

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 15 日現在

機関番号：14401  
研究種目：基盤研究(A)  
研究期間：2010～2014  
課題番号：22245007  
研究課題名(和文) ボウル「スマネン」を基軸とするナノサイエンス

研究課題名(英文) Nanoscience based on a pi bowl "sumanene"

## 研究代表者

平尾 俊一 (Hirao, Toshikazu)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90116088

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,600,000円

研究成果の概要(和文)：フラレーンの部分構造で示されるボウル型分子(ボウル)は、非平面共役系におけるフラレーンやカーボンナノチューブに次ぐ第3の鍵物質群として考えられている。本研究ではボウル「スマネン」を基軸とし、その有機合成・材料的ポテンシャルをさらに顕在化させ日本発のカーボンナノサイエンス・テクノロジーとして世界に発信することを目指し、研究に取り組んだ。具体的には、スマネンの分子変換法の開発、スマネンを遷移金属に対する配位子として捉えた有機金属錯体の合成、スマネンの歪みエネルギーを活用する炭素材料合成法の開発、金属基板表面における動的挙動および分子認識、に焦点を当てて行った。

研究成果の概要(英文)：Bowl-shaped  $\pi$ -conjugated molecule with a partial structure of fullerene (bowls) could provide the third key materials in addition to fullerenes and carbon nanotubes in non-planar carbon materials. In this study, we focused on a bowl sumanene, and conducted to reveal the potential for organic synthesis and materials as a carbon nanoscience and nanotechnology from Japan. More specifically, we studied the following subjects: 1. development of molecular transformation of sumanene, 2. synthesis of organometallic complexes using sumanene as a ligand, 3. development of synthetic method for the carbon materials utilizing the strain energy of sumanene, 4. dynamic behavior and molecular recognition on a surface of metal substrate.

研究分野：有機合成化学、機能有機化学

キーワード：スマネン ボウル 共役系分子 メタロセン 含窒素グラファイト

### 1. 研究開始当初の背景

フラーレンの部分構造で示されるボウル型分子 ( $\pi$ ボウル) は、非平面  $\pi$  共役系におけるフラーレンやカーボンナノチューブに次ぐ第3の鍵物質群として考えられている。近年、コラスレン (図1) を中心にボウル型構造を分子群が注目を集め、国際的に活発な研究が展開されている。中でも  $C_{3v}$  対称性を有する基本フラグメントであるスマネン (1) は、コラスレンをはじめとする他の  $\pi$  ボウルと異なり、外周部が芳香環だけでなく反応活性なベンジリックなメチレン基を3箇所有する特徴的な分子である (図1)。当研究室では、スマネンの最初の合成を達成するとともに<sup>1</sup>、その構造、動的挙動、誘導化、高湾曲  $\pi$  ボウル合成、錯形成、有機半導体的応用等の研究にこれまで取り組み、コラスレンなどとは異なるスマネン特有の高湾曲  $\pi$  ボウル合成アプローチ、錯形成挙動、有機半導体特性を明らかにしてきた<sup>2</sup>。

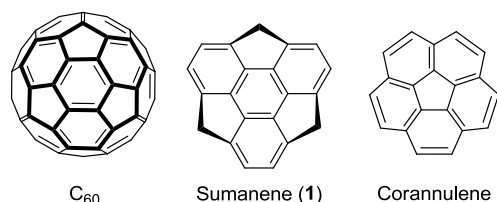


図1. フラーレン  $C_{60}$ 、スマネン (1)、コラスレン

### 2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では  $\pi$  ボウル「スマネン」を基軸とし、その有機合成・材料的ポテンシャルをさらに顕在化させ日本発のカーボンナノサイエンス・テクノロジーとして世界に発信することを目指した。

### 3. 研究の方法

上述の目的に対して、下記の4つの大きなテーマに主に取り組み、①有機合成に基づくスマネンの分子変換法の開発、②スマネンを遷移金属に対するボウル型配位子として捉えた有機金属錯体の合成、③スマネンの歪みエネルギーを活用する炭素材料合成法の開発、④金属基板表面における動的挙動および分子認識。

