

平成 27 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

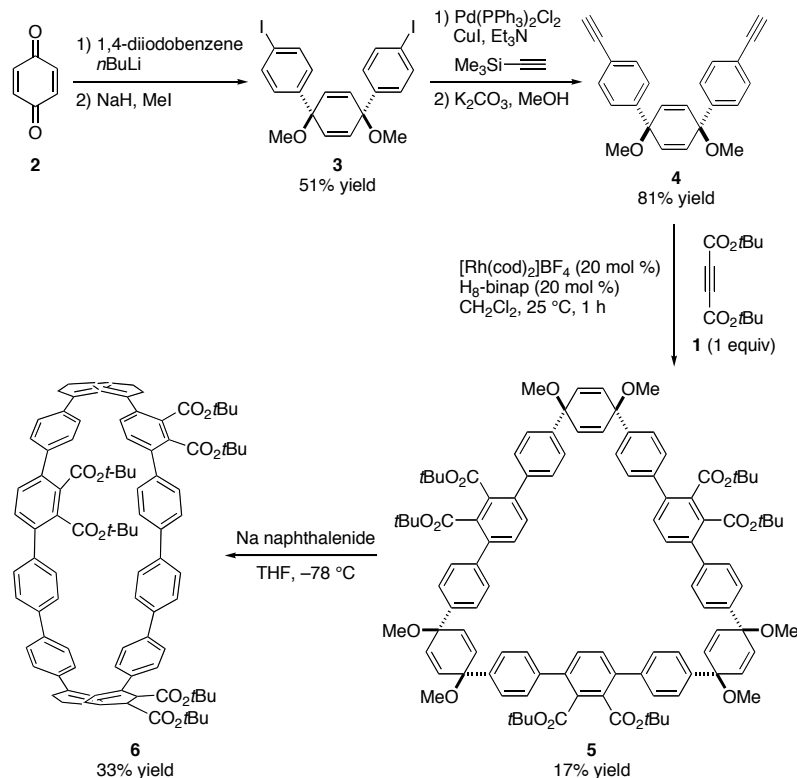
所 属	応用化学専攻
研究者 (ふりがな)	田中 健 (たなか けん)
タイトル	官能基化シクロパラフェニレンの合成と機能創発
助 成 名	創成的研究賞
採択金額	1,000,000 円

研究の背景

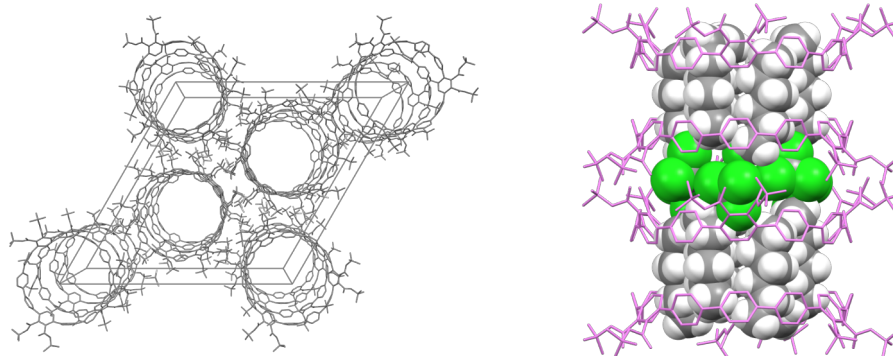
世界初のシクロパラフェニレン(CPP)合成は、クロスカップリング反応と引き続き芳香環化反応により 2008 年に達成された。しかし、クロスカップリング反応による合成法では、芳香環への置換基導入位置がオルト位となりクロスカップリング反応の進行が妨げられ、「官能基」および「キラリティー」の導入が困難であった。そこで申請者は、独自に開発した新反応を利用した官能基化されたシクロパラフェニレン合成を着想した。この申請者が提案する「芳香環を構築する」方法によれば、「官能基」の導入を極めて容易に行うことができる。また本研究課題は、申請者が独自に見出した遷移金属錯体触媒と反応を発展させるものであることから、高い新規性と獨創性を有している。

結果と考察

申請者らが開発した、カチオン性 Rh(I)/H₈-BINAP 錯体触媒を用いた化学および位置選択的な完全分子間交差環化三量化反応を利用して、官能性[12]CPP の短段階合成を検討した。その結果、Rh(I)⁺/H₈-BINAP 錯体触媒を用いると、2つのフェニル基と1つのシクロヘキサジエニル基で架橋されたジイン (4) とアセチレンジカルボン酸ジ *t*-ブチルエステル (1) との化学および位置選択的な完全分子間交差環化三量化反応が室温で進行し、[12]CPP 前駆体 (pre-[12]CPP) (5) が得られることを見出した。次いで Na-Naphthalenide を作用させると還元的芳香環化が進行し、4つの *t*-ブトキシカルボニル基をもつ[12]CPP (6) が得られた。



上記で合成した官能基化された[12]CPP (6) の基礎的な光物性(吸収/発光スペクトル、蛍光量子収率)測定を行ったところ、蛍光量子収率の著しい低下が見られた。また、分子軌道計算を行ったところ、6つのエステル部位が同じ方向を向いた状態が再安定であることがわかった。単結晶X線単結晶構造解析では、[12]CPP (6)は興味深いナノチューブ構造を形成することがわかった。[12]CPP (6)は6つのエステル部位が同じ方向を向いた状態で二量化しており、環の中に極性溶媒と非極性溶媒を交互に包接していることがわかった。



さらに、基盤上への自己組織化による固定化を検討したところ、金基盤上で容易にナノチューブを形成することが STM 解析によりわかった。

結論と今後の課題

本研究で創製した官能基化された[12]シクロパラフェニレンは、容易にナノチューブ構造を形成するという優れた特性を有している。今後、この特性を活かしたカーボンナノチューブのボトムアップ合成や、導電性材料への応用が期待される。また、環の中に極性溶媒と非極性溶媒を交互に包接することから、新規な分子認識材料への応用も期待できる。今後、本手法を利用して異なるサイズの官能基化されたシクロパラフェニレン創製を検討するとともに、さらなる官能基導入手法の開発や、申請者らが開発した他の新しい芳香環構築反応の官能基化シクロパラフェニレン合成への応用を、系統的に検討していく予定である。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1	なし	0
備品2	なし	0
消耗品		1,000,000
旅費	なし	0
その他	なし	0
合計		1,000,000

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。