

氏名	茅原 栄一
所属機関	京都大学化学研究所
研究題目	シクロパラフェニレンの直接的官能基化に基づく新しい環状 $\pi$ 共役分子の合成

### 1. 研究の目的

フラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) のような環状曲面構造を有する  $\pi$  共役系分子は、その発見から、有機エレクトロニクス材料における基盤物質群として多くの注目を集めている。しかし、その合成は物理的手法により混合物として得られるため、利用できる母骨格と電子状態の多様性が限られることから、分子設計による物性の微細な制御にはおのずから限界があった。

一方で、2008 年以降、アームチェア型 CNT の環状構成単位でもある、シクロパラフェニレン (CPP) のボトムアップ化学合成法が報告され、CPP をはじめとした環状曲面分子の新しい化学が加速度的に発展している。その研究と関連し、これら分子の有機材料としての利用や機能開拓を行っていく上では、母骨格へ種々の官能基を導入することが必要不可欠である。実際、これまでに、様々な CPP 誘導体や類縁体の合成が国内外の研究者により数多く報告されている。しかし、その合成は、既存の CPP を踏襲し、導入したい官能基を合成の初期段階まで遡って多段階で導入する、“前修飾法” が用いられていたことから、その合成自由度、効率は必ずしも高いものではなかった。一方で、研究代表者らは、最近、CPP の大量合成法の開発に成功している。そこで、本研究では、環状曲面  $\pi$  共役分子の効率的多様性創出を指向し、入手容易となった CPP の反応性の解明と、その反応性を利用した変換反応“後修飾法”の開発を行った。

### 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

#### CPP の臭素化を鍵とした CPP 誘導体の合成

極めて歪んだ化合物である CPP がどのような反応性を示すのかは興味深い。そこで、まず、CPP の求電子的臭素化反応を例にとり検討を行った。[5]CPP (図 1 の中に示された数字は、CPP に含まれるベンゼン環のユニット数を表している) に対し、1 当量の臭素を、 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 15 分作用させた (図 1)。その結果、芳香族化合物に特徴的な置換反応ではなく付加反応が起こり、[5]CPP の向かい合う 2 つのベンゼン環の 1,4 位が臭

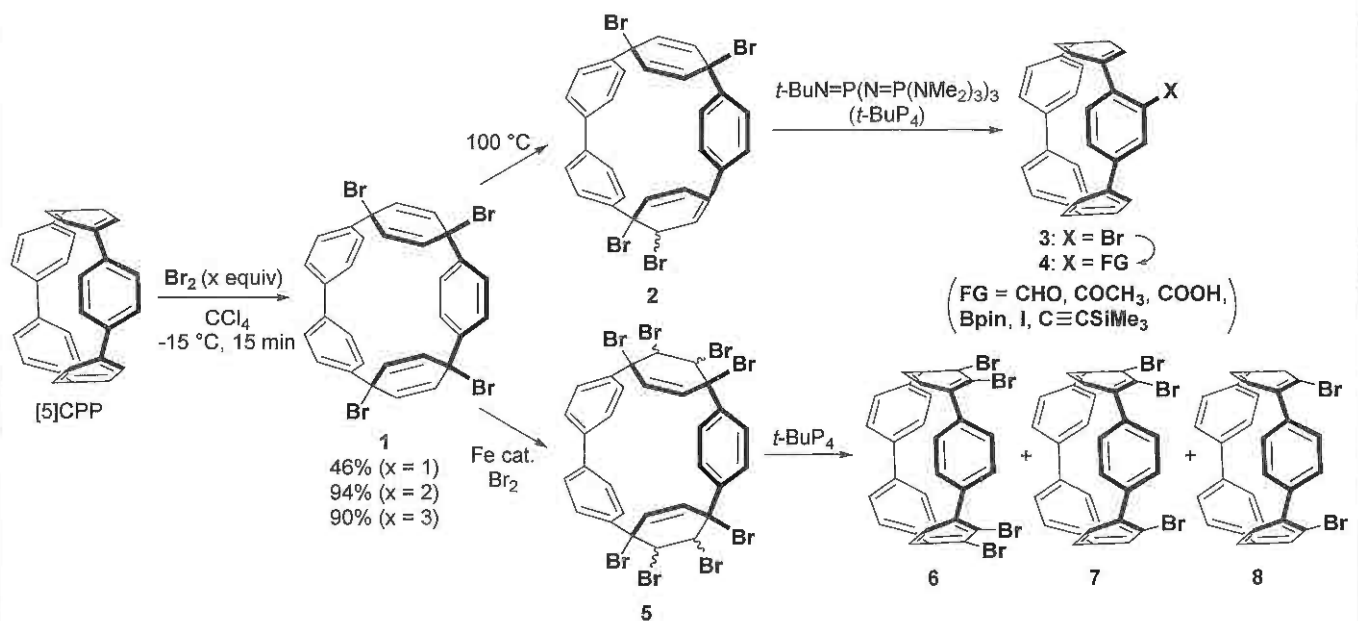


図 1. CPP の臭素化を鍵とした CPP 誘導体の合成

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

素化された付加生成物 **1** が 46% 得られた。さらに、2 当量の臭素を用いると、**1** の収率が 94% に向上した。また、2 当量以上の臭素を用いても **1** が得られ、他の臭化生成物は得られなかった。また、理論計算により反応の進行と位置選択性が生成物の安定性に支配されていることを明らかにした。

次に、**1** の変換反応による CPP 誘導体の合成について検討を行った。例えば、**1** を 100°C で加熱すると、速やかに **2** へ定量的に異性化することが分かった。さらに、**2** に対して、フォスファゼン (*t*-BuP<sub>4</sub>) を作用させると、**2** の脱プロトン化、芳香族化が進行しモノ臭素化[5]CPP **3** が得られることが分かった。**3** の臭素置換基の金属交換反応やパラジウム触媒を用いたカップリング反応により、炭素、ヘテロ元素置換基を持つ様々な単置換 CPP 誘導体を合成することにも成功した。また、**1** に鉄触媒存在下、臭素を作用させると、四臭素付加体 **5** が選択的に得られ、*t*-BuP<sub>4</sub> を作用させることで、多置換臭素化 CPP **6-8** がそれぞれ得られることも明らかにした。これは、後修飾法により、位置選択的に多置換 CPP が得られた初めての例である。今後、さらなる変換反応により、多官能基化 CPP が合成できると考えている。

### CPP の炭素-炭素結合活性化を鍵とした新しい環状分子の合成

CPP の歪んだ炭素-炭素 (C-C) 結合に着目し、遷移金属錯体との反応について検討を行った。まず、[5]CPP を基質として選び、Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**9**) との反応を行った。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 **10a** が 94% の収率で得られた。また、**9** の当量を種々変化させても、**10a** が得られるとともに、白金が一つだけ挿入した単核錯体は全く観測されなかった。なお、**10a** の構造については、同定は、NMR により推定したが、最終的には単結晶 X 線構造解析により、完全に同定を行った。また、[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 **10b** 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。

さらに、環状分子への変換について検討した。**10b** を用いて、一酸化炭素の挿入反応を行った後、PhICl<sub>2</sub> を加え白金の脱離を行ったところ、環状ジケトン **11** が 75% の収率で得られた。

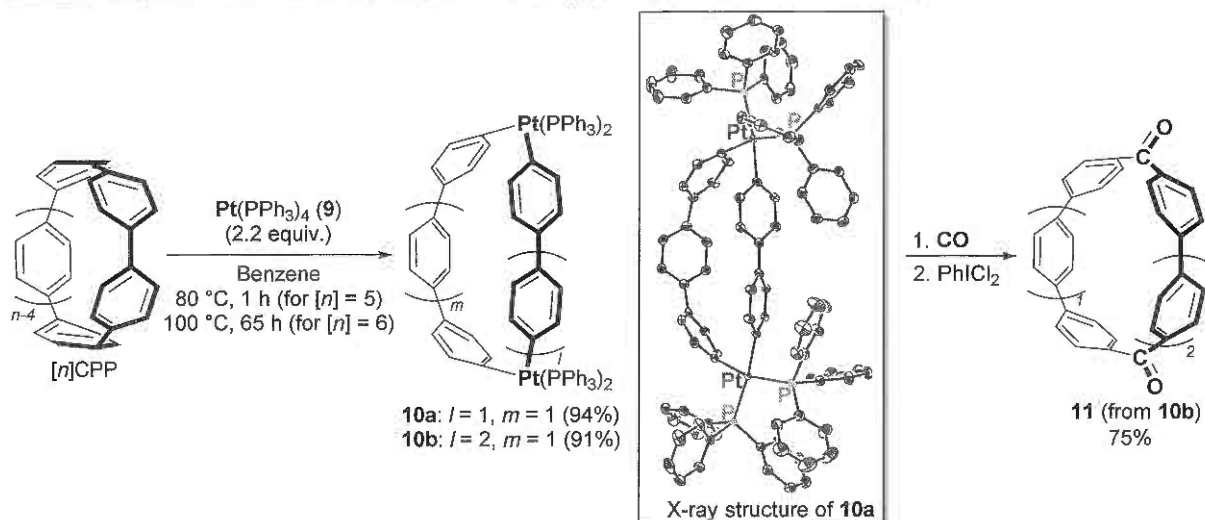


図 2. CPP の炭素-炭素結合活性化を鍵とした新しい環状分子の合成

### 3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、入手容易となった CPP に対する反応設計・反応開発を始点に、CPP の歪んだ  $\pi$  結合や  $\sigma$  結合の反応性を利用することで CPP 誘導体や新しい環状共役分子の合成法の開発に成功した。

一つ目に、CPP の求電子反応に対する反応性を初めて明らかにするとともに、生成物の CPP 誘導体への変換に成功した。理論計算によると、臭素化反応の反応性は、CPP の歪みエネルギーの開放とベンゼン環の脱芳香族化による不安定化の二つの相反する要因により決まっていることが分かった。このことから、小さな CPP に特有の反応である。2 項の研究内容で記述の通り、この変換反応は、環サイズの小さな [5]CPP への適用に限られている。しかし、小さな CPP は大きな CPP よりも狭い HOMO-LUMO ギャップを有するといった興味深い電子物性を持つことから、本反応は、CPP 誘導体の効率的合成のための有用な方法であると考えている。

二つ目に、遷移金属錯体を用いた CPP の炭素-炭素結合活性化に初めて成功した。反応した CPP においては、いずれも二つの炭素-炭素結合が活性化されて、環状二核錯体が得られたことは大変興味深い。さらに、生成する環状錯体の熱力学的安定性が反応性と位置選択性を決めていることを明らかにした。また、得られた環状錯体と不飽和化合物との反応性を検討し、環状分子が得られることを明らかにした。現在、環状錯体に対する種々の不飽和化合物の挿入反応について検討を行っており、それにより、新しい環状  $\pi$  共役分子の合成が可能になると考えている。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

本研究の成果は、機能性有機材料の創生へ重要な鍵となる技術を提供するものである。例えば、有機薄膜太陽電池の有機電子受容体としてフラーレン誘導体が通常用いられているが、その構造と電子状態の多様性は制限されている。一方、環状曲面 $\pi$ 分子は原理的に様々な誘導体の合成が行えると考えられ、物性の制御などにおいても、フラーレン誘導体に比べて有利であると考えられる。今後、本研究の成果を発展させることで環状曲面分子の効率的な多様性創出が期待出来、産業界のニーズとうまく結びつけることで、環状曲面状 $\pi$ 共役分子の産業界での利用を図ることが可能である。結果として、現在の社会生活を格段に飛躍させるナノテクノロジー技術の開発にも影響を与えることが出来、本研究が社会へ与える波及効果は絶大なものである確信している。

##### 4. 2. 学術的価値

材料機能の根幹が有機分子の $\pi$ 電子共役系にあることを鑑みると、機能発現に好適な $\pi$ 共役系分子の創製研究は次世代マテリアルサイエンスの発展の鍵を握っている。特に、近年の環状曲面状 $\pi$ 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。そのような中で、本研究は、CPPの発展的活用の一つの道筋をつけるとともに、環状曲面状 $\pi$ 共役分子の合成研究に新しい潮流をつくる成果である。さらに、新しく合成した環状分子がどのような物性、機能を有するのか?といった物理有機化学的な興味深い問いに対して、多くの体系的な理解を与えるのみならず、これらの分子が物理有機化学の興味を超えて、材料科学の研究対象へと発展することも期待できると考えている。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. "Strain-Induced Double Carbon-Carbon Bond Activations of Cycloparaphenylenes (CPPs) by a Platinum Complex and Its Application for the Synthesis of Cyclic Diketones"  
Kayahara, E.; Hayashi, T.; Yamago, S.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, (DOI: 10.1002/anie.201806591)
2. "Gram-scale Syntheses and Conductivities of [10]Cycloparaphenylene and Its Tetraalkoxy Derivatives"  
Kayahara, E.; Sun, L.; Onishi, H.; Suzuki, K.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18480-18483.
3. "Bromination of Cycloparaphenylenes: Strain-Induced Site-Selective Bis-Addition and its Application for Late-Stage Functionalization"  
Kayahara, E.; Qu, R.; Yamago, S.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10428-10432.