

Title	精密合成反応の設計
Author(s)	山子, 茂
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2014), 2013: 13-13
Issue Date	2014-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/186411">http://hdl.handle.net/2433/186411</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

## 精密合成反応の設計

## Design of Precision Synthetic Reaction

京都大学化学研究所 高分子制御合成研究領域 山子 茂

## 背景と目的

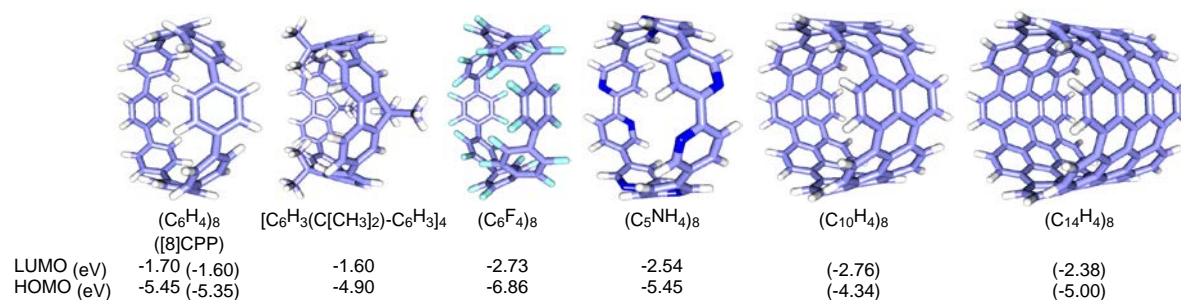
シクロパラフェニレン(CPP)はアームチェア型のカーボンナノチューブ(CNT)の最小構成単位であると共に、フラレンの構成単位でもあることから、電子材料や光電子材料への応用など、ナノ電子材料への応用が期待されている。CPPの材料科学への応用を考えた場合、CNTやフラレンに対してCPPの持つ潜在的な優位性は、化学変換による誘導体合成の容易さであると考えられる。すなわち、アーク放電等の物理的方法により合成されるCNTやフラレンに対し、CPPは有機合成によるボトムアップ法で合成できることから、原理的に誘導体合成へ適している。そこで、本研究では種々の誘導体の合成を見据え、CPPへの置換基の導入やCPPの構造変化により、その類縁体の電子状態がどのように影響を受けるのかを検討した。

## 検討内容

[8]CPPを標準化合物として選び、置換様式やヘテロ元素の導入、さらには、チューブ状に $\pi$ 系を拡張させることによる電子状態の変化について理論的検討を行った。構造の最適化はDFT計算を用い、B3LYP/6-31G\*あるいは、B3LYP/3-21G\*基底関数を用いた。また、CPPおよび誘導体にはパラフェニレンユニットの回転に由来する回転異性体が存在するが、最も安定な異性体について比較を行った。

## 結果および考察

最適化した構造とHOMO, LUMOエネルギーを図1に示した。フルオレンの環状四量体([C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C[CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)ではHOMOの上昇とLUMOの低下により、[8]CPPよりもさらにHOMO-LUMOギャップが小さくなった。また、電子求引性の置換基であるフッ素や窒素を持つ誘導体[(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)<sub>8</sub>, (C<sub>5</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>]では、軌道エネルギーの大きな低下が見られた。さらに、チューブ状化合物[(C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>)<sub>8</sub>, (C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>)<sub>8</sub>]ではHOMOの上昇とLUMOの低下により、HOMO-LUMOギャップが極めて小さくなった。いずれの化合物も大変興味深いことから、良い合成のターゲットであることが示唆された。



**Figure 1.** Structure and HOMO/LUMO energies of [8]CPP and its derivatives obtained by DFT calculations at the B3LYP/6-31G\* level of theory. Structures of tubular compounds and energy values in parentheses were obtained at the B3LYP/3-21G\* level of theory.

## 参考論文

Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. *Chem. Rec.* **2014**, in press.