

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22685006

研究課題名(和文)筒状縮環共役系分子“ベルト”の創製：新規非平面ナノカーボン鍵物質としての顕在化

研究課題名(英文) Synthesis of belt-shaped fused conjugated molecule "pi belt": actualization as a key material in novel non-planar nano-carbon

研究代表者

雨夜 徹 (Amaya, Toru)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20397615

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,700,000円、(間接経費) 5,610,000円

研究成果の概要(和文)：ベルト状縮環共役系化合物(ベルト)の合成に取り組んだ。湾曲した縮環ベンゼン構造を持つボウル型分子スマネンをビルディングブロックとするベルトの合成経路を考えた。スマネン同士を連結し、縮環構造を構築するための手法を検討した。クロスカップリング、酸化的カップリング、還元的カップリング、の3通りの経路でスマネンを連結した。また、分子内脱水素酸化による湾曲した縮環構造の構築法を確立した。

研究成果の概要(英文)：This study was conducted toward the synthesis of a belt-shaped fused conjugated molecule (pi belt). The strategy for the synthesis of pi belt was designed based on the use of bowl-shaped molecule sumanene with curved and fused benzene rings as a building block. The methods for linking the sumanene units were investigated. Sumanenes were coupled via three routes based on cross-coupling, oxidative coupling, and reductive coupling. The method to construct the curved and fused structure by intramolecular dehydrogenative oxidation was developed.

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：スマネン ベルト ボウル カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノテクノロジーは、ナノテク産業で重要な位置を占める。この基盤となる鍵物質群が、フラーレン・カーボンナノチューブである。これらは、曲がった π 共役系に基づく特異な性質を有している。近年では、フラーレンの部分構造分子 π ボウルも注目を集めている。

筆者はカーボンナノチューブの部分骨格構造で示されるベルト状縮環 π 共役系化合物(π ベルト)に着目した(図1)。図1に示される構造はその最短構造である。内面の π 空間にもアクセスが可能になる。炭素系半導体材料や内部空間を活用する高効率ガス吸着剤としての材料的応用などが期待される。学術的にも π 共役系の内・外における性質の違い、芳香族性、反応性、磁性、光学特性、包接特性、配位特性などにおいて、オープンな π ベルト構造に特有の性質が明らかになる可能性がある。また、構造が明確なカーボンナノチューブ合成を指向するビルディングブロックやヘテロカーボンナノチューブ合成への鍵中間体としても位置づけられる。この π ベルトが合成できればカーボンナノテクノロジーにおける非平面共役炭素化合物群における新しい鍵物質群となることが期待される。

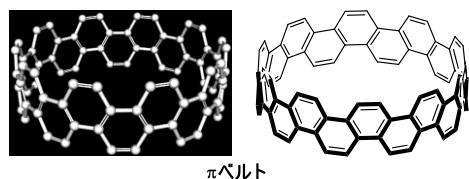


図1 π ベルト

π ベルトは、有機合成における挑戦的な標的分子として研究されてきたが、フラーレンの共役系を崩した例(E. Nakamura et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2834.)を除けば未だ達成されていない。これまで、最終段階で湾曲した縮環ベンゼン構造構築や環化が試みられているが、望む反応は進行していない(J. F. Stoddart et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, **1992**, 6330; R. M. Cory et al. *Tetrahedron Lett.* **37**, **1996**, 1987; R. Herges et al. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1269.)。すなわち、いかに共役したベンゼン環を湾曲させるか、そして筒状に閉環させるかという課題の解決が必須である。なお、研究開始当初、カーボンナノチューブの部分構造であるシクロパラフェニレンの合成が報告されている(C. R. Bertozzi et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646; K. Itami et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112; S. Yamago et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757.)が、これらは縮環構造を有していない。

