

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：63903

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

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 空間の構築

研究課題名（英文） Construction of carbon pi-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

研究成果の概要（和文）：

精密有機合成手法を駆使して、カーボン 空間を自在に構築する手法として、おわん型共役化合物「バッキーボウル」をモチーフとするボトムアップ的空間デザインを提案した。その実現のためには、これまで困難とされてきたバッキーボウルのキラリティ制御や望みの位置に窒素原子などのヘテロ原子を導入する手法の開発が必須であるが、代表的なバッキーボウルのひとつである「スマネン」の合成手法を基に、新触媒を開発することにより、それらの手法を世界に先駆けて実現した。

研究成果の概要（英文）：

A new concept to construct versatile carbon pi-spaces is proposed based on the bottom-up approach using buckybowls as a motif. To realize this approach, chirality control and the position-specific introduction of the heteroatoms such as nitrogen into the buckybowl framework are required although these methods have been recognized to be difficult. In this project, we succeeded for the first time in developing their methodology by the modification of the synthetic route to sumanene, one of the representative buckybowls, with development of the new catalysts.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2012年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
総計	22,800,000	6,840,000	29,640,000

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：3次元キラル 空間, C3対称キラリティ, カップ構造, スマネン, バッキーボウル, 官能化バッキーボウル, 窒素ドーブ

1. 研究開始当初の背景

フラレンやナノチューブを代表とする非平面分子は、高次空間構築に基づく機能開拓に不可欠な基本ユニットである。またこれらの部分構造を有する分子は、パーツの組み合わせにより無限の類似構造を自在に構

築できる可能性を秘めている。しかしながら、入手可能な分子は限られており、また、空間の合目的デザインを実現するために逐次合成技術の確立が求められている。一方、申請者は、フラレン部分骨格やナノチューブの先端構造に相当するお椀型電子系化合

物「バックキーボウル」の合目的、革新的合成戦略を提案し、実際に C_3 対称基本バックキーボウルである「スマネン」の世界初合成および、キラルバックキーボウルの世界初のエナンチオマー合成を達成している。従って、これらデザインされた「バックキーボウル」の合成手法を足がかりとし、精密有機合成の手法を駆使し、多種多様な曲面を有するカーボン空間の構築法を確立することが出来るのではないかと期待できる。

2. 研究の目的

フラーレン部分骨格やナノチューブの先端構造に相当するお椀型電子系化合物「バックキーボウル」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空間の構築法の確立を目指す。これまで提案・実現してきたバックキーボウル分子の革新的な合成戦略を更に推進し、多種多様な曲面を有するバックキーボウルを自在に合成する。同時に、バックキーボウルをモジュール分子として高次に組み合わせることにより、原子レベルでの精密且つ高効率なカーボン空間構築法を開拓する。

3. 研究の方法

研究当初の研究テーマの設定は以下の5項目であった。

テーマ1：フラーレン基本部分骨格を有するバックキーボウル分子の一般的合成法の開発

テーマ2：ヘテロバックキーボウルの合成と物性評価

テーマ3：バックキーボウルをモジュール分子とするカーボン空間の構築

テーマ4：お椀状構造に立脚した物性発現と3次元構造体の構築

テーマ5：バックキーボウルの超分子構造およびキラリティ予測に関する計算

このうち、テーマ3/4はテーマ1/2の発展テーマであるので、1/2の進捗状況に応じて随時、柔軟な研究計画を行った。その結果、以下に述べるように、テーマ3を除く4テーマについて、顕著な成果を上げることができた。

4. 研究成果

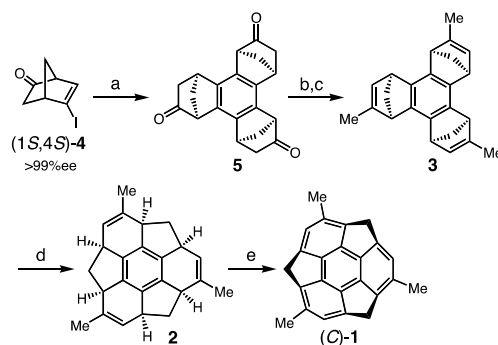
上記テーマのうち、計算科学の研究成果については、各実験成果と連動しているため、まとめて記述する。

