

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288020

研究課題名(和文) 固体物性発現を指向したバッキーボウル分子の設計と合成

研究課題名(英文) Design and synthesis of buckybowls having unique solid-state properties

研究代表者

櫻井 英博 (SAKURAI, HIDEHIRO)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00262147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、フラーレン類の部分骨格、あるいはカーボンナノチューブのキャップ構造に相当するおわん型共役化合物「バッキーボウル」が有する固体状態における独特のモルフォロジーを精緻に制御する手法を確立して、電気伝導性、発光性、強誘電性などの様々な物性を発現するための分子設計、及びその合成手法の開発を行うものである。

本研究の最大の成果は、スマネン内部炭素への置換基導入手法の開発に成功したことである。その結果、スマネン骨格の湾曲面を揃えて、金属表面に配列する手法の開発にも成功した。湾曲面の曲面/曲面相互作用を利用したセンサーの開発などに展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Our aim of this research is to establish a method to precisely control the unique morphology in the solid state of the bowl-shaped conjugate compound "Buckybowl" corresponding to the partial skeleton of fullerenes or the cap structure of carbon nanotubes, and to establish a rational molecular design for expressing various physical properties such as light emitting property and ferroelectric property, and development of a synthesis method thereof. The most important result of this research is that it succeeded in developing a method for introducing a substituent to Sumanene internal carbon. As a result, we also succeeded in developing a method of aligning curved surfaces of Sumanene skeleton to metal surfaces. Development of chemical sensors utilizing curved / curved surface interaction of curved plane is expected.

研究分野：有機化学

キーワード：バッキーボウル スマネン 固体物性

1. 研究開始当初の背景

フラーレン類の部分骨格、あるいはカーボンナノチューブのキャップ構造に相当するお椀型共役化合物「バッキーボウル」は、湾曲した π 構造を有するナノカーボン類の基本モチーフとして、大きな関心が寄せられ始めている。特に五回対称基本骨格「コラヌレン」が市販され、多くの研究者が容易にバッキーボウルの化学に参入できるようになり、ここ数年論文数が爆発的に増加している研究分野である。申請者の研究者は三回対称基本骨格「スマネン」の合成(*Science* 2003)や含窒素バッキーボウル「トリアザスマネン」の合成(*Nature Commun.* 2012)などを世界に先駆けて報告するなど、主としてスマネンをモチーフとした研究を推進している。

バッキーボウルは、そのお椀構造に由来した数多くの特徴を有しているが、その中でも特に注目を集めているのが、一部の誘導体において、結晶状態でお椀が積み重なったようなカラム状積層構造を形成し、その軸方向に単純な炭化水素では破格に高いn型電子輸送能を示す点である。

このようなお椀の垂直積層構造は単純なコラヌレンでは示さず、コラヌレン骨格で同様な構造を形成するには複雑な化学修飾を必要とするが、スマネンは無置換状態においても積層構造、かつ右図に示すパターンAのような、積層構造が同一方向に揃い、非常に大きなダイポールモーメントを有する構造を形成し、結果として高い電子輸送能($0.75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)を示すことが明らかとなっている(Hirao, *JACS* 2009)。

このようにバッキーボウル誘導体のn型有機半導体としての可能性に注目が集まっているが、それ以外にも、このようなお椀積層構造を利用したさまざまな物性発現が期待される。しかしながら、現段階での当該分野の最大の問題点は、積層構造を自在にデザインするだけの情報が充分でないことにある。例えば、三回対称トリメチル置換体の場合、各カラムが相殺する方向で積層するB型構造となり、n/p双流性を有するようになるものの、電子輸送能自体は低下する(*BCSJ* 2012)。一方で、一般に積層構造の形成が困難なコラヌレンにおいても、2つのトリフルオロメチル基をオルト位に置換した2回対称誘導体は、スマネンと同様なA型構造となり、その結果、スマネンを凌駕する電子輸送能($0.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)を有する(*Angew. Chem.* 2012)。また、ピレンを導入したスマネンにおいては、ピレン誘導体は示すヘリングボーン型構造よりもお椀積層が優先し、A型構造を形成するとともに、結果としてピレンのパッキングが広がることにより、溶液、固体状態ともに、ピレンモノマー由来の高い発光量子収率を示すことも明らかになってきている(未発表)。さらにホモキラルなトリアザスマネンの結晶においては、ボウルキラリティに由来したヘリカル積層構造を形成した

