

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410124

研究課題名(和文)新規ヘテロバッキーボウルの合成

研究課題名(英文)Synthesis of New Heterobuckybowl

研究代表者

東林 修平 (HIGASHIBAYASHI, Shuhei)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・助教

研究者番号：30338264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：おわん骨格内に2つの隣り合う窒素原子を有する新しいヘテロバッキーボウル分子(ヘテロ原子を含むおわん型共役化合物)を合成することに成功した。各種測定(X線結晶解析、核磁気共鳴スペクトル等)と理論化学計算から、この分子は中性状態では、おわん型とツイスト型の構造、1電子酸化された状態では浅いおわん型、2電子酸化された状態では平面型の構造をしていることを明らかにした。この分子は可逆的に酸化還元できることから、その構造を電子の授受によって曲面構造を平面構造の間で変化制御することができる。

研究成果の概要(英文)：We succeeded to synthesize a new heterobuckybowl, bowl-shaped heteroatom-containing aromatic compound, possessing two neighboring nitrogen atoms in the bowl skeleton. It was revealed that the molecule possesses bowl and twist structures in the neutral state, a shallower bowl structure in the one-electron oxidized state, and a planar structure in the two-electron oxidized state. Since the molecule is reversibly oxidized and reduced, the structure can be changed and controlled between the curved and planar structures by transfer of electrons.

研究分野：有機合成化学

キーワード：バッキーボウル ヘテロバッキーボウル おわん型

1. 研究開始当初の背景

おわん型 共役系分子バッキーボウルはその湾曲した 共役構造をどのように構築できるかという合成化学的観点と、湾曲 共役構造に特有のどのような性質を有しているかという物性化学的観点から、コラヌレンやスマネンなどの炭素おわん骨格を持つバッキーボウル類の研究が行われてきた。一方で、ヘテロ原子をおわん骨格内に有するヘテロバッキーボウル類の研究例は少なく、その合成法、物性に関する知見は限られていた。

2. 研究の目的

本研究では、ヘテロ原子を有する新しいヘテロバッキーボウルの合成法を開発し、おわん型 共役構造とヘテロ原子に由来する性質を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

窒素原子を含むヘテロ環類を遷移金属試薬で連結することにより、共役おわん構造の構築を検討した。また、置換誘導体は、合成したおわん母骨格に対して、遷移金属触媒反応を含む種々の方法で置換基を導入し、合成を行った。合成した分子の構造、動的挙動、光学特性、酸化還元特性などの性質は、X 線結晶構造解析、UV-vis-NIR 吸収スペクトル、発光スペクトル、電気化学測定、DFT 計算などによって調べた。

4. 研究成果

(1) 置換バッキーボウル類の合成と物性

バッキーボウル類の導電性

バッキーボウル類は、固体結晶状態においておわんが積み重なったカラム状結晶構造を形成し、高い n 型半導体特性を示すものがある。そこで、導電性の向上を目指してフッ素、トリフルオロメチル基を有する置換コラヌレン類の合成法を検討し、これらの置換誘導体の合成を達成した。これらの電子受容性を調べた結果、トリフルオロメチル基の数が增加するに従って、電子受容性が向上することがわかった。また、スマネン骨格にフッ素置換基を導入したフルオロスマネン類の導電性を TRMC 法で評価した結果、スマネンと同様のカラム状結晶構造を保持しつつ、フッ素の電子求引性に由来してスマネンより高い導電性を示すことがわかった。一方、スマネン骨格にカルボニル基を導入したスマネントリオンについて、電気化学測定により電

子受容性を調べた結果、C₆₀ と同等の高い電子受容性を持つことがわかった。また、電子を受容して生じるモノアニオン、ジアニオンの電子状態を、電気化学的及び化学的還元、ESR、紫外可視吸収スペクトル、理論計算を用いて明らかにした。単結晶 X 線構造解析から、スマネントリオンはスマネン類には稀有な eclipsed 型におわんが積み重なったカラム状結晶構造を有することを明らかにした。

バッキーボウルの立体電子効果の発見

バッキーボウルはおわんが熱的に反転する「おわん反転」という性質を有しており、この性質を制御できれば、分子機械としての展開が期待できる。アリール基、水酸基など種々のベンジル位置換スマネンを合成し、その立体配座と支配因子を調べた結果、曲面共役構造として初めて立体電子効果によって配座が制御されることを見出した。本成果によって原理的におわん反転の向きが制御可能であることがわかった。

(2) トリアザスマネン類の置換誘導体の合成
窒素原子を骨格内に持つトリアザスマネンの置換基導入を検討し、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応によって、種々の置換基の導入に成功し、置換誘導体の合成法を開発した。