(1) フラーレン基本部分骨格を有するバックキーボウル分子の一般的合成法の開発

キラルバックキーボウルの合成および光学分割

多くのバックキーボウルは、その3次元構造に由来するキラリティを有しており、ホモキラルなバックキーボウルをモチーフとすれば

キラル空間を自在に構築できるようになる。ところが、キラルバックキーボウルのラセミ化過程は、バックキーボウルの特徴的な動的挙動のひとつであるボウル反転に相当し、これまで合成されているバックキーボウルのほとんどが室温やそれ以下で容易にボウル反転がおこるため、これまでキラルバックキーボウルの合成例は報告されていなかった。そこで我々は、新たにパラジウムクラスターを用いた八口アルケンの環化三量化反応を開発し、これを用いたキラルバックキーボウルの不斉合成を初めて達成した。



(a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 5 mol%, PPh_3 10 mol%, Bu_4NOAc 1000 mol%, Na_2CO_3 , MS 4 Å, 1,4-dioxane, 100°C , 2 h, 55%; (b) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 350 mol%, (2,6-diMePhO) $_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ 350 mol%, $\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_3$ 350 mol%, THF, -80°C , 75%; (c) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 5 mol%, $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ 10 mol%, MeMgI 400 mol%, THF, 40°C , 2 h, 72%; (d) Grubbs 1st generation catalyst 50 mol%, CH_2Cl_2 , under ethylene, 40°C , 6 h, then Grubbs 2nd generation catalyst 50 mol%, CH_2Cl_2 , 40°C , 12 h, 24%; (e) DDQ 600 mol%, CH_2Cl_2 , 0°C , 1 min 68%.

実際に合成されたバックキーボウル(C)-1は円二色性(CD)スペクトル活性であり、また10でそのCDスペクトルの減衰が確認された。その減衰曲線からラセミ化速度およびボウル反転エネルギーを実験的に求めることができた。これは、ボウル反転挙動の評価にラセミ化過程の追跡が有効であることを示している(*J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 8592)。

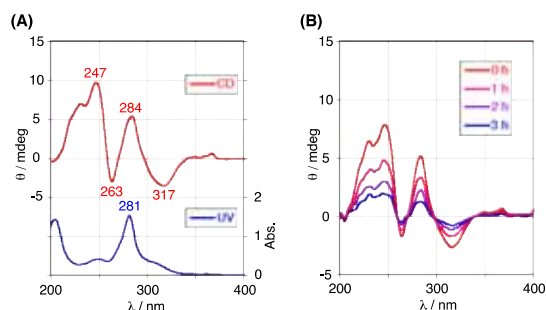


Figure 1. (A) CD spectra of (C)-1 in CH_3CN at -40°C (red line) and UV spectra of (\pm) -1 in CH_3CN at rt (blue line); (B) decay of CD spectra of (C)-1 in CH_3CN at 10°C for 3 h

一方、不斉合成と並んでキラル化合物を得る重要な手法である光学分割についても検討を行い、その結果、特にスマネトリオン誘導体において、極めて有効な手法であることを示した (*Chem. Lett.* 2010, 39, 646)。

フッ素置換バッキーボウルの合成

フッ素置換芳香族化合物は、*n* 型半導体特性をはじめとする様々な特徴的な性質を有しており、数多くの研究が行われている。ところが、フッ素置換バッキーボウルの研究は、その合成法が確立していなかったこともあり、これまでほとんど行われていなかった。そこで我々はトリフルオロメチル基、およびフルオロ基をバッキーボウル骨格に導入する手法の開発を行い、その結果、はじめにオルト置換ビス(トリフルオロメチル)コラヌレンの合成に成功し、これが無置換のコラヌレンと異なりスマネン様のカラム状結晶構造を形成するため、その電子移動特性がコラヌレンの1万倍以上向上し、スマネンをも凌駕する値となることを見出した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 11385)。

