

# 京都大学教育研究振興財団助成事業 成 果 報 告 書

平成30年4月27日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局 化学研究所

職 名 助 教

氏 名 橋 本 士 雄 磨

助成の種類	<b>平成29年度 ・ 研究活動推進助成</b>			
研究課題名	アームチェア型カーボンナノチューブ状分子の創製			
共同研究者	(所属・職名・氏名) なし			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 日本化学会第98春季年会 口頭発表1F3-37			
成果の概要	<b>研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)</b>			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		設備備品費	321,624	
		実験消耗品	227,366	
		出張旅費	83,700	
		書籍購入費	20,952	
		学会費	24,600	
		(使用見込)実験消耗品	151,758	
(使用見込)出張旅費		70,000		
(使用見込)論文投稿費	100,000			
当財団の助成について	<p>(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。)          この度は誠に御世話になりありがとうございました。頂きました助成金は、一年間にわたり有意義に活用させて頂きました。お陰様で実験に必要な機器や器具を円滑に購入でき、研究にも集中することが出来ました。科研費が得られなかった研究者にとっては、非常にありがたい助成と思います。日本の科学研究の未来のためにも、貴財団の今後の益々の御発展をお祈り申し上げます。</p>			

【研究内容】

元来平面的な芳香族分子を、構造的制約を利用してお椀状・環状・螺旋状などにした湾曲芳香族化合物群は、独自の物性や機能を発現する可能性を大いに秘めている。中でも、フラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) などをはじめとする化合物群は、優れた電荷輸送特性や発光特性を有するため、これらの電子・光物性に着目した研究が盛んに行なわれている。特に、近年の有機 EL・トランジスタ・太陽電池などの有機エレクトロニクス

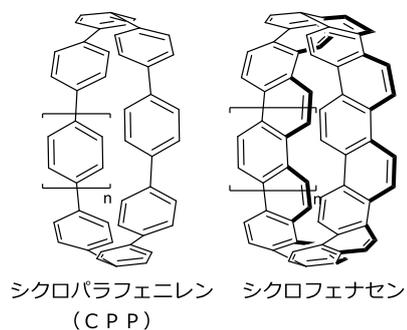


図1 リング状・チューブ状分子

分野の発展に伴い、このような化合物群を活用した材料の開発が注目を集めている。この観点から、これまでに存在しない新奇な物性や機能を持つ化合物の創製研究の重要性は益々高まっている。中でも、複数のベンゼン環が各々パラ位で結合した環状構造のシクロパラフェニレン (CPP, 図1) 類はアームチェア型 CNT の最小構成要素であり、基礎化学のみならず材料科学や超分子化学分野からも関心が寄せられている分子群の一つである。歪んだ環状構造を構築する合成は長らく困難を極めたが、近年の Bertozzi, Jasti や伊丹, そして筆者の所属する研究グループなどによる CPP の化学的合成の達成以降は、大小様々な CPP 類縁体が生み出されている。一方、このような環状分子から一段階拡張したチューブ状分子は、環状よりも剛直なナノチューブの部分構造として、その  $\pi$  軌道の湾曲変形がもたらす物性、反応性に大いに興味を持たれている。

筆者の所属する研究グループでは、4つの CPP 構成ユニットがそれぞれ白金で架橋された四角形構造の白金四核錯体を鍵中間体とし、そこから炭素-炭素結合を作りながら白金を除去することで、各種 CPP を入手容易なスズ化合物から合成することに成功している (図2)。この方法は、穏和な中性条件で反応が進行することから種々の官能基と共存でき、分子設計の自由度が高い点などが大きな特徴である。

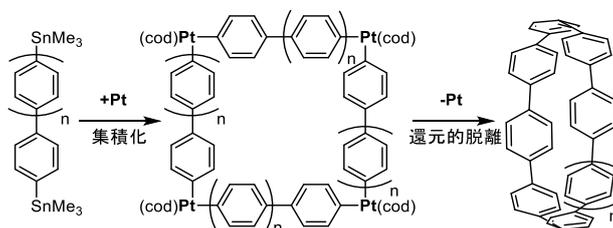


図2 白金多角形環状錯体を経る CPP 合成経路

本研究ではこの合成法を基軸とし、芳香環を修飾した CPP の合成後、環形成反応を行なうことで、チューブ状構造を有する芳香族化合物の初めての化学的合成を試みる。この金属錯体を経る合成経路は、他の CPP 構築法と比べて穏和な条件下で行なうことができ、官能基共存性も高いことから、置換 CPP の合成に最も適していると考えられる。そこで第一として、所属研究グループで培われた合成手法を駆使してあらかじめ置換基を導入した CPP

類を合成すること、そして第二に合成された置換 CPP 類を原料に、新規ベルト状芳香族化合物の創製を達成することを目指した。

## 【研究成果】

### (1) アルキニル基を導入した CPP 前駆体の合成

チューブ状分子の前駆体合成に向けて、種々の出発原料を用いて合成経路とその反応条件を精査した。その結果、スズやホウ素化合物を用いて白金環状錯体を調製する経路では、うまく展開していけるような経路を見出すことは出来なかった。一方で、1,4-ベンゾキノンに対する、有機リチウム反応剤の求核的付加反応を用いて合成した、アルキニル基を有する1,4-シクロヘキサジエンジオールを用いる経路が候補として見出された。さらなる検討を進めた結果、市販の入手容易な *p*-ヒドロキシノンジメチルエーテルから、二つのアルキニル基を有する、折れ曲がり構造の1,4-シクロヘキサジエンジオール誘導体を高収率で得る合成法の確立に成功した。

### (2) 多重フッ素化 CPP の合成

CPP 誘導体の中でも、 $\pi$  共役骨格に電子求引性基を導入したものは、*n* 型半導体材料などへの応用も期待できる。近年、筆者の所属する研究グループでは CPP の大量合成法を確立しているが、種々の官能基を有する CPP 誘導体の自在合成にはまだ課題が残る。そこで今回、この CPP 合成法の汎用性を広げるべく、新たに電子不足なテトラフルオロアリーレン部位を有する CPP 誘導体の合成に取り組んだ。

テトラフルオロ-1,4-ベンゾキノンから4段階で合成した環状の CPP 前駆体 **1** または **2** に対し、還元的芳香族化反応を検討した。これまで用いてきた反応条件下では目的の **8F-[6]CPP** および **12F-[9]CPP** が得られなかったが、アセトニトリル中、三臭化リンと塩化スズを用いたところ、良好な収率で目的物が得られた (図3)。

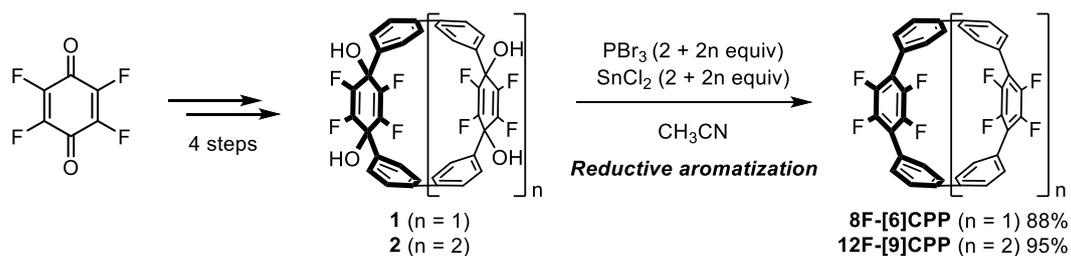


図3 8F-[6]CPP と 12F-[9]CPP の合成

## 【今後の見通し】

今後、得られた前駆体を変換し、環形成、還元的芳香族化の条件に付すことで、アルキニル基置換された CPP 誘導体を得ることが可能であると考えている。また今回、多重フッ素化 CPP の合成に初めて成功し、材料科学への展開にも大きく道を開いた。今回得られた数々の知見、結果を基礎とすることで、将来的に目的のチューブ状化合物への合成達成へと繋げていけるものと確信している。