(3) 酸応答性ヒドラジノヘリセン類

ヒドラジン構造を有するジメチルアクリジン二量体またはカルバゾール二量体を合成し、これらの分子が酸塩基添加に応答して可逆的電子移動不均化を示すことを見出した。

(4) バタフライ型分子の合成

ジメチルアクリジン、フェノチアジン、アクリドンのジプロモ誘導体の Ni(0)を用いた環化二量化反応によって、ダブルバタフライ型分子が合成できることを見出した。さらに、酸化的 N-N 結合形成反応によって、ヒドラジン構造を持つペリアセン類を合成した。ヒドラジノペリアセン類は、優れた可逆的酸化還元特性、蛍光発光などの物性を示すことを

明らかにした。また、フェノチアジン骨格を有するダブルバタフライ型分子は、ヒドラジン構造を含むバッキーボウルに変換できることを見出した。

(5) ヒドラジン構造を有するヘテロバッキーボウルの合成、構造、性質

フェノチアジン骨格を有するダブルバタフライ型分子を用いて、還元的脱硫反応によるフェノチアジン環からカルバゾール環への変換を鍵段階として、ヒドラジン構造を有するバッキーボウルの合成に成功した。また、選択的 1 電子酸化、2 電子酸化によって、モノカチオン塩、ジカチオン塩を合成した。X 線結晶構造解析、構造計算、NMR 計算から、ヒドラジノバッキーボウルは、中性状態ではおわん型・ツイスト型、モノカチオンではおわん型、ジカチオンでは平面型の構造を有していることを明らかにした。中性、モノカチオン、ジカチオンは、化学的または電気化学的手法によって可逆的に酸化還元できることから、この分子は電子の授受によって、その構造を曲面構造と平面構造との間で制御することができる。

以上のように、当初目的とした新しいヘテロバッキーボウルの合成として、ヒドラジン構造を含むヘテロバッキーボウルの合成を達成しただけでなく、高い導電性を持つバッキーボウルの開発、湾曲電子系として初めての立体電子効果の発見、アザバッキーボウル類の置換誘導体合成法の開発などを、関連する成果として得た。また、予期しない成果としても、バタフライ型分子の合成、酸塩基応答性ヒドラジノヘリセン類の発見など大きな成果を収めた。これらの成果は国内外において高く評価されており、新しい機能性材料への応用展開も期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 17 件)

Synthesis of three-dimensional butterfly

slit-cyclobisazaanthracenes and hydrazinobisanthrenes via one-step cyclodimerization and their properties, Koji Yamamoto, Shuhei Higashibayashi, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 663-671, 査読有, DOI: 10.1002/chem.201504144.

Intra- and intermolecular reactivity of triplet sumanetrione, Kousei Kanahara, MD Mizanur Rahman Badal, Sayaka Hatano, Manabu Abe, Shuhei Higashibayashi, Naoto Takashina, Hidehiro Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1612-1617, 査読有, DOI: 10.1246/bcsj.20150230.

Synthesis and acid-responsive electron transfer disproportionation of non- and tetramesityl-substituted 1,1',9,9'-bicarbazole, Palash Pandit, Toshikazu Nakamura, Shuhei Higashibayashi, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1336-1338, 査読有, DOI: 10.1246/cl.150557.

Acid-regulated electron transfer disproportionation of a non-substituted tetramethyl-biacridine derivative, Koji Yamamoto, Toshikazu Nakamura, Shuhei Higashibayashi, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1229-1231, 査読有, DOI: 10.1246/cl.150498.

Acid/base-regulated reversible electron transfer disproportionation of N-N linked bicarbazole and biacridine derivatives, Palash Pandit, Koji Yamamoto, Toshikazu Nakamura, Katsuyuki Nishimura, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Go Nakamura, Shigeyuki Masaoka, Ko Furukawa, Yumi Yakiyama, Masaki Kawano, Shuhei Higashibayashi, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4160-4173, 査読有, DOI: 10.1039/c5sc00946d.

Investigation of the dynamic behavior of bisumanenyl, Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, Shuhei Higashibayashi, Toru Amaya, Toshikazu Hirao, Hidehiro Sakurai, *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 62-68, 査読有, DOI: 10.1002/ajoc.201402226.

Sumanenetrione anions generated by electrochemical and chemical reduction, Shuhei Higashibayashi, Binod Babu Shrestha, Yuki Morita, Masahiro Ehara, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, Hidehiro Sakurai, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1297-1299, 査読有, DOI: 10.1246/cl.140351.

Eclipsed columnar packing in crystal structure of sumanenetrione, Binod Babu Shrestha, Yuki Morita, Tatsuhiro Kojima, Masaki, Kawano, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1294-1296, 査読有, DOI: 10.1246/cl.140350.

DFT studies of mechanism and origin of stereoselectivity of palladium-catalyzed cyclotrimerization reactions affording *syn*-tris(norborneno)benzenes, Masahiro Yamanaka, Masumi, Morishima, Yukihiro Shibata, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, *Organometallics* **2014**, *33*, 3060-3068, 査読有, DOI: 10.1021/om500322b.

Correlation between bowl-inversion energy and bowl depth in substituted sumanenes, Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 747-753, 査読有, DOI: 10.1515/pac-2013-1212.

Columnar/herringbone dual crystal packing of pyrenylsumanene and its photophysical properties, Binod Babu

Shrestha, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 841-847, 査読有, DOI: 10.3762/bjoc.10.80.

Beam-Induced graphitic carbon cage transformation from sumanene aggregates, Jun-ichi Fujita, Masashi Tachi, Katsuhisa Murakami, Hidehiro Sakurai, Yuki Morita, Shuhei Higashibayashi, Masaki Takeguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 043107, 査読有, DOI: 10.1063/1.4863739.

キラルバッキーボウル、キラルアザバッキーボウルの不斉合成, 東林修平, 有機合成化学協会誌, **2014**, *72*, 26-38, 査読無, URL: https://www.jstage.jst.go.jp/browse/yuki-goseikyokaishi/72/1/_contents/-char/ja/.

Sumanenylferrocenes and their solid state self-assembly, Berit Topolinski, Bernd M. Schmidt, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Dieter Lentz, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13809-13812, 査読有, DOI: 10.1039/c3dt51569a.

Fluorinated and trifluoromethylated corannulenes, Bernd M. Schmidt, Berit Topolinski, Mihoko Yamada, Shuhei Higashibayashi, Mitsuhiro Shionoya, Hidehiro Sakurai, Dieter Lentz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13872-13880, 査読有, DOI: 10.1002/chem.201301910.

Jet spectroscopy of bucky bowl; electronic and vibrational structures in the S₀ and S₁ states of triphenylene and sumanene, Sachi Kunishige, Megumi Kawabata, Masaki Baba, Takaya Yamanaka, Yuki Morita, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 044313, 査読有, DOI: 10.1063/1.4816636.

Stereoelectronic effect of curved aromatic structures: favoring the unexpected *endo* conformation of benzylic-substituted sumanene, Shuhei Higashibayashi, Satoru Onogi, Hemant Kumar Srivastava, G. Narahari Sastry, Yao-Ting Wu, Hidehiro Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7314-7316, 査読有, DOI: 10.1002/anie.201303134.

[学会発表](計 30 件)

剛直なスリットバタフライ型シクロピリアゼアントラセン類と柔軟なヒドラジノピリアゼン類の合成, 山本浩司, 東林修平, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 ~ 27 日, 同志社大学(京都府・京田辺市).

ヒドラジノバッキーボウルの合成と性質

東林修平, Palash Pandit, 春木理恵, 足立伸一, 熊井玲児, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24~27 日, 同志社大学(京都府・京田辺市).

ヒドラジンユニットを有する新規ヘテロ三次元 π 電子系分子, 東林修平, パイスター分子制御による未来型物質変換拠点第 1 回若手シンポジウム, 2015 年 12 月 12 日, 関西学院大学理工学部(兵庫県・三田市).

三次元スリットシクロピリアゼアセン類と三次元または二次元ヒドラジノペリアゼン類の合成, 山本浩司, 東林修平, 第 108 回有機合成シンポジウム, 2015 年 11 月 5~6 日, 早稲田大学(東京都・新宿区).

ヒドラジノヘリセン型ピアクリジン誘導体の酸塩基刺激による可逆的電子移動不均化反応, 山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 焼山佑美, 河野正規, 東林修平, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24~26 日, 愛媛大学(愛媛県・松山市).

Acid-responsive electron transfer disproportionation of N-N linked bicarbazole derivatives, Palash Pandit, Koji Yamamoto, Toshikazu Nakamura, Katsuyuki Nishimura, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Go Nakamura, Shigeyuki Masaoka, Ko Furukawa, Yumi Yakiyama, Masaki Kawano, Shuhei Higashibayashi, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2015 年 7 月 5~10 日, Madrid(Spain).

Acid/base-regulated reversible electron transfer disproportionation of N-N linked biacridine derivatives, Koji Yamamoto, Palash Pandit, Toshikazu Nakamura, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Go Nakamura, Shigeyuki Masaoka, Shuhei Higashibayashi, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2015 年 7 月 5~10 日, Madrid(Spain).

ジアザヘリセン類の酸応答性電子移動不均化反応, 東林修平, 山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 焼山佑美, 河野正規, 第 107 回有機合成シンポジウム, 2015 年 6 月 9~10 日, 慶応義塾大学(東京都・港区).