さらに、スマネンのベンジル位の6個の水素をすべてフッ素に置換したヘキサフルオロスマネンの合成にも成功し、これがスマネンとほぼ同様の結晶構造を有していることも見出した (*Chem. Eur. J.* 2013, 19, 3282)。

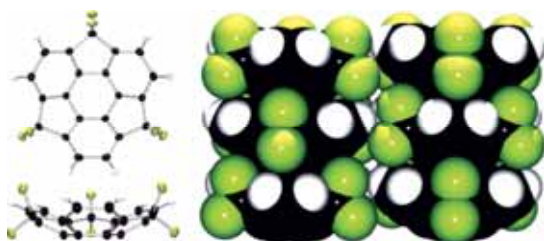
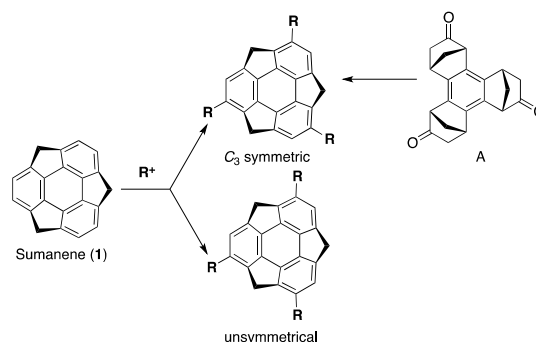


Figure 2. Structure of hexafluorosumanene.

芳香族求電子置換反応を用いた一般的スマネン誘導体の合成法の確立

バッキーボウルをモチーフとした空間の構築、あるいはバッキーボウルの物性科学への展開の際に、その目的に応じた様々な置換体の合成法が求められる。これまで3回対称性を有するスマネン置換体についてはすでにその手法を確立してきたが (*Chem. Lett.* 2012, 41, 84) 同時に様々な対称性を有する誘導体を合成するためには、芳香族求電子置換反応を用いた一般的スマネン誘導体の合成法の確立も求められる。そこで様々な求電子剤を用いた Friedel-Crafts タイプの反応を検討し、モノ置換体、ジ置換体、およびトリ置換体の選択的合成、ならびのその位置異性体の分離手法についても詳細な検討を行い、極めて広範囲にわたる誘導体の合成法を確立した。またジ置換体とトリ置換体における位置異性体については、計算科学を用いてその HOMO density をあらかじめ計算して

おけば、その選択性を予測することができることも明らかにした (*Chem. Lett.* 2013, 42, 386)。

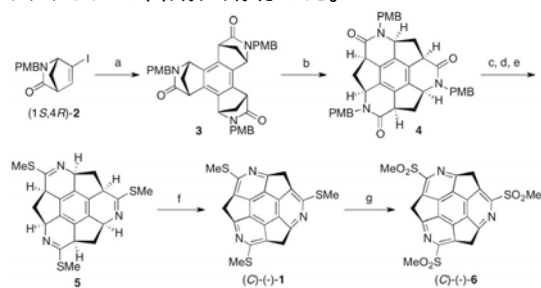


(2) ヘテロバッキーボウルの合成と物性評価

トリアザスマネンの初合成

バッキーボウルの骨格内にヘテロ元素を導入することは、その電子的幾何的特性を変化させるのに重要であるばかりでなく、そのヘテロ元素を金属配位部位として活用することで、超分子化学の手法を用いることで、容易に空間の自在なデザインを可能にする。特に窒素原子の導入は、その他の物性科学の観点からも極めて重要であり、世界中で多くの研究者が含窒素バッキーボウルの合成を試みているものの、これまでに合成を達成した例はなかった。その理由として、炭素-炭素結合に比べ炭素-窒素結合は短く、その結果おわん構造はより深く、かつ大きな歪みを生じるためである。

