEP drawing of (a) **3b** and (b) **3c**. Solvent molecules were omitted to clarify the structure.

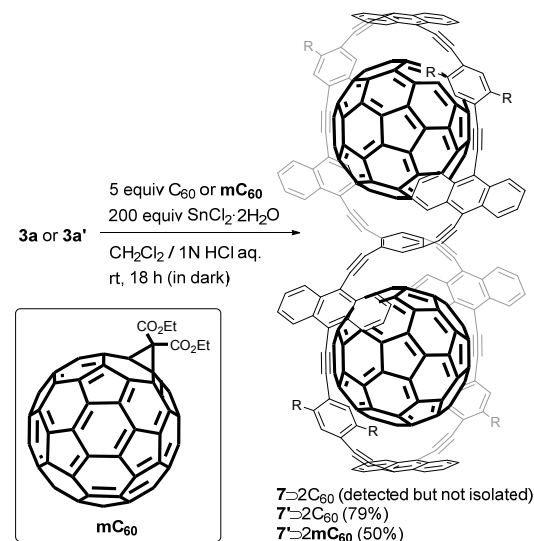
エチルジヒドロアントラセンを有する化合物 **4** を合成し、ここにジヨード化合物 **5a** をカップリング反応により導入したところ、双環状分子前駆体 **3b** および **3c** がおのおの収率 11% および 9% で得られた (Scheme 4)。中心のベンゼン環での結合様式の異なる双環状分子前駆体 **3a** および **3a'** については、トリ

イソプロピルシリル (TIPS) 基を有する化合物 **6** に対し、位置選択的なカップリング反応を行い段階的に合成した (Scheme 5)。なお、大環状分子 **3b** および **3c** の構造は X 線結晶構造解析からも支持された (Figure 6)。

② スズ試薬を用いる双環状分子の合成とフラレン包接挙動評価

双環状分子前駆体 **3** に対し、スズ試薬を作用させ、フラレンを包接可能な双環状分子の合成を検討した。**3c** に対し、スズ試薬を作用させたところ、反応は進行するものの、対応する双環状分子およびそのフラレン包接体の形成は確認されなかった。**3b** に対し同様にフラレン存在下スズ試薬を作用させたところ、反応後の粗生成物中に双環状分子およびフラレン一分子と双環状分子の会合体のピークが MALDI-TOF マススペクトルにおいて観測されたが、対応する双環状分子とフラレン二分子との包接体は観測されず、また観測された化合物の単離にも成功しなかった。CNR 内にメタ置換ベンゼンが含まれていることから、包接体の安定性が低いという、フラレンを含まない CNR 部位が反応系中で分解してしまったためであると推測される。一方、**3a** の還元反応からは対応するフラレン二分子包接体 **7=2C<sub>60</sub>** のピークが MALDI-TOF マススペクトルにおいて観測された (Scheme 6 および Figure 7)。しかしながら

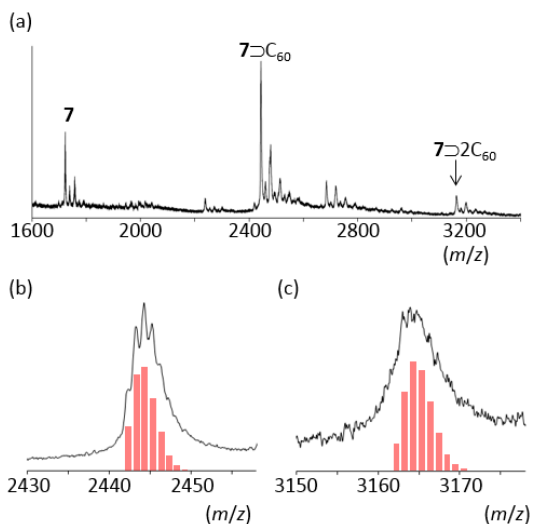
Scheme 6. Synthesis of twin CNRs-fullerene complexes.