### 4. 研究成果

#### ① スマネンの分子変換法の開発

これまで、スマネンのベンジルアニオンを経由する求核置換反応による誘導化を報告してきたが、求電子剤の導入や  $n$  型半導体としての潜在性からモノオキソスマネン 2 およびトリオキソスマネン 3 を合成した (図2)。2 の X 線結晶構造解析では、ボウル型構造がカラム状にスタッキングしていることが示された (図3)。合成した 2 に対して、求核剤として  $p$ -トルイジンと反応させ対応するイミン 4 を得た。また、2 に対して、臭化メ

チルマグネシウムを作用させるとボウルの外側から選択的に付加反応が進行した (図2)。

次に、スマネン自身をビルディングブロックとする  $\pi$  共役系オリゴマーおよびポリマーを指向し、スマネンの2量体の合成を行

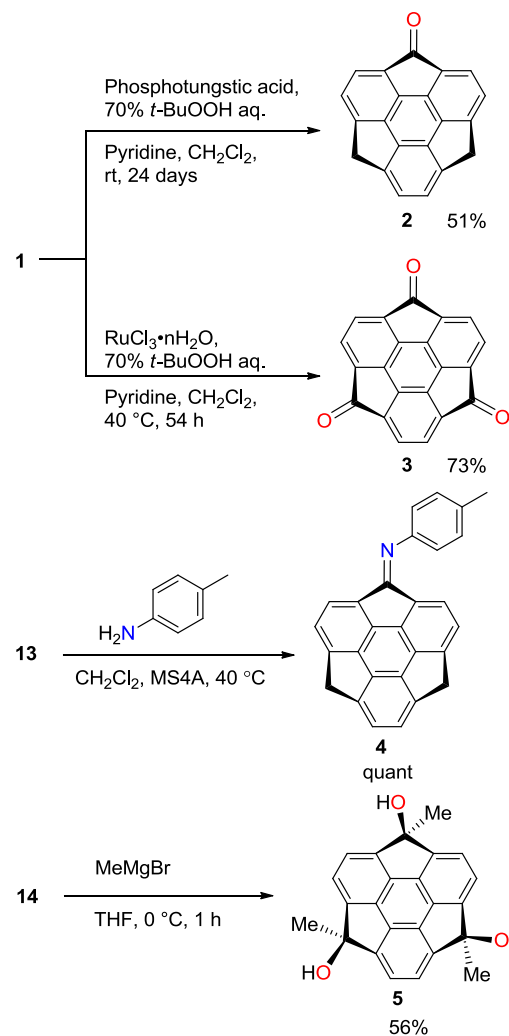


図2. モノオキソスマネン 2 およびトリオキソスマネン 3 の合成と誘導化

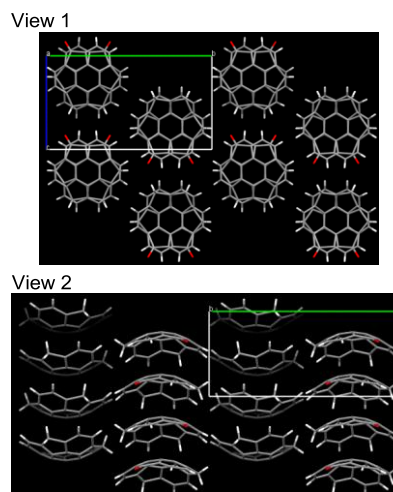


図3. モノオキソスマネン 2 の X 線結晶構造

った (図4)。ブロモスマネンをワンポット  
 ホウ素化-鈴木・宮浦カップリング反応により  
 アリール位で連結したビスマネニル **6** を合  
 成した (図4)。この化合物はボウル構造に  
 基づくキラリティーを2つのボウルがそれ  
 ぞれ有しており、またキラリティーはボウル  
 反転により反対になる興味深い特徴を持っ  
 ている。NMR 実験と DFT 計算より MM/PP 体が  
 主として生成していることを見出した。

また、**2** をマクマリーカップリングするこ  
 とでベンジル位同士で2重結合を介して連  
 結したビスマネニリデン **7** を合成した (図4)。  
 DFT 計算より2つのボウルが同方向を向いた  
 ものと逆方向を向いた構造 (図4) のうち、  
 後者の方が安定であることが示唆された。