我々はこれまでのスマネンやキラルバッキーボウルの合成法で開発して来た手法を展開し、世界で初めて、バッキーボウルに3回対称に窒素原子を3個導入した、トリアザスマネンの合成に成功した。



Conditions: (a) Pd(OAc)₂, PPh₃, Bu₄NOAc, Na₂CO₃, molecular sieve 4 Å, 1,4-dioxane, 100 °C, 2 h, 57%; (b) i) 12 M HCl, AcOH, 60 °C, 3 h; ii) C₆F₅OP(=O)Ph₂, DIPEA, DMF, 0 °C to 60 °C, 59% (two steps); (c) Lawesson's reagent, dichloroethane, microwave, 160 °C, 40 min, 92%; (d) Trifluoroacetic acid, microwave, 100 °C, 2 h, 88%; (e) MeI, K₂CO₃, DMF, 30 °C, 3 h, 79%; (f) Ph₃CBF₄, DTBMP, CH₂Cl₂, 25 °C, 3 d, 73%; (g) *m*-CPBA, CH₂Cl₂, 25 °C, 5 h, 90%.

ここで得られたトリアザスマネンはお椀

の深さが約 1.3 あり、スマネンと比べて 0.2 深くなっている。その結果、ボウル反転エネルギーは約 40 kcal/mol と極めて大きくなり(スマネンは 20 kcal/mol)、室温では安定なエナンチオマーとして存在することがわかった(*Nat. Commun.* 2012, 3, 891)。

無置換トリアザスマネンの合成と特異な性質

初めて合成されたトリアザスマネンは、合成上の要請でメチルチオ基、あるいはメチルスルホニル基などの置換基が窒素原子のアルファ位に導入されており、電子構造や結晶構造などについて、全炭素誘導体であるスマネンとの比較を直接することができなかった。そこで、これらの官能基の除去反応を新たに開発し、無置換トリアザスマネンの合成にも成功した。その結果、トリアザスマネンは、アキラルなスマネンが垂直構造を有するのは対照的に、窒素原子の位置に由来するキラリティに対応したヘリカル構造を有していることがわかった。これは物性面でも大きな違いが生じることが期待される。

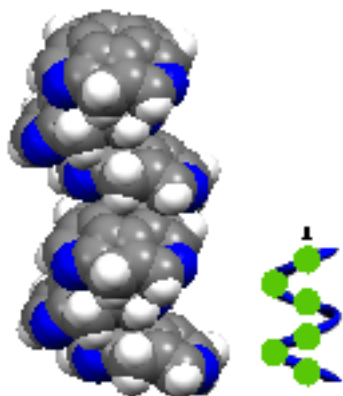


Figure 3. Columnar structure of triazasumanene.

また、トリアザスマネンは周縁部に 3 枚のピリジン環が存在するが、このピリジン環は酸性条件下では容易に環解裂を生じることが明らかとなった。通常ピリジン環は極めて安定な化合物であることから、このトリアザスマネン骨格は極めて歪んだ構造を有していることがわかった(論文未発表)。

(3) お椀状構造に立脚した物性発現と 3 次元構造体の構築

おにぎり型ナノ結晶複合体の蛍光増幅現象

バッキーボウル誘導体の多くが、そのおわん構造に由来して、カラム状の結晶構造をとり、電子輸送能をはじめとする様々な特異な物性が発現する。従って、バッキーボウルのナノ結晶も同様の特性を有していることが予想されるが、ナノ結晶は様々な溶媒に均一

分散することから、通常の溶液系と同種の測定が可能であることにメリットがある。

以上の観点から、様々なバッキーボウル誘導体のナノ結晶、およびその複合体を調製し、その光物性を検討したところ、スマネンナノ結晶をコアに、スマネントリオンナノ結晶をシェルに持つ「おにぎり」型と称されるコアシェル複合体が、特異な発光増幅現象を生じることを明らかにした。詳細な機構については未だ明らかではないが、有機ナノ結晶同士の複合体自体の研究が未だほとんどなく、さらにそれらの界面での物理現象についてはまだほとんど報告例がない。このような有機ナノ結晶の界面の物理現象は、有機デバイス開発において極めて有用な知見を与え得ることから、本研究は、今後の当該分野の発展に大きく寄与するものと期待される(*Chem. Commun.* 2012, 48, 9050)。

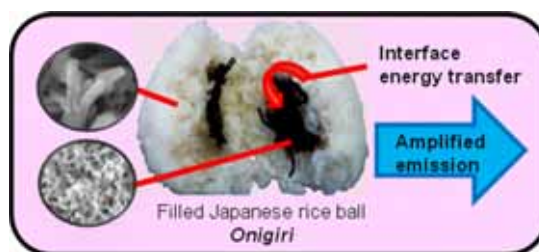


Figure 4. Sumanene Nanocrystals in an Onigiri-Type Organic Organic Assembly.

ボウル反転挙動と構造との相関に関する研究

ボウル反転は、バッキーボウルの最も特徴的な動的挙動のひとつであるが、そのエネルギーと構造との相関に関しては、これまで系統的な検討が行われてこなかった。今回、実験と理論の両面で、スマネン誘導体についてそのエネルギーと構造の相関を検討したところ、スマネンの骨格構造から導きだされるコーンアングルとエネルギーの間にもっともよい相関が得られることが明らかとなった。従って、今後のボウル反転挙動の予測の際に、事前の構造予測に基づく予測の精度が向上することが期待される(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2012, 85, 450)。

湾曲した面の内側と外側における立体電子効果の違い

バッキーボウルやカーボンナノチューブに代表される湾曲した面は、通常の平面と異なり、その外側と内側で性質が異なることが予想され、古くから様々な議論が行われている。特にスルースペース相互作用については、実験的にも多くの報告があるが、スループンド相互作用については、ほとんどその報告例はなかった。我々は、スマネンのベンジル位に置換基を導入した際に生じるエンド/エキソ立体選択性の発現要因を検討し

ていたところ、この立体選択性は曲がった面のスルーボンド相互作用を介した立体電子効果、すなわち超共役の大小で説明されることを明らかにした。すなわち、通常の予測と反して、置換基が立体的に不利になるお椀の内側に向く要因は、湾曲した面のうち、外側の軌道を介した超共役がより有効に働くためであることを、実験と理論の両面で明らかにした。これは、湾曲した面の基本的な性質を明らかにした、重要な事実である (*Angew. Chem. Int. Ed.* in press.)。

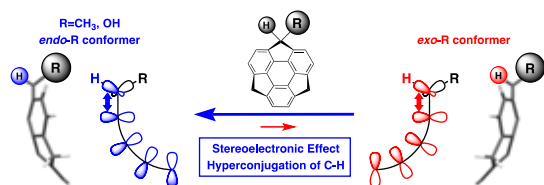


Figure 5. Stereoelectronic Effect of Curved Aromatic Structure Favouring the Unexpected *Endo* Conformation of Benzylic Substituted Sumanene.

5. 主な発表論文等

(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 49 件)

"Stereoelectronic Effect of Curved Aromatic Structure Favouring the Unexpected *Endo* Conformation of Benzylic Substituted Sumanene", S. Higashibayashi, S. Onogi, H. K. Srivastava, G. N. Sastry, Y.-T. Wu, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press. (DOI: 10.1002/anie.201303134) (査読有)

"The Synthesis of Hexafluorosumanene and its Congeners", B. M. Schmidt, B. Topolinski, S. Higashibayashi, T. Kojima, M. Kawano, D. Lentz, H. Sakurai, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3282-3286. (DOI:10.1002/chem.201204622) (査読有)

"Electronic Properties of Trifluoromethylated Corannulenes", B. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11385-11388. (DOI: 10.1002/anie.201205757) (査読有)

"Emission Amplification by Sumanene Nanocrystals in an *Onigiri*-Type Organic Organic Assembly", Y. Morita, S. Nakao, S. Haesuwannakij, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9050-9052. (DOI: 10.1039/C2CC33643J) (査読有)

"Enantioselective synthesis of a chiral nitrogen-doped bucky bowl", Q.-T. Tan, S. Higashibayashi, S. Karanjit, H.