2. 研究の目的

ボウル型分子を活用する独自の合成アプローチから π ベルトを合成し、その特性を顕在化させることを目指す。

3. 研究の方法

合成戦略の立案にあたり、発想を転換し困難な湾曲した縮環ベンゼン構造構築を合成初期に行えばよいと考えた。そこで、湾曲した縮環ベンゼン構造を有するボウル型分子スマネン**1**に着目した(図2)。この分子をビルディングブロックとして湾曲したベンゼン構造の合成に活用すれば、従来のアプローチとは異なり合成の後半で歪んだベンゼン環を構築する工程を回避できると考えた。合成戦略を図2に示す。 π ベルトは、5個あるいは6個のスマネンが連結しベルト状になると歪みが少なくベルト状構造を形成できる。連結させるためには、芳香族部位での炭素-炭素結合形成およびベンジル位同士での炭素-炭素二重結合形成が求められる。前者の結合形成方法として、ハロゲン化物からのクロスカップリング、分子内脱水素酸化が挙げられる。また、後者の二重結合形成方法としては、ベンジル位同士での酸化的カップリング-脱水素酸化、片方のベンジル位のケトンへの酸化-ベンジルアニオンの1,2付加-脱水縮合、ベンジル位のケトンへの酸化-マクマリーカップリングが挙げられる。

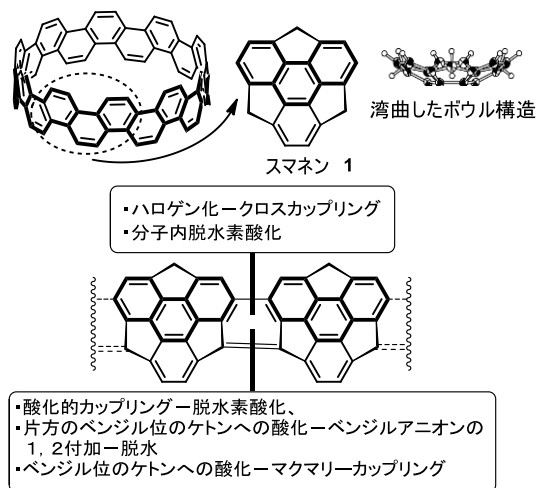


図2 スマネン**1**を用いる π ベルト合成戦略

4. 研究成果

芳香族のハロゲン化およびクロスカップリングによるスマネン同士のカップリングを検討した。スマネン**1**は、文献(H. Sakurai, T. Hirao, et al. *Science* **2003**, *301*, 1878.)にしたがって合成された。スマネン**1**をモノプロモ化した。得られた**2**を用いてワンポットホウ素化-鈴木・宮浦カップリングを行うことで、ビススマネニル**3**を合成した(図3)。