有機合成が発展した現在でも、本来平面の  
 ベンゼン環が湾曲した高歪み分子の合成は

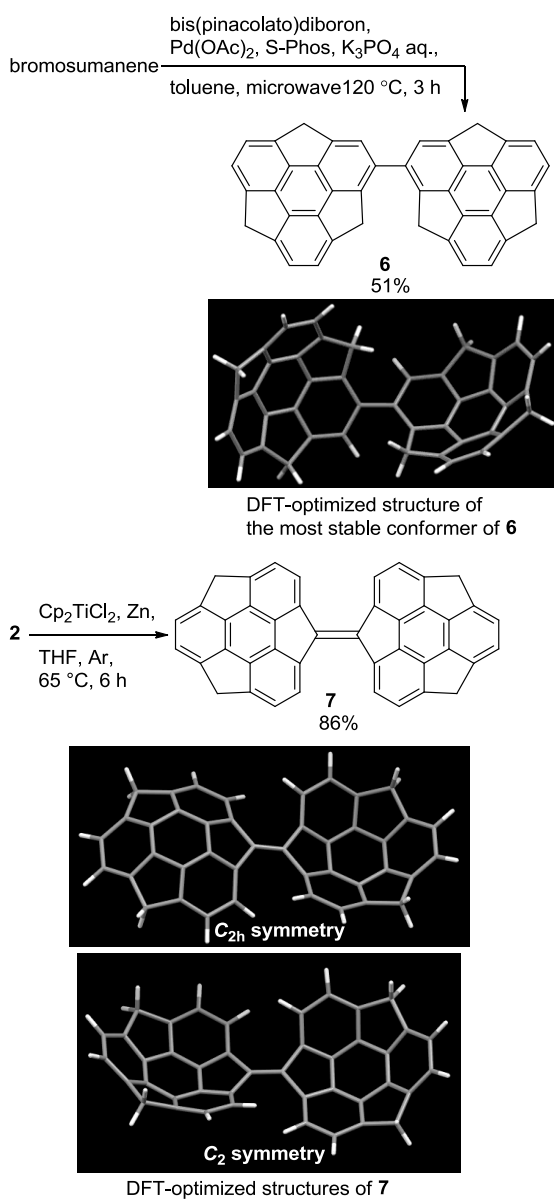


図4. ビスマネニル **6** およびビスマネニリデン **7** の合成とそれらの DFT 計算による最適化構造

挑戦的な課題である。本研究では、スマネン  
 を出発物質としてより湾曲の大きなヘミフ  
 ラーレン骨格を有する化合物 **9** の合成を行っ  
 た (図5)。

まず、**1** とベンゾフェノン誘導体を塩基の  
 存在下、縮合させ対応する  $\pi$  共役系の拡張さ  
 れた化合物 **8** を合成した。次に、DDQ と  
 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  の存在下、分子内脱水素酸化反応に  
 より **9** を高収率で合成した (図5)。興味深  
 いことに、環化の位置選択性は完全に制御さ  
 れ、単一の化合物として **9** が得られた。NMR  
 による反応追跡から、環の巻き替えが可逆的  
 に起こり、最安定な環化体が最終的得られた  
 ものと考えている。

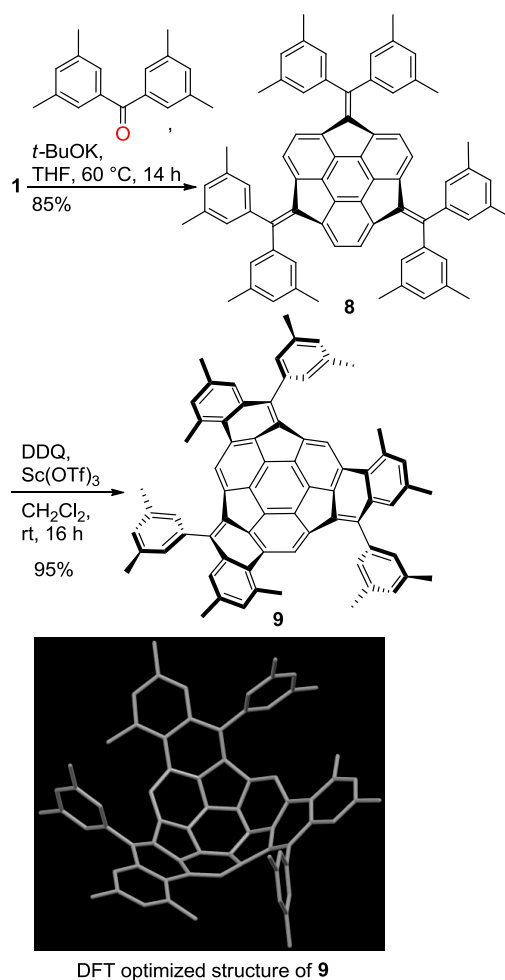
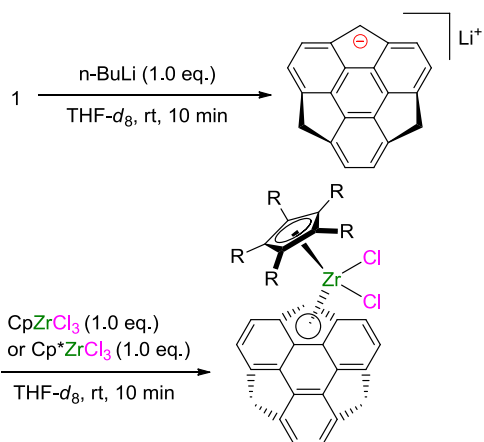