ことから、ボウルキラリティを利用した応用も考えられる(未発表)。以上のように、スマネン誘導体をはじめとしたバッキーボウルの固体物性を活用するためには、その結晶構造の精密なデザインが不可欠であり、それを実現するための、合成手法の開発を含めた基礎研究が依然として必要とされている。

2. 研究の目的

お椀型共役化合物「バッキーボウル」が有する固体状態における独特のモルフォロジーを精緻に制御する手法を確立して、電気伝導性、発光性、圧電性、強誘電性などの様々な物性を発現するための分子設計、およびその合成手法の開発を行う。

3年の研究において、下記に示す4つの課題を設定する。

[1] 分子デザインを可能にするためのスマネン誘導体の自在合成法の確立

精密な分子デザインのためには、出来るだけ多種類の誘導体が自在に合成できることが前提である。これまでの申請者の研究により多くの誘導体合成が可能になってきたが、例えばスマネンに関しては、オルト2置換誘導体、周縁芳香環上の完全置換体など、依然として合成困難な例が残されている。また一部の化合物を除いて、物性研究のための大量合成法の確立についても依然問題を抱えている。そこで本研究においては、特にオルト置換体の合成と大量合成法の確立を主たる課題とするとともに、積極的にユニークな構造のスマネン誘導体を数多く合成することを目的とする。

[2] スマネン以外の骨格を有するバッキーボウルの合成

5員環と6員環の組み合わせを変えることで、様々な骨格を有するバッキーボウルをデザインすることができ、それぞれ独自の物性、モルフォロジーが期待できる。そこで、スマネン以外のバッキーボウル骨格の構築法の開発を行う。

[3] バッキーボウル結晶のモルフォロジー制御と電気伝導性に関する研究

課題1、2で合成された様々なバッキーボウルの結晶を作成し、その分子構造とモルフォロジーの関係性について何らかの法則性を見出すことを目標にする。また、電気伝導性の測定を行い、n型有機半導体の開発へ向けた分子デザインの指標を得る。

[4] 物性発現に向けた基礎研究

バッキーボウル結晶のカラム状積層構造は、単にn型有機半導体にとどまらず、様々な物性発現が期待される。特に外部刺激に対する応答性とカップルすることで、ユニークな物性へと展開できる可能性がある。具体的には、圧力をかけることにより、お椀の幾何/電子構造が変化することを利用した圧電素子への展開や、お椀構造の反転によりダイポールモーメントが変化することを利用した強誘電体の開発、あるいは、開核性の誘導

体を用いたスピントロニクス、有機磁性体の可能性も考えられる。また、既に一部のスマネン誘導体に関しては、固体（結晶）状態において強い発光性を示す物質も見出されている。そこで、外部研究者との共同研究を通して、これらの物性発現へ向けた基礎研究を実施する。さらに、現在は未だ困難な取り組みであるが、分子構造から結晶構造が予測できるかについて、計算科学によるアプローチも試みる。

3. 研究の方法

主として有機合成化学手法を用いて各課題を進めると同時に、外部との共同研究を含め、合成した分子を用いて物性研究を推進する。また物性研究で得た結果を基に合成分子のデザインへとフィードバックする体制を確立する。

なお、全ての基本化合物となるスマネンについては、大量スケールでの合成プロセスの開発が求められる。したがって、上記研究と平行して、グラムスケール、あるいは将来的にはキログラムスケールのプロセスの確立を目指した研究も行う。