Sakurai, *Nat. Commun.* **3**:891 (2012). (DOI: 10.1038/ncomms1896) (査読有)

"Trimethylsumanene: Enantioselective Synthesis, Substituent Effect on Bowl Structure, Inversion Energy, and Electron Conductivity", S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. N. Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 450-467. (DOI: 10.1246/bcsj.20110286) (査読有)

"Selective Synthesis of C_3 Symmetric Functionalized Sumanenes", S. Higashibayashi, Nasir Baig R. B., Y. Morita, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 84-86. (DOI: 10.1246/cl.2012.84) (査読有)

"Optical Resolution of Chiral Buckybowls by Chiral HPLC", R. Tsuruoka, S. Higashibayashi, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 646-647. (DOI: 10.1246/cl.2010.646) (査読有)

"Preparation of C_3 Symmetric Homochiral *syn*-Trisnorbornabenzenes through Regio-selective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes", A. F. G. Masud Reza, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1329-1337. (DOI: 10.1002/asia.200900132) (査読有)

"Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene", S. Higashibayashi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8592-8593. (DOI: 10.1021/ja802822k) (査読有)

[学会発表](計 105 件)

Sakurai, H.; Tan, Q.-T.; Higashibayashi, S.: Chemical Synthesis of Nitrogen-doped Buckybowls. 8th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 22th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, October 14-19, 2012, Xi'an, China. (**Invited Lecture**)

東林修平, 櫻井英博, 「バッキーボウルにおけるキラリティ」, シンポジウム モレキュラーキラリティ 2011, 東京, 2011年5月20-21日. (招待講演)

Sakurai, H.: Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-shaped Aromatic Compounds. National Organic Symposium Trust XIV Organic Chemistry Conference, December 5-8, 2010, Goa, India. (**Invited Lecture**)

Sakurai, H.: Bowl Chirality. 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 20th

International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, October 10-14, 2010, Wuhan, China. (**Plenary Lecture**)

Sakurai, H.: Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls. Organic Synthesis and Human Well Being: Emerging Opportunities and Challenges, August 1-4, 2010, Hyderabad, India. (**Invited Lecture**)

Higashibayashi, S.; Sakurai, H.: 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 11-15, 2010, Singapore, Singapore. (**Invited Lecture**)

Sakurai, H.: Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls. International Symposium on Organic Chemistry; Trends in 21st Century, December 10-12, 2009, Kolkata, India. (**Invited Lecture**)

Sakurai, H.: Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl. International Symposium on Chiral Compounds and Special Polymers, July 13-16, 2009, Harbin, China. (**Invited Lecture**)

櫻井英博, 「精密有機合成で挑戦する 共役の次元制御」, 日本化学会第89春季年会, 船橋, 2009年3月27-30日. (依頼講演)

Sakurai, H.: Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl. Okazaki Conference 2009, February 21-23, 2009, Okazaki, Japan. (**Invited Lecture**)

〔図書〕(計2件)

精密有機合成によるカーボン 空間の構築, 櫻井英博, 高次 空間の創発と機能開発, 赤坂健編, シーエムシー出版, p. 40-43 (2013).

精密合成が拓く 電子科学, 櫻井英博, 東林修平, CSJ カレントレビュー12 未来材料を創出する 電子系の科学 新しい合成・構造・機能化研究, 赤坂健, 岩澤伸治, 山口茂弘、磯部寛之編, 化学同人, p. 46-53 (2013).

〔その他〕

ホームページ等

http://groups.ims.ac.jp/organization/sakurai_g/
新聞報道

科学新聞 2012年6月29日1面

日刊工業新聞 2012年6月20日21面

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者