Hydrazinohelicenes - new acid-responsive π -conjugated organic molecules -, Shuhei Higashibayashi, 1st International Symposium on π -System Figuration, Grant - in - Aid for Scientific Research on Innovative Areas 「 π -System Figuration: Control Electron and Structural Dynamism for Innovative Functions」, 2015 年 4 月 30 日, 大阪大学中之島センター(大阪府・大阪市).

酸応答性ピカルバゾール誘導体, Palash Pandit, 山本浩司, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 東林修平, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26~29 日, 日本大学(千葉県・船橋市).

酸応答性ピアクリジン誘導体, 山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 東林修平, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26~

29日, 日本大学(千葉県・船橋市).
スマネトリオンの結晶構造とアニオン種,
東林修平, Binod Babu Shrestha, 森田悠
紀, 大久保敬, 福住俊一, 小島達弘, 河
野正規, 江原正博, 櫻井英博, 第25回基
礎有機化学討論会, 2014年9月7~9日,
東北大学(宮城県・仙台市).

スマネトリオンの結晶構造とアニオン種,
東林修平, Binod Babu Shrestha, 森田悠
紀, 大久保敬, 福住俊一, 櫻井英博, 日
本化学会第94春季年会, 2014年3月27
日~30日, 名古屋大学(愛知県・名古屋
市).

Synthesis and Properties of π -Extended
Derivatives of Sumanene, Binod Babu
Shrestha, Sangita Karanjit, 東林修平, 櫻
井英博, 日本化学会第94春季年会, 2014
年3月27日~30日, 名古屋大学(愛知
県・名古屋市).

曲面 共役化合物の立体電子効果:ベン
ジル位置換スマネンの立体配座, 東林修
平, 小野木覚, 櫻井英博, Hemant Kumar
Srivastava, G. Narahari Sastry, Yao-Ting
Wu, 第104回有機合成シンポジウム,
2013年11月6~7日, 早稲田大学(東京
都・新宿区).

おわん型 共役分子バックボウルの合
成, 東林修平, 第30回有機合成化学セミ
ナー, 有機合成化学奨励賞受賞講演,
2013年9月17日~19日, せとうち児島ホ
テル(岡山県・倉敷市).

C_3 symmetric chiral triazasumanene,
Shuhei Higashibayashi, Qitao Tan, Sangita
Karanjit, Masaki Kawano, Hidehiro
Sakurai, 15th International Symposium on
Novel Aromatic Compounds, 2013年7月
28日~8月2日, Taipei(Taiwan).

Stereoelectronic effect of curved aromatic
structure dominating the *endo/exo*
conformational stability in buckybowll,
Shuhei Higashibayashi, Satoru Onogi,
Hemant Kumar Srivastava, G. Narahari
Sastry, Yao-Ting Wu, Hidehiro Sakurai,
15th International Symposium on Novel
Aromatic Compounds, 2013年7月28日
~8月2日, Taipei(Taiwan).

Stereoelectronic effect of curved aromatic
structure dominating the *endo/exo*

conformational stability in buckybowll,
benzylic substituted sumanenes, Shuhei
Higashibayashi, Satoru Onogi, Hemant
Kumar Srivastava, G. Narahari Sastry,
Yao-Ting Wu, Hidehiro Sakurai, The 11th
International Symposium on Functional
-Electron Systems, 2013年6月2~7日,
Arcachon(France).

〔図書〕(計 2件)

Polycyclic Arenes and Heteroarenes:
Synthesis, Properties, and Applications,
Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai,
Wiely-VCH, Ed. Q. Miao, 2015, p61-84.
Chemical Science of π -Electron Systems,
Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai,
Springer, Eds. T. Akasaka, A. Osuka, S.
Fukuzumi, H. Kandori, Y. Aso, 2015,
p91-106.

〔産業財産権〕

出願状況(計 2件)

名称:4,4',10,10'-ビジヒドロアクリジン類及び
その製造方法

発明者:東林修平, 山本浩司

権利者:大学共同利用機関法人自然科学研究
機構

種類:特許

番号:特願 2014-226660

出願年月日:2014年11月7日

国内外の別:国内

名称:1,1',9,9'-ピカルバゾール類、1,1'-ピ
カルバゾール塩類、及びその製造方法

発明者:東林修平

権利者:大学共同利用機関法人自然科学研究
機構

種類:特許

番号:特願 2014-145555

出願年月日:2014年7月16日

国内外の別:国内

取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

東林 修平(HIGASHIBAYASHI, Shuhei)

分子科学研究所・協奏分子システム研究セ
ンター・助教

研究者番号:30338264

(2)研究分担者

該当なし。

(3)連携研究者

該当なし。