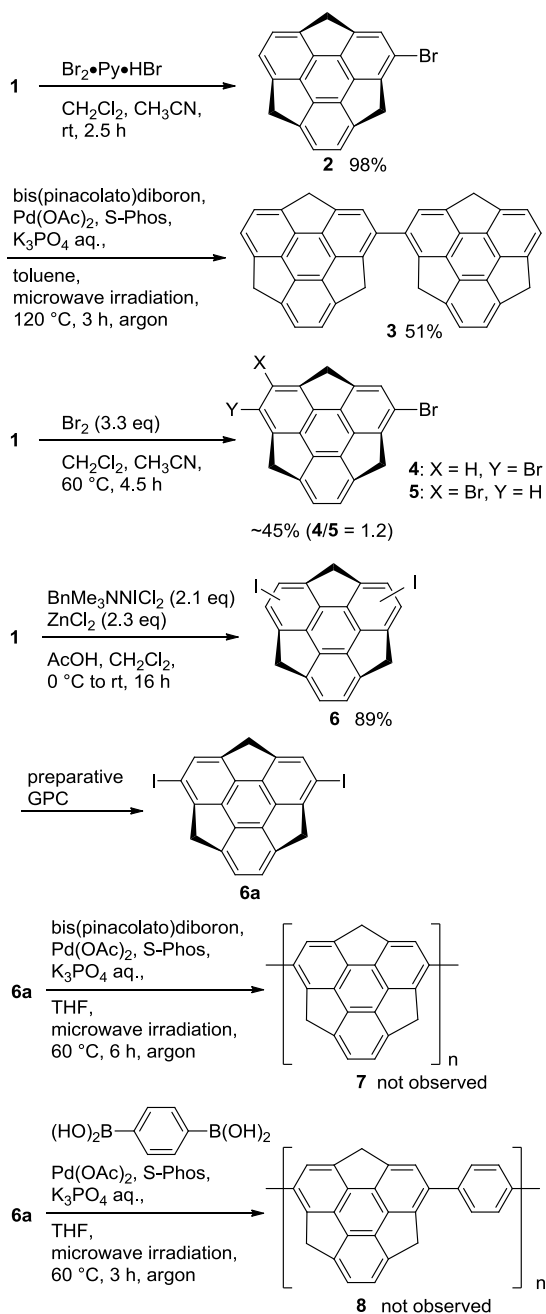


図3 スマネンのアリアル位でのカップリングによる π ベルト合成

この化合物**3**は、それぞれのボウル構造の相対的な配向を考慮するとPP(or MM)およびPM(or MP)の異性体が考えられるが、温度可変NMR実験および理論計算により、PP(or MM)異性体が選択的に生成していることが示唆された。また、**3**の蛍光量子収率(28%)は**1**よりも約10倍高く、青色発光を示した。

この反応にて π ベルトを構築するためには、 C_2 対称性を有するジブロモ化物**4**をビルディングブロックとして合成する必要がある。そこで、**1**のジブロモ化を検討した(図3)。しかしながら、目的とする化合物**4**の選択性は高くなく、混合物から単離することも容易ではなかった。次に**1**のジヨード化を

検討した。条件として、 $\text{BnMe}_3\text{NiCl}_2$ (2.1 eq)と ZnCl_2 (2.3 eq)を酢酸溶媒中で用いることで、ジヨード体**6**を異性体混合物として89%収率で得た(図3)。 C_2 対称な化合物**6a**の単離はGPCにて行った。得られた**6a**を用いて、先に確立したワンポットホウ素化-鈴木・宮浦カップリングを試みたが、目的のベルト状化合物**7**は得られなかった(図3)。1,4-フェニレンジボロン酸をスペーサーとして**6a**とクロスカップリングを行ったが、3量体が確認できたものの環状化合物**8**は確認できなかった(図3)。

ベンジル位同士のカップリングを検討した。スマネン**1**を1当量の $t\text{-BuLi}$ で処理することでベンジルモノアニオンを選択的に発生させた。酸化剤として VO(OEt)Cl_2 を加えるとカップリング体**9**と思われる化合物が得られた(図4)。この反応にて π ベルトを構築するため、スマネン**1**のベンジルジアニオンを選択的に発生させ、同様に酸化的カップリング反応を行った。その結果、 $n=2\sim 10$ のオリゴマー**11**が観測されたが、望む環状化合物**10**は得られなかった。