図5. ヘミフラレン骨格を有する化合物 **9** の合成とその DFT 計算による最適化構造

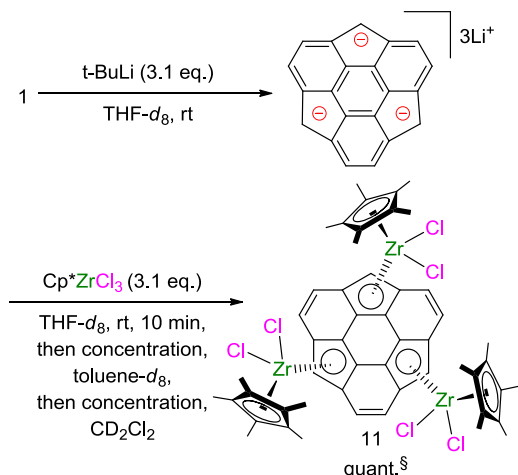
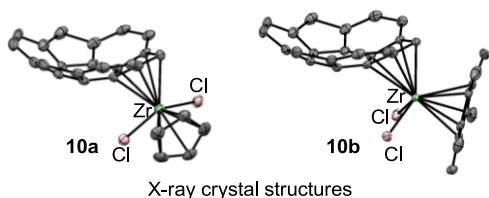
## ② $\pi$ ボウル遷移金属錯体の合成

ボウル型の  $\pi$  共役系と遷移金属がどのよ  
 うに相互作用するのは、フラレンの発見以  
 来多くの注目を集めてきた。スマネンはベン  
 ジル位にアニオンを発生させることができ、  
 これはシクロペンタジエニル様のアニオンと  
 考えられるため、メタロセン型錯体への展開  
 が可能であると考えられる。このような  $\pi$  ボ  
 ウル遷移金属錯体は、これまで知られてい  
 ない。

スマネン(1)のベンジルモノアニオンを発生させ、これをCpZrCl<sub>3</sub>あるいはCp\*ZrCl<sub>3</sub>で捕捉することにより、対応する単核スマネニルジルコノセンジクロリド錯体 **10a** および



**10a**: R = H, 90%,<sup>§</sup> isolated yield: 15% (recrystallization)  
**10b**: R = CH<sub>3</sub>, 90%,<sup>§</sup> isolated yield: 42% (recrystallization)



<sup>§</sup>Judging from the <sup>1</sup>H NMR spectrum of the crude product.

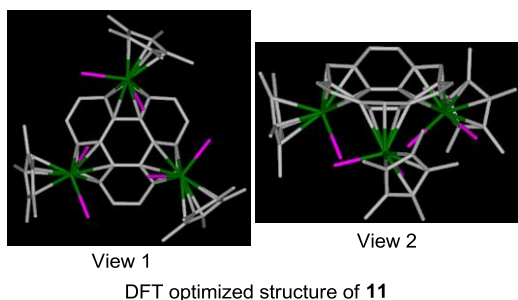


図6. 単核スマネニルジルコノセンジクロリド錯体 **10a** および **10b** の合成とそれらの X 線結晶構造、三核スマネニルジルコノセンジクロリド錯体 **11** の合成と DFT 計算による最適化構造

**10b** を合成した (図6)。これらの単結晶 X 線結晶構造解析より、いずれもボウルの外側から錯形成していることが明らかになった。

また、**1** からベンジルトリアニオンを発生させ同様に CpZrCl<sub>3</sub> で捕捉することにより、対応する三核スマネニルジルコノセンジクロリド錯体 **11** を合成した (図6)。DFT 計算よりボウルの外側からの錯形成が示唆された。

### ③ スマネンの歪みエネルギーを活用する炭素材料合成法の開発

含窒素グラファイト様炭素は、燃料電池における正極にて酸素還元触媒として機能するため、高価な白金触媒に代わる材料として近年注目を集めている。我々はボウル型π共役系分子スマネンが有する歪みに着目し、この歪みエネルギーを活用するレーザー誘起含窒素グラファイト化を行った。

スマネンモノオンイミン **4** およびトリアニリン鎖で架橋された分子 **12** のレーザー誘起グラファイト化により、含窒素グラファイト様炭素化を行った (図7)。炭素化に適したレーザー強度を探索するため、時間分解マイクロ波伝導度測定を行い、最適値を求めた。得られた化合物は、ラマンスペクトルからグラファイト様化合物であることが確かめられた。このグラファイト様化合物の窒素と炭素の含有比は、化合物 **4** あるいは **12** の含有比と大きく変わらず、窒素がこの条件で脱離せずに保持されていることが判明した。また、XPS 分析から触媒活性に有効であると考えられているグラファイト様炭素が全窒素のうち後者の系では 35% を占めていることが

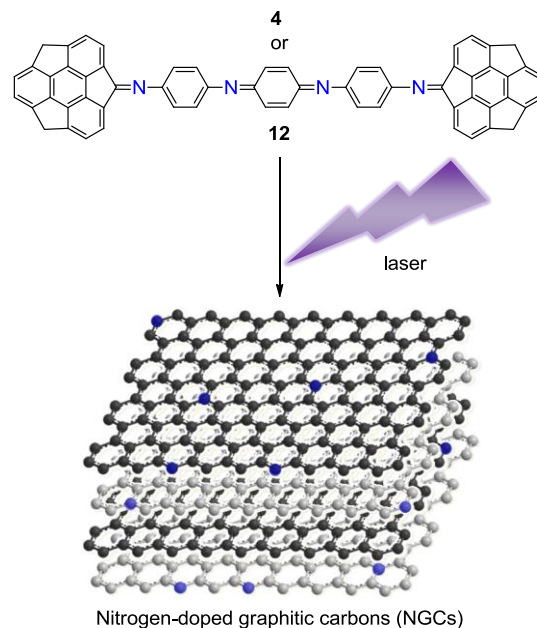


図6. スマネンモノオンイミン **4** およびトリアニリン鎖で架橋された分子 **12** のレーザー照射による含窒素グラファイト様炭素合成



明らかになった。これらの検討過程で、時間分解マイクロ波伝導度測定を用いることで、化合物のレーザー誘起グラファイト化のし易さを分析できることを見出した。また、ラマン分光計に備えられているレーザーの強度を変えながら、ラマン測定を行うことで、その場でレーザー誘起グラファイト化の進行を確認できることも見出した。これにより、レーザー強度に対する化合物のグラファイト化の閾値を迅速に測定することを可能にした。

#### ④ スマネンの金属基板表面における動的挙動および分子認識

ボウル型構造のスマネンはホスト分子としてそのボウル構造に基づくゲスト分子の包接が期待できる。そこで、スマネンの単分子膜を Ag(111) 上させ、分子認識能を有する機能性薄膜構築を目指した。

Ag(111) 上に吸着させたスマネン単分子膜

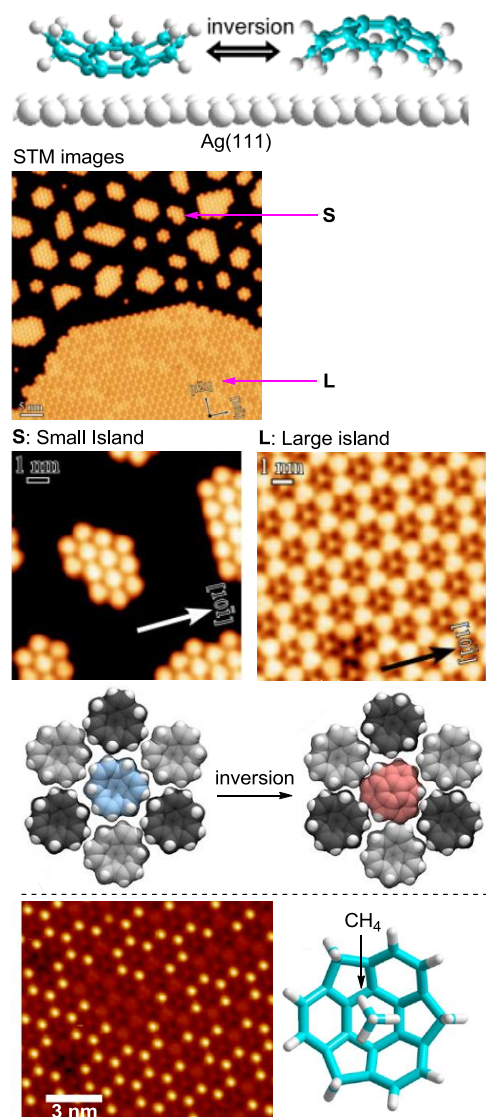


図 7. Ag(111) 上におけるスマネン単分子膜の STM 画像、その単分子膜におけるメタンの吸着

を STM で観察すると、少ない数のスマネンが集合し形成された小さな島では凹面を上にする向きで吸着していたのに対し、多くのスマネンが集合して形成された大きな島では 6 つのスマネンに囲まれたスマネンが反転し凸面が上を向くことが判明した (図 7)。また、この単分子膜にメタンガスを導入するとスマネンの凹面にメタン分子が吸着することが明らかになった (図 7)。

#### <引用文献>

1. H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao *Science*, **301**, 1878 (2003).
2. T. Amaya, T. Hirao, *Chem. Commun.*, **47** (38), 10524 (2011), and the other related references are cited therein.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Toru Amaya, Takanori Ito, Toshikazu Hirao, Construction of a Hemifullerene Skeleton: A Regioselective Intramolecular Oxidative Cyclization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (18), 3531-3535 (2015) DOI: 10.1002/anie.201500548. (査読有)
- ② Toru Amaya, Toshikazu Hirao, Chemistry of Sumanene, *Chem. Rec.*, **15** (1), 310-321 (2015) DOI: 10.1002/tcr.201402078. (査読有)
- ③ Rached Jafaar, Calro A. Pignedoli, Giovanni Bussi, Kamel Ait-Mansour, Oliver Groening, Toru Amaya, Toshikazu Hirao, Roman Fasel, Pascal Ruffieux, Bowl Inversion of Surface Adsorbed Sumanene, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (39), 13666-13671 (2014) DOI: 10.1021/ja504126z. (査読有)
- ④ Toru Amaya, Yuki Takahashi, Toshiyuki Moriuchi, Toshikazu Hirao, Sumanenyl Metallocenes: Synthesis and Structure of Mono- and Trinuclear Zirconocene Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (36), 12794-12798 (2014) DOI: 10.1021/ja5072459. (査読有)
- ⑤ Toru Amaya, Yuhi Inada, Yasutomo Shimizu, Akinori Saeki, Ryotaro Tsuji, Shu Seki, Toshikazu Hirao, Sumanenemonoone Imines Bridged by Redox-Active  $\pi$ -Conjugated Unit: Synthesis, Stepwise Coordination to Palladium(II), and Laser-Induced Formation of Nitrogen-Doped Graphitic Carbon, *Chem. Asian J.*, **9**(9), 2568-2575 (2014) DOI: 10.1002/asia.201402242. (査読有)

- ⑥ Toru Amaya, Takanori Ito, **Toshikazu Hirao**,  
Synthesis and Characterization of Bisumanenyliidene, *Eur. J. Org. Chem.*, (17), 3531-3535 (2014) DOI: 10.1002/ejoc.201402168. (査読有)
- ⑦ Yuhi Inada, Toru Amaya, Yasutomo Shimizu, Akinori Saeki, Takeo Otsuka, Ryotaro Tsuji, Shu Seki, **Toshikazu Hirao**, Nitrogen-doped Graphitic Carbon Synthesized by Laser Annealing of Sumanenemone Imine as a Bowl-shaped  $\pi$ -Conjugated Molