

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 28 日現在

機関番号：63903

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20108005

研究課題名（和文）精密有機合成によるカーボン π 空間の構築研究課題名（英文）Construction of carbon p -space by organic synthesis

研究代表者

櫻井 英博 (SAKURAI HIDEHIRO)

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・准教授

研究者番号：00262147

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：フラレン、バッキーボール

1. 研究計画の概要

「バッキーボール」を足がかりとし、精密有機合成の手法を駆使したカーボン π 空間の構築法の確立を目指す。バッキーボールの自在合成法を開発し、同時に、バッキーボールをモジュール分子として組み合わせ、原子レベルでの精密且つ高効率なカーボン π 空間構築法を開拓する。

2. 研究の進捗状況

(1) キラルバッキーボールの光学分割による分離に成功

バッキーボールをはじめとする3次元 π カーボン分子の多くは、その3次元性に由来するキラリティを有している。しかしながら光学活性体を選択的に得るのは非常に難しい。我々の研究室ではバッキーボールに関する不斉合成法にはじめて成功しているが、今回、より簡便な手法であるバッキーボールのキラルカラムによる光学分割に成功した。本手法の開発により、幅広い基質でキラルバッキーボールのエナンチオマーを入手することが可能となり、キラル π 空間の構築に向け、重要な手法を提供することができる。また、バッキーボールの特徴的な動的挙動のひとつであるボール反転挙動のエネルギー障壁を、キラルバッキーボールのラセミ化速度をCDスペクトルの測定をすることで正確に求めることができることも明らかにした。本手法は、これまでボール反転エネルギーの測定が困難であった多くの基質について適用可能である。

(2) C_3 対称バッキーボールの一般的合成法の確立

バッキーボールを π 空間構築のための基本モチーフとして応用するためには、合目的

な官能基を立体選択的、位置選択的に導入したバッキーボールが自由自在に合成できる必要がある。そこで、基本バッキーボールのうち、 C_3 対称バッキーボールの一般的合成法の開発を行った。その結果、スマネン骨格に C_3 対称性を保持したままホルミル基を導入する手法の開発に成功した。ホルミル基からは数多くの官能基へ変換可能であると同時に、隣接基効果によりそのオルト位にも選択的な官能基の導入が可能であることから、原理的にあらゆるタイプの C_3 対称バッキーボールが構築可能であるレベルまで到達した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

当初計画における、有機合成研究の4年間の目標として、

「カーボン数40程度の任意のバッキーボールを設計、合成可能とする戦略の完成」

「含窒素バッキーボールの合成法の確立」

の2点を設定し、当初2年はこれら有機合成研究に注力する予定であった。現段階においては、上記2点の目標にはかなり近づいてはいるものの、まだ達成はされていない。前者に関しては、バッキーボール骨格を構築する段階で、極めて官能基依存性の高い反応があることが判明し、従って、迂回経路を余儀なくされ、合成効率が低下したのが主たる原因である。しかしながら、現状では改善策とはいえ、官能化スマネンの位置選択的合成には成功したので、多少の遅れは伴うが、ほぼ戦略の完成に至っていると見える。また後者についても完成の目処は立っている。一方で、合成手法の開発と相補的に活用し得るキラルバッキーボールの光学分割法の開発など、

当初予定以上に研究が進んだ点も多く、概して順調に進行していると言える。

領域内での共同研究に関しては、22年度に入ってからサンプルの提供を開始したので、現段階で公表できるレベルの成果は出ていないが、既に領域内の4グループと共同研究を開始しており、協力体制については確立しつつあると言える。

また、領域外共同研究として、インドの計算科学の研究室とバッキーボウルの理論計算について検討しており、既に基礎的研究に関して論文発表するなど、順調に成果が出てきている。

4. 今後の研究の推進方策

有機合成に関するテーマとしては、平成22年度までの研究に引き続き、「カーボン数40程度の任意のバッキーボウルを設計、合成可能とする戦略の完成」「含窒素バッキーボウルの合成法の確立」の2目標を中心に検討を行う。

また、バッキーボウルはそのボウル状構造に由来した独特な挙動・物性を示す。その中でも溶液状態における「ボウル反転挙動」と結晶状態における「カラム状3次元構造体の形成」に焦点を絞り、一連のバッキーボウル分子の動的挙動、3次元構造体について精査し、物性発現に関する知見を得る。すでに一部のバッキーボウル誘導体において、カラム積層構造体において高い導電性を示す例や、有機電池に最適な物性を提供する例が見いだされているので、最終目標としてこれらの物性を利用した新材料開発を行う。また本テーマに関しては、外部との積極的な共同研究を推進する予定である。

さらに、バッキーボウルの辺縁部に配位結合や水素結合を容易に形成する官能基（具体的にはカルボキシル基、アミノ基、アミド基など。ヘテロバッキーボウル骨格自身も含まれる）を導入し、バッキーボウルの3次元性を利用して、巨大なカーボン π 空間を簡便に構築する手法を開発する。生成するフラーレン様/ナノチューブ状分子を領域内に提供し、物質設計へフィードバックする。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計23件)

- ① D. Vijay, H. Sakurai, G. N. Sastry, The Impact of Basis Set Superposition Error on the Structure of π - π Dimers, *Int. J. Quant. Chem.* **2011**, *111*, 1893-1901. (査読有)
- ② S. Higashibayashi, H. Sakurai, Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 122-128. (査読有)

- ③ R. Tsuruoka, S. Higashibayashi, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai, Optical Resolution of Chiral Buckybowls by Chiral HPLC, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 646-647. (査読有)
- ④ A. F. G. Masud Reza, S. Higashibayashi, H. Sakurai, Preparation of C_3 Symmetric Homochiral *syn*-Trisnorbornabenzenes through Regio-selective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1329-1337. (査読有)
- ⑤ S. Higashibayashi, H. Sakurai, Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8592-8593. (査読有)

〔学会発表〕(計47件)

- ① H. Sakurai, Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-shaped Aromatic Compounds, National Organic Symposium Trust XIV Organic Chemistry Conference, Goa, India, December 7, 2010. (Invited Lecture)
- ② H. Sakurai, Bowl Chirality, 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Wuhan, China, October 11, 2010. (Plenary Lecture)
- ③ H. Sakurai, Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls, Organic Synthesis and Human Well Being: Emerging Opportunities and Challenges, August 2, 2010, Hyderabad, India. (Invited Lecture)
- ④ S. Higashibayashi, H. Sakurai, Cyclotrimerization of Haloalkenes Catalyzed by Pd Nanoclusters and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls, Inaugural (1st) International Conference on Molecular & Functional Catalysis, July 12, 2010, Singapore, Singapore. (Invited Lecture)
- ⑤ H. Sakurai, Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, International Symposium on Chiral Compounds and Special Polymers, July 15, 2009, Harbin, China. (Invited Lecture)

〔その他〕

ホームページによる情報発信
http://groups.ims.ac.jp/organization/sakurai_g/