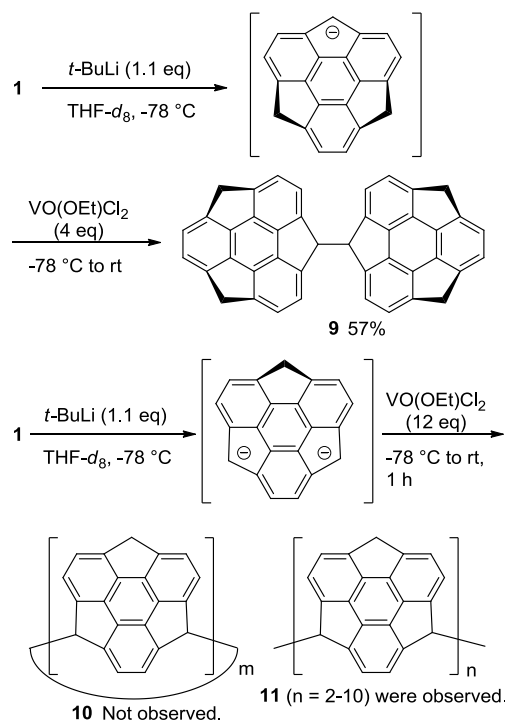


図4 スマネンのベンジル位同士での酸化的カップリング

スマネンのベンジル位の酸化によるケトン誘導体の合成を検討した。スマネン**1**をホスホタングステン酸と $t\text{-BuOOH}$ で酸化することでモノオキソスマネン**12**を合成した(図5)。また、ホスホタングステン酸の代わりに RuCl_3 を用いることでトリオキソスマネン**13**を合成した(図5)。**12**のX線結晶構造解析の結果から、**12**のボウル型構造およびカラム状のスタッキングが示された。また、**13**へのメチルグリニャール試薬の付加反応では、ボウル

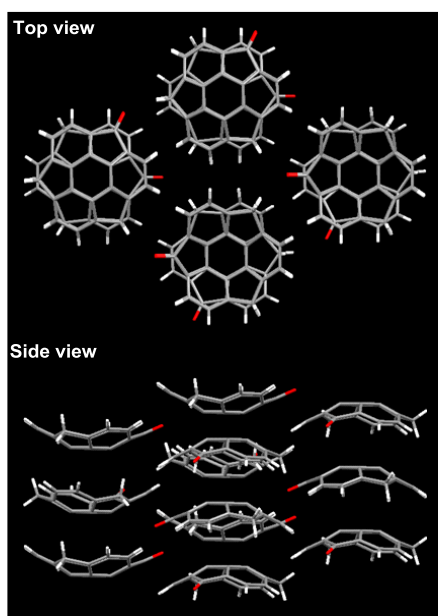
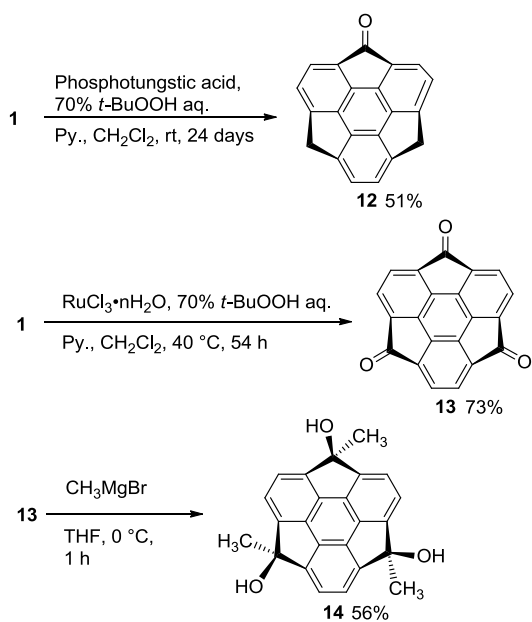


図5 スマネンのベンジル位の酸化およびモノケトン **12** の結晶構造

の外側から付加反応が進行し、**14** が選択的に得られることも明らかになった (図5)。また、**12** をイミン化し、レーザー照射すると含窒素グラファイト様化合物が得られることもわかった。

12 のマクマリーカップリングによりビスマネニリデン **14** の合成を行った。種々条件検討した結果、 Cp_2TiCl_2 と Zn を組み合わせることで **14** が 86% の収率で得られた (図6)。この化合物では、ボウル構造の配向が同方向のものと逆方向のもの、の2つの異性体 **15_{down-down}**、**15_{up-down}** の可能性があるが、一方の異性体のみが選択的に生成していた。温度可変 NMR と理論計算からボウル構造の配向が逆方向の異性体 **15_{up-down}** が選択的に生成していることが示唆された。また、**15** では π 共役

