

Title	含歪み 共役化合物の合成とその物性評価
Author(s)	茅原, 栄一
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 (2018), 2017: 7-7
Issue Date	2018-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/230710">http://hdl.handle.net/2433/230710</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

含歪み  $\pi$  共役化合物の合成とその物性評価Synthesis of Strained  $\pi$ -Conjugated Molecules and Evaluation of their Physical Properties

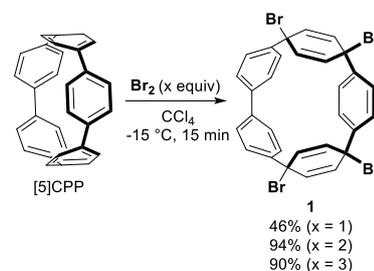
京都大学化学研究所 材料機能化学研究系 高分子制御合成研究領域 茅原 栄一

**背景と目的**

シクロパラフェニレン (CPP) は、その化学が近年大きく進展し、様々な環サイズの CPP や CPP 誘導体の合成が可能になっている。<sup>1)</sup> さらに、CPP の大量合成が可能になったことから、入手容易な CPP を原料とした CPP 誘導体の合成は、汎用性の高い CPP 誘導体の合成法として期待されている。本研究では、求電子的反応のモデルとして、CPP と臭素との反応について検討した。さらに、生成物の変換反応について検討した。<sup>2)</sup>

**結果**

[5]CPP に対し、1 当量の臭素を、 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 15 分作用させた (Scheme 1)。その結果、[5]CPP の向かい合う 2 つのベンゼン環の 1,4-位が臭素化された付加生成物が 46% 得られた。さらに、2 当量の臭素を用いると、その収率が 94% に向上した。また、2 当量以上の臭素を用いても が得られ、他の臭化生成物は得られなかった。



Scheme 1. Bromination of [5]CPP.

CPP の臭素化反応の反応性、選択性の原因を明らかにするために、DFT 計算を行った (Figure 1)。臭素の一付加反応による の生成は、 $87\text{ kJ/mol}$  発熱的であった。さらに、 に対してもう一分子の臭素が反応し となる反応は、さらに  $108\text{ kJ/mol}$  の発熱であったことから、反応が一付加体では止まらず、二付加体まで進行することが示唆された。一方、 の位置異性体 ' は よりも  $117\text{ kJ/mol}$  も不安定であったことから、生成物の安定性が反応の進行と生成物の位置選択性を決めていることが分かった。なお、三付加体、**3'** の生成は、エントロピーの寄与を考慮すると、 の生成よりも吸熱的であり、臭素の三付加体が得られなかった実験結果とよい一致を示していた。

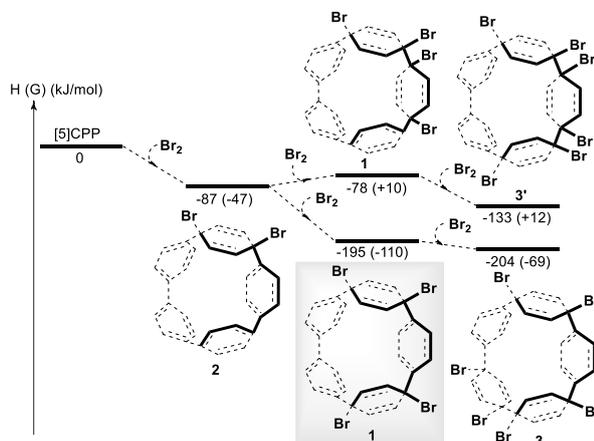


Figure 1. Calculated stabilities of the isomers of adducts obtained by DFT calculations using the B3LYP/6-31G\*. Values in parentheses are the relative Gibbs energies at 298.15 K under one atmosphere of pressure.

また、 の変換反応により、単置換、多置換 CPP 誘導体の合成にも成功した。

参考文献 (1) Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. *hem. Rec.* , , 84.

発表論文 謝辞あり (2) Kayahara, E.; Qu, R.; Yamago, S. *n e . hem. nt.* , , 10428.