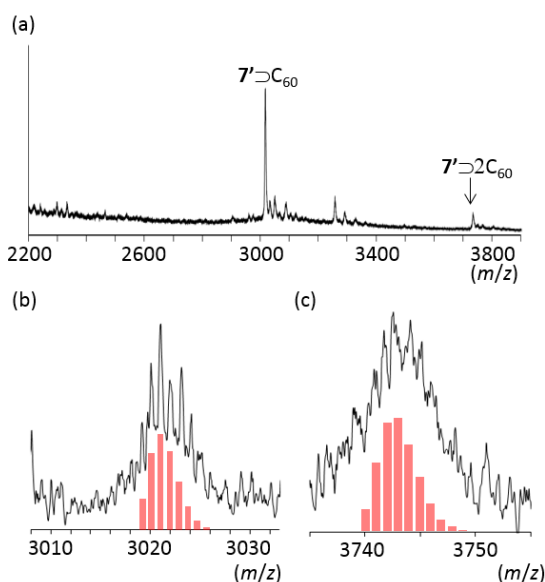
この場合も単離することができなかった。**7=2C<sub>60</sub>** では一つの CNR 部位にフラレンが包接されたとき、フラレンの電子受容性のため、もう一方の CNR 部位の電子密度が低下し、二分子目のフラレンの包接が困難になると推測される。そこで、電子豊富な置換基を有する前駆体分子 **3a'** の反応を検討したところ、期待通り安定なフラレン二分子包



接体  $7 \rightarrow 2C_{60}$  が収率 79% で得られた。この場合も  $7 \rightarrow 2C_{60}$  と同様に MALDI-TOF マスペクトルにおいて包接体のピークが確認された (Figure 8)。同様の反応はメタノフラーレン誘導体  $mC_{60}$  を用いた場合も進行し、 $7' \rightarrow 2mC_{60}$  が収率 50% で得られた。



**Figure 7.** MALDI-TOF mass spectra (matrix: 1,8-dihydroxy-9(10H)-anthracene (dithranol, DIT) or 1,8-dichloroanthraquinone (DCAQ)) measured just after the reductive aromatization of **7** with  $C_{60}$ . (a) Negative-ion linear mode. Enlarged views of molecular ion peaks of (b) 1:1 complex  $7 \rightarrow C_{60}$  and (c) 1:2 complex  $7 \rightarrow 2C_{60}$  measured by a linear positive mode. Pale red bars indicate theoretical distribution of molecular ion peaks.

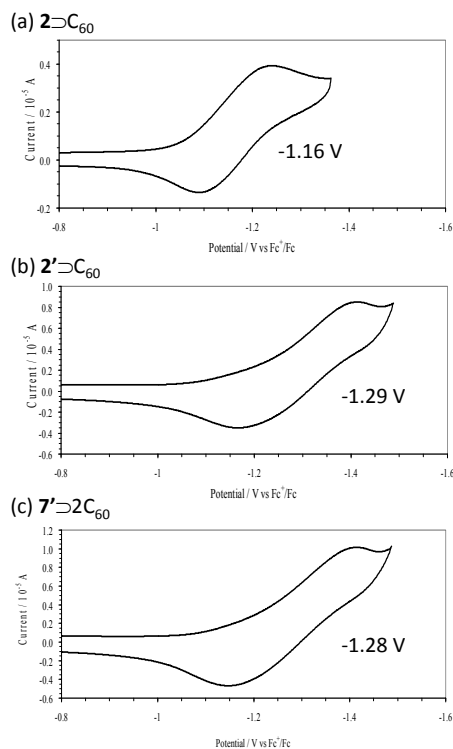


**Figure 8.** MALDI-TOF mass spectra of  $7' \rightarrow 2C_{60}$ . (a) Negative-ion linear mode (matrix: DCAQ). Enlarged view of molecular ion peaks of (b) 1:1 complex  $7' \rightarrow C_{60}$  and (c) 1:2 complex  $7' \rightarrow 2C_{60}$  (positive-ion linear mode). Pale red bars indicate theoretical distribution of molecular ion peaks.

### ③ 双環状分子のフラーレン包接体の物性評価

単離に成功したフラーレン包接体  $7 \rightarrow 2C_{60}$  および  $7 \rightarrow 2mC_{60}$  の温度可変 NMR を測定したところ、低温においてもシグナルの変化は観測されなかった。このことから **7'** はフラーレン、 $mC_{60}$  いずれとも安定な包接体を形成すると推測される。