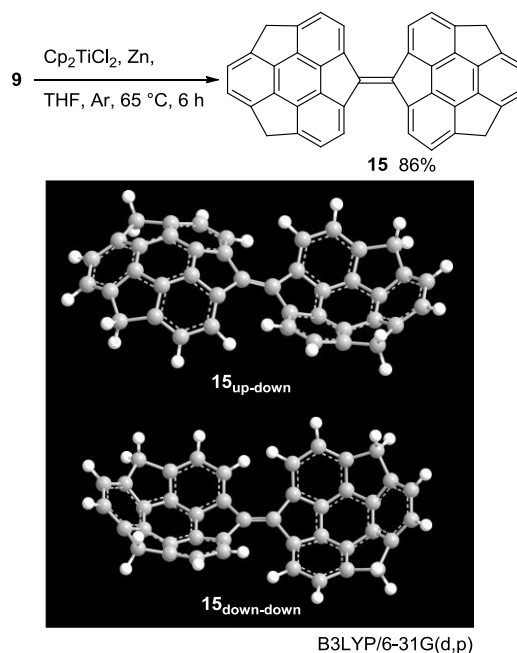
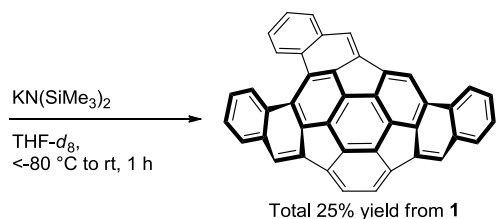
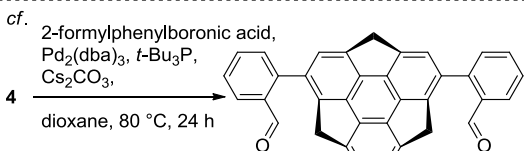
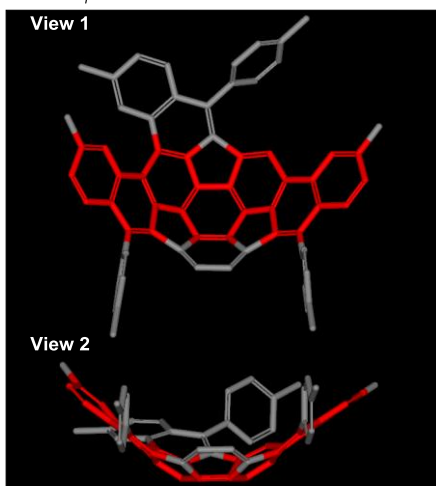
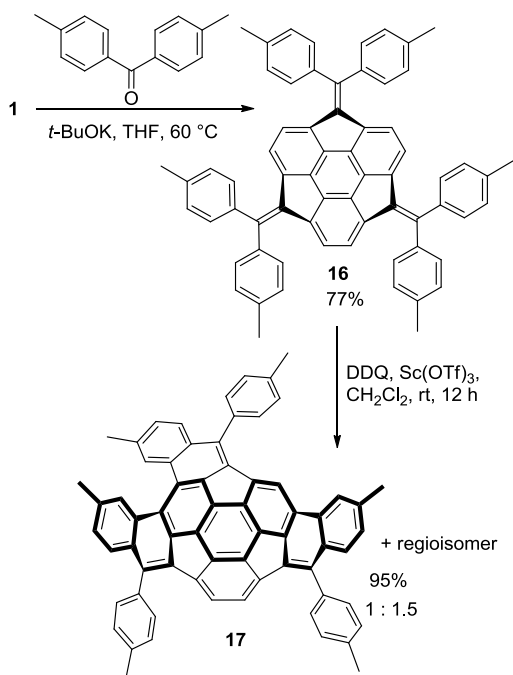