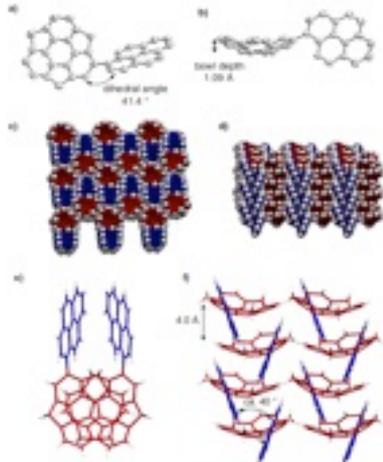
4. 研究成果

[3] および [4] の成果については、[1] [2] の成果の中に、化合物別に記述する。

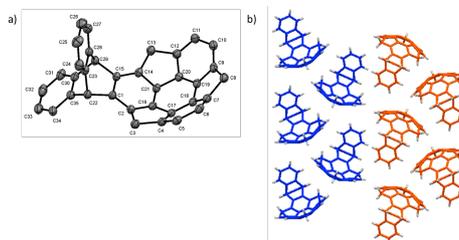
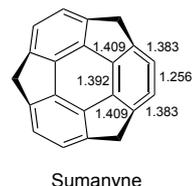
[1] 分子デザインを可能にするためのスマネン誘導体の自在合成法の確立

(1) スマネン周縁芳香環上への官能基化

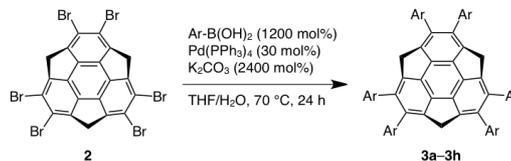
おわん型骨格のスマネンに、典型的な平面型共役化合物であるピレンを連結させた分子を設計合成し、その結晶構造におけるそれぞれのモチーフの役割を調べたところ、お椀による垂直積層構造がより支配的であるが、ピレンユニットもやや緩んだヘリングボーン構造を保持している、いわゆる dual packing 構造を形成していることを明らかにした。このピレン/スマネン連結体の固体物性については本研究期間後も継続して検討する。また、お椀構造の連結体であるスマネン二量体の合成にも成功し、その構造、動的挙動の詳細についても明らかにした。



スマネンのオルト二置換体合成へ向け、ヒドロキシ基を周縁芳香環上に導入し、臭素でプロモ化することにより、オルト置換体の合成に成功した。さらに化学変換したのち、芳香環に3重結合活性種でアラインの一種「スマナイン」を発生させることに成功した。アラインは非常に活性な3重結合種として、各種求核試薬の付加反応や環化付加反応が進行するため、様々なタイプのスマネン誘導体、特に縮環系誘導体の合成が可能となった。例えば、アントラセンとの Diels-Alder 反応により、湾曲構造を有するトリプチセン誘導体の合成を達成した。



スマネンの周縁芳香環上全てに置換基を導入する、いわゆる完全官能基化はこれまで極めて特殊な例しか達成されていなかった。今回3回対称6置換スマネン誘導体の一般的合成法確立へ向けて、最も基本的な官能基であるブロモ基を導入したヘキサブロモスマネンの合成に成功した。またその応用のひとつとして、最も一般的なクロスカップリング反応のひとつである鈴木-宮浦カップリング反応により芳香族置換基が導入できることを明らかにした。

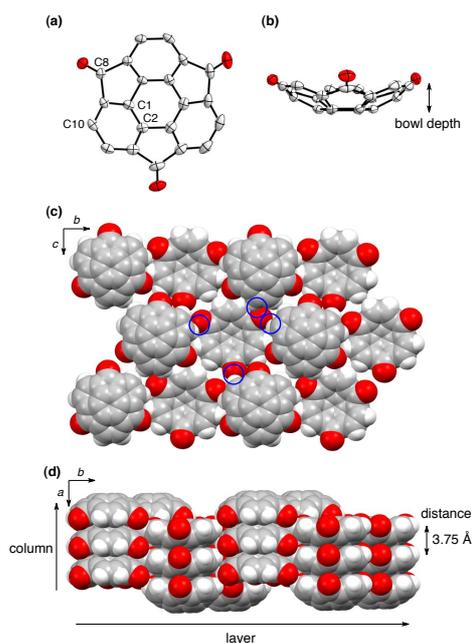


(2) スマネンベンジル位の官能基化

スマネンがコラヌレンなどの他のバッキーボウルと異なる特徴の一つが、反応活性なベンジル位を周縁部に有することである。弁ベンジル位は対応するカチオン、アニオン、カルベン、ラジカルなどの活性種その他、様々な官能基を導入することができる。

そのひとつである、スマネンのベンジル位を全てオキシ化したスマネントリオンについて、今回初めてそのX線単結晶構造解析に成功し、スマネン誘導体では初めて、お椀が完全に重なり合ったエク립スド型積層構造を有していることを明らかにした。これは今後の結晶設計に非常に重要な知見である。

同時にその還元挙動についても明らかにし、2電子還元までは可逆で安定な誘導体が得られることも明らかにした。

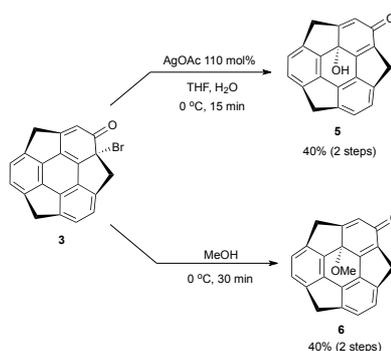
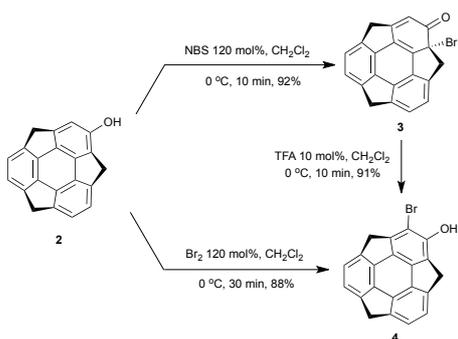


ベンジル位はカルベン種を生成させることが可能であり、低温では基底3重項となることが知られている。このビラジカル様の3重項カルベン種が湾曲パイ系に対してどのような共役系を示すのか興味を持たれる。そこで今回、スマネンモノオンからジアゾスマネンへ誘導し、熱、および光によってスマネニルカルベンの発生を行った。ESR測定により、低温で基底3重項カルベンが発生していることを確認した。またカルベンの典型的な反応であるチオカルボニル化合物との反応性についても検討を行い、様々な共役化合物が合成可能であることを確認した。

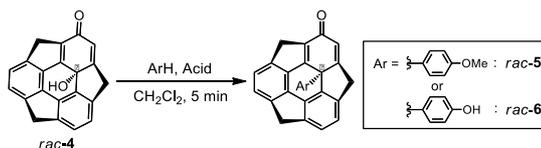
(3) スマネン内部炭素への官能基導入

これまでスマネンへの官能基導入はもっぱら外縁部に限られており、内部炭素へ官能基を導入した例はなかった。実際、本研究を提案した際は、内部炭素の官能基化は想定していなかった。

今回、ヒドロキシスマネンに対し、プロモ化に続く可溶媒分解によって、ヒドロキシ基などの酸素官能基をスマネン内部に導入できることを見出した。



さらに Friedel-Crafts 型の置換反応により、より化学に安定な炭素官能基も導入できることがわかった。実際にこの反応を利用した、スマネン骨格の湾曲面を揃えて、金属表面に配列する手法の開発に成功した。具体的には、安定な炭素-炭素結合を内部炭素に導入した誘導体をさらに化学変換し、硫黄官能基を導入することで金表面に固定化した。その結果、おわんの凹面が表面に配列した金ナノロッドの調製に成功した。本手法を応用することにより、湾曲パイ面の曲面/曲面相互作用を使用したセンサーの開発などに展開可能である。



(4) スマネンの大量合成法の検討

スマネンの原料合成については、使用器具等の検討により、研究当初、数百 mg スケールであったものが、グラムスケール/week のレベルまで向上している。

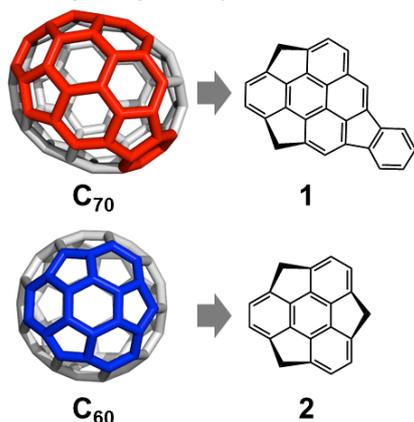
ただし、さらに抜本的な改善を行うために、フロー系システムの導入を検討している。現在、最初のステップのマイクロフロー化に成功しており、収率の向上の検討を行っている。

[2] スマネン以外の骨格を有するバッキーボウルの合成

(1) C₇₀ 部分骨格バッキーボウルの合成

コラヌレンやスマネンに代表されるバッキーボウルの多くは C₆₀ の部分骨格構造が研究対象になっているが、C₇₀ 部分骨格バッキーボウルはその合成例すらほとんど知られていない。しかしながら、C₇₀ の部分骨格にはピレン、アセン構造など、C₆₀ の部分骨格にはなくかつ光物性、電気物性の面で興味を持たれる部分構造を有していることから、特に固体物性発現の点で興味を持たれる。そこで、C₇₀ は C₆₀ に比べより曲率が小さく、バッキーボウルの歪みが小さいことを利用し、C₆₀ の部分骨格であるスマネンからの誘導を試みた。その結果、Wagner-Meerwein 転位を利用し、C₇₀ の 4.0% に相当する部分構造 C₂₈H₁₄ の合成に成功した。この結晶は中心部のナフタレン構

造を底に垂直に積層したパッキングパターンとなり、また電気化学特性、光化学特性は、湾曲構造になっていても、対応する平面構造の芳香族化合物であるインデノピレンと極めて良い一致を示すことがわかった。



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 16 件)

- 1) "Columnar/Herringbone Dual Crystal Packing of Pyrenylsumanene and its Photophysical Properties," B. B. Shrestha, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 841-847.
DOI: 10.3762/bjoc.10.80
- 2) "Correlation Between Bowl-Inversion Energy and Bowl Depth in Substituted Sumanenes," B. B. Shrestha, S. Karanjit, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 747-753.
DOI: 10.1515/pac-2013-1212
- 3) "Eclipsed Columnar Packing in Crystal Structure of Sumanenetrione", B. B. Shrestha, Y. Morita, T. Kojima, M. Kawano, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1294-1296.
DOI: 10.1246/cl.140350
- 4) "Sumanenetrione Anions Generated by Electrochemical and Chemical Reduction", S. Higashibayashi, B. B. Shrestha, Y. Morita, M. Ehara, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1297-1299.
DOI: 10.1246/cl.140351
- 5) "Synthesis of organosoluble and fluorescent aromatic polyketones bearing 1,1'-binaphthyl units through Suzuki-Miyaura coupling polymerization", K. Maeyama, T. Tsukamoto, H. Kumagai, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Polym. Bull.* **2015**, *72*, 2903-2916.
DOI: 110.1007/s00289-015-1443-z
- 6) "Intra- and Intermolecular Reactivity of Triplet Sumanenetrione", K. Kanahara, MD. M. R. Badal, S. Hatano, M. Abe, S. Higashibayashi, N. Takashina, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1612-1617.
DOI: 10.1246/bcsj.20150230
- 7) "Synthesis and Characterization of Poly(arylene vinylene ketone)s Bearing 1,1'-Binaphthylene Units through Mizoroki-Heck Coupling Polymerization", T.

Tsukamoto, K. Maeyama, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1780-1782.

DOI: 10.1246/cl.150833

8) "Thermal stability, solubility, and fluorescence property of poly(arylene vinylene ketone)s bearing 1,1'-binaphthylene units", T. Tsukamoto, K. Maeyama, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *React. Funct. Polym.* **2016**, *100*, 123-129.

DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.014

9) "有機合成からのナノサイエンスへの貢献～ナノ(バッキー)ボウルとナノクラスターに関する研究", 櫻井英博, *生産と技術*, **67**(4), 59-61(2015).

10) "Bowl Inversion and Electronic Switching of Buckybowls on Gold", S. Fujii, M. Zlatdinov, S. Higashibayashi, H. Sakurai, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12142-12149.

DOI: 10.1021/jacs.6b04741

11) "Synthesis of Hydroxysumanene and Substituent Effect of Hydroxy Group on Bowl Inversion Dynamics and Electronic Structure", N. Ngamsomprasert, G. Panda, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11978-11981.

DOI: 10.1021/acs.joc.6b02046

12) "Synthesis of Triaryltriazasumanenes", P. Kaewmati, Q. Tan, S. Higashibayashi, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 146-148.

DOI: 10.1246/cl.160978

13) "Sumanene Derivatives Functionalized at the Internal Carbon", N. Ngamsomprasert, J.-S. Dang, S. Higashibayashi, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 697-700.

DOI: 10.1039/C6CC08970D

14) "Electronic and vibrational structures in the S0 and S1 states of coronene", S. Kunishige, A. Kanaoka, T. Katori, M. Kawabata, M. Baba, T. Yamanaka, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 044309 (8 pages).

DOI: 10.1063/1.4974336

15) "Two-way Correspondence Between Carbon Nanotubes and Caps: Development of a Numerical Algorithm and a Tool for Organic Cap Synthesis", T. Sugai, H. Sakurai, *Carbon* **2017**, *116*, 678-685.

DOI: 10.1016/j.carbon.2017.02.038

16) "A Sumanene-Based Aryne, "Sumanyne"", N. Ngamsomprasert, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, *41*, 446-448.

DOI: 10.1246/cl.161117

[学会発表] (計 13 件)

- 1) Hidehiro Sakurai, "Substituted Sumanenes: From Fundamental to Applied Research", The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Kathmandu, Nepal, November 2014.
- 2) Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, "Synthesis and Properties of Sumanene and its Derivatives", 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies of the Materials Research Society of Singapore & IUMRS (ICMAT2015), Singapore, Singapore, June 28-July 3, 2015.
- 3) Hidehiro Sakurai, "Asymmetric Synthesis of C₃

Symmetric Buckybowls”, Chiral India 2015, Mumbai, India, October 29-30, 2015.

4) 櫻井英博, 「バッキーボウルの化学～スマネン合成を中心に～」, 第1回分子技術若手シンポジウム, 金沢大学, 石川, 2015年11月4日.

5) Hidehiro Sakurai, “Synthesis and properties of substituted sumanenes”, PACIFICHEM2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 17, 2015.

6) Niti Ngamsomprasert, Jing-Shuang Dang, Yumi Yakiyama, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, “Synthesis and Reactivity of Hydroxysumanene: The First Example of the Functionalization at the Internal Carbon”, PACCON 2016, Bangkok, Thailand February 2016.

7) Patcharin Kaewmati, Yumi Yakiyama, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, “Synthesis of C₃-Symmetric Triazasumanene Derivatives”, PACCON 2016, Bangkok, Thailand, February 2016.

8) Niti Ngamsomprasert, Jing-Shuang Dang, Yumi Yakiyama, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, “Synthesis and Reactivity of Hydroxysumanene: New Reaction Site on Sumanene Skeleton”, 日本化学会第96春季年会 2016, 京都 2016年3月.

9) 吉田 悠希, Ngamsomprasert Niti, 東林 修平, 焼山 佑美, 櫻井 英博, “スマネン内部炭素の直接ヒドロキシ化反応及び炭素-炭素結合生成”, 日本化学会第96春季年会, 京都 2016年3月.

10) Hidehiro Sakurai, “Era of JENESYS and EXODASS programs: The first stage of CU-IMS collaboration”, PACCON 2016, Bangkok, Thailand, February 10, 2016.

11) Hidehiro Sakurai, “Substitution at the Internal Carbon of Sumanene: An Example of pi-Figuration”, CURO-pi II, University of Oregon, Eugene, Oregon, USA, September 13, 2016.

12) Hidehiro Sakurai, “Substituted Sumanenes at the Internal Carbon: An Example of pi-Figuration”, 12th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Changsha, China, October 15, 2016.

13) Hidehiro Sakurai, “Synthesis of Nitrogen-doped Curved Aromatic Molecules”, PACCON 2017, Bangkok, Thailand, February 3, 2017.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~sakurai-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井 英博 (SAKURAI HIDEHIRO)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 00262147