次にフラーレン包接体の電気化学特性を調査することで、フラーレンの包接能を評価した。まず、フラーレン-分子包接体  $2 \rightarrow C_{60}$  および  $2' \rightarrow C_{60}$  の第一還元電位をサイクリックボルタンメトリーで測定したところ、おのおの -1.16 V および -1.29 V (vs./  $Fc^+/Fc$ ) であった (Figure 9)。なお、フラーレン自身の第一還元電位は -1.10 V であった。このように、電子供与性基の導入によりフラーレンがより還元されにくくなった。このことは電子供与性基の導入がフラーレンをより強く包接することにつながっていることを示す。双環状分子のフラーレン包接体  $7' \rightarrow 2C_{60}$  の第一還元電位は -1.28 V であり、 $2' \rightarrow C_{60}$  と同程度の電位であった。このことは電子豊富な双環状分子においてもフラーレンは強く包接されていることを示す。なお、サイクリックボルタンメトリー測定条件下、 $7' \rightarrow 2C_{60}$  は一電子還元-酸化が可逆であることから、 $7' \rightarrow 2C_{60}$  の一電子還元体が不安定な化学種ではないことが示唆される。



**Figure 9.** Cyclic voltammogram of (a)  $2 \rightarrow C_{60}$  (1.9 mM), (b)  $2' \rightarrow C_{60}$  (1.8 mM), and (c)  $7' \rightarrow 2C_{60}$  (1.3 mM) in *o*-dichlorobenzene. Scan rate = 50 mV/s.

#### 4. 研究成果

本研究では、9,10-ジエチニル-9,10-ジヒドロアントラセン類を用いるカップリング反応と続くスズ試薬を用いる還元的芳香環形成反応によって[6]CPPA 類縁体を効率良く合成できることを見出した。また本手法を用いることで、[6]CPPA 類縁体のフラーレン包接体を一挙に構築できることも示した。また[6]CPPA 類縁体がベンゼン環を介して連結した双環状分子の創製とそのフラーレン包接体の合成にも成功した。これらフラーレン包接体の合成研究を通じて、[6]CPPA 類縁体だけでなく双環状分子においても安定なフラーレン包接体を形成させるためには、電子供与性基の導入が重要であることを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① “Electron-rich carbon nanorings as macrocyclic hosts for fullerenes”, Miki, K.; Matsushita, T.; Inoue, Y.; Senda, Y.; Kowada, T.; Ohe, K. *Chem. Commun.* **2013**, in press (back cover paper). DOI:10.1039/C3CC42561D.

[学会発表] (計 6 件)

- ① “Synthesis of Strained Cyclynes via Reductive Aromatization and Their Complexation with Fullerenes”, Miki, K.; Inoue, Y.; Fujita, M.; Kowada, T.; Ohe, K. Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry and The 6th Symposium on Host-Guest Chemistry, 大阪国際交流センター (大阪), 口頭発表 B-1, 2010 年 6 月 11 日.
- ② “還元的芳香環形成反応によるパイ共役大環状分子の合成と C<sub>60</sub> 包接機能”, 三木康嗣、井上友喜、藤田充康、小和田俊行、大江浩一, 第 21 回基礎有機化学討論会, 名古屋大学 (名古屋), B-30, 口頭発表, 2010 年 9 月 11 日.
- ③ “段階的クロスカップリングを用いるフェニレンジエチニレン含有環状化合物の合成と歪みを持つパイ共役分子への変換”, 松下剛、三木康嗣、大江浩一, 第 22 回基礎有機化学討論会, 筑波大学 (茨城), 1P120, ポスター発表, 2011 年 9 月 21 日.
- ④ “段階的クロスカップリングを用いる環状化合物の合成とフラーレン含有眼鏡状分子への変換”, 松下剛、三木康嗣、大江浩一, 第 92 日本化学会春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川), 4M1-37, 口頭発表, 2012 年 3 月 28 日.
- ⑤ “還元的芳香環化を経るフェニレンジエチニレン含有双環状化合物の合成とフラー

レンの包接”, 松下剛、三木康嗣、大江浩一, 第 23 回基礎有機化学討論会, 京都テルサ (京都), 2P118, ポスター発表, 2012 年 9 月 20 日.

- ⑥ “Synthesis of Twin Carbon Nanorings and Their Inclusion of Fullerenes”, Matsushita, T.; Miki, K.; Ohe, K. The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), リーガロイヤル京都 (京都), PC-080, ポスター発表, 2012 年 11 月 15 日.

[その他]

ホームページ等

<http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh31/home/index-j.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

三木 康嗣 (MIKI KOJI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号 : 60422979