図6 マクマリーカップリングによるビスマネニリデン **15** の合成

系の拡張が示された。蛍光量子収率は 8% であった。

分子内脱水素酸化を検討した。まず、スマネン **1** とベンゾフェノン化合物を $t\text{-BuOK}$ 存在下反応させ、**16** を合成した (図7)。ここでは、ベンジルアニオンのベンゾフェノン化合物への 1,2 付加に続く脱水を経て、反応が進行していると考えられる。この化合物 **16** の分子内脱水素酸化の条件を種々検討したところ、DDQ と $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の組み合わせが最適であった。 π ベルトの部分構造としてベンゼン環 7 枚が W 字型に縮環した [7]フェナセン化合物 **17** が、その環化の位置異性体との混合物として収率 95% で得られた (図7)。NOESY 実験により、異性体の構造は決定された。混合物の紫外可視吸収スペクトルから、スマネン骨格の π 共役系の拡張が示された。発光スペクトルから、**16** に比べ、小さなストークスシフトが見られた。これは縮環により構造が剛直になったことを示唆している。密度汎関数法を用いた最適化計算により得られた構造から、大きく湾曲した [7]フェナセン構造が示された。なお、筆者らはこれまで、このような [7]フェナセン構造を **1** のジプロモ化、2-ホルミルフェニル基の導入、分子内縮合により構築しているが (図7、[T. Amaya, T. Hirao, et al. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 10810.](#))、今回の合成方法では、1 工程短縮でき全体としての収率も高い。このような高歪み化合物において、溶液中で通常考えられる温度範囲ではボウル反転は起こらないと予想される。

π ベルトを構築するためには、 C_2 対称性を有する化合物をビルディングブロックとして合成する必要がある。そこで、ビルディン



T. Amaya, T. Hirao et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10810.

図7 分子内脱水素酸化による高湾曲化合物 **17** の合成とその最適化構造

グブロック **18** を設計・合成した。まず、2,5-ジクロロ-2,5-ジメチルヘキサンとの Friedel-Crafts アルキル化反応により、スマネン **1** の芳香環の一つを選択的に保護した。得られた化合物 **19** の最適化構造からボウル

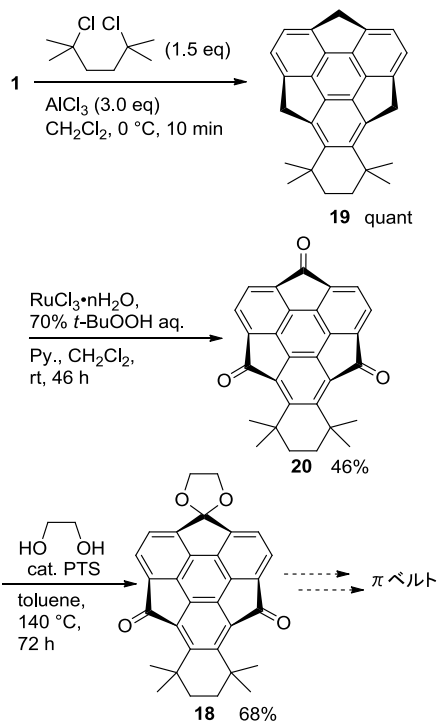


図8 C₂ 対称性を有するビルディングブロック **18** の合成

構造が **1** に比べ少し浅くなっていることが示された。温度可変 NMR によりボウル反転の活性化エネルギーを見積もったところ、17.2 kcal/mol であった。この値は、**1** に比べ約 3 kcal/mol 小さい。次にベンジル位を酸化し、トリケトン化合物 **20** へ変換した。続いて、立体障害の最も少ないカルボニル基のみに選択的にアセタール保護を行い目的とする **18** を合成した。 π ベルトを合成するための経路として、**18** を直接カップリングして π ベルトを合成する経路や、**17** を分子内脱水素酸化により縮環し合成したようにスペーサーを利用して π ベルトを合成する経路が考えられる。

以上のように、現時点では π ベルト構築には到っていない。しかしながら、本研究で得られた知見を活かし、ボウル型のビルディングブロックを用いることで、 π ベルト構築が可能になると考えている。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計8件)

- ① Toru Amaya, Yuhi Inada, Yasutomo Shimizu, Akinori Saeki, Takeo Otsuka, Ryotaro Tsuji, Toshikazu Hirao, Sumanenemone Imine Bridged by Redox-active π -Conjugated Unit: Synthesis, Stepwise Coordination to Pd(II), and Laser-induced Formation of Nitrogen-doped Graphitic Carbon, *Chem. Asian J.*, in press (査読有)

- ② Toru Amaya, Takanori Ito, Toshikazu Hirao, Synthesis and Characterization of Bisumanenylidene, *Eur. J. Org. Chem.*, 3531-3535 (2014) (査読有)
- ③ Yuhi Inada, Toru Amaya, Yasutomo Shimizu, Akinori Saeki, Takeo Otsuka, Ryotaro Tsuji, Toshikazu Hirao, Nitrogen-doped Graphitic Carbon Synthesized by Laser Annealing of Sumanenemonoone Imine as a Bowl-shaped π -Conjugated Molecule, *Chem. Asian J.*, 8, 2569-2574 (2013) (査読有)
- ④ Toru Amaya, Kenji Kobayashi, Toshikazu Hirao, Synthesis and Characterization of Bisumanenyl, *Asian J. Org. Chem.*, 2, 642-645 (2013) (査読有)
- ⑤ Toru Amaya, Toshikazu Hirao, Bowl-to-bowl Inversion of Sumanene Derivatives, *Pure and App. Chem.*, 84, 1089-1100 (2012) (査読有)
- ⑥ Toru Amaya, Toshikazu Hirao, Molecular Bowl Sumanene, *Chem. Commun.*, 47, 10524-10535 (2011) (査読有)
- ⑦ Toru Amaya, Maiko Hifumi, Michiaki Okada, Yasutomo Shimizu, Toshiyuki Moriuchi, Koji Segawa, Yoichi Ando, Toshikazu Hirao, Synthesis of Oxo-sumanenes through Benzylic Oxidation, *J. Org. Chem.*, 76, 8049-8052 (2011) (査読有)
- ⑧ Toru Amaya, Toshikazu Hirao, A Theoretical Study of the Bowl-to-bowl Inversion of Sumanene Derivatives, *Pure and Applied Chemistry*, 82, 969-978 (2010) (査読有)

[学会発表] (計9件)

- ① A Molecular Bowl Sumanene Toru Amaya, International Kick-Off Symposium for ISMCBC, 2013/8/1, Kumamoto University (招待講演)
- ② ビスマネニリデンの合成
○伊藤隆宣・雨夜 徹・平尾俊一、第3回CSJフェスタ、2013年10月23日、東京都 タワーホール船堀

- ③ スマネンの位置選択的誘導化
雨夜 徹・○伊藤隆宣・平尾俊一、日本化学会第93春季年会、2013年3月25日、滋賀県 立命館大学
- ④ 分子内酸化的環化反応を用いる高湾曲 π ボウルの合成
○雨夜 徹・平尾俊一、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、神奈川県 慶應義塾大学
- ⑤ ボウル型 π 共役系分子スマネンの動的挙動・機能化・錯形成
○雨夜 徹、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、神奈川県 慶應義塾大学 (招待講演)
- ⑥ スマネン二量体の合成と特性
雨夜 徹・○小林賢司・平尾俊一、第5回有機 π 電子系シンポジウム、2011年11月25日、大阪府 ホテルアウィーナ大阪
- ⑦ スマネンから誘導される非平面 π 共役系分子の合成と特性
○雨夜 徹・小林賢司・岡田倫明・平尾俊一、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月21日、茨城県 つくば国際会議場
- ⑧ π 共役系拡張スマネン：合成とフォトエレクトロニクス特性
○雨夜 徹・清水康智・関 修平・平尾俊一、第21回基礎有機化学討論会、2011年9月10日、愛知県 名古屋大学

[図書] (計2件)

- ① Toru Amaya, Toshikazu Hirao, John Wiley & Sons, Inc., *Advances in Organometallic Chemistry*, 2014, 736 (187-203).
- ② Toshikazu Hirao, Toru Amaya, John Wiley & Sons, Inc., *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry*, 2011, 413 (187-203).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

雨夜 徹 (AMAYA TORU)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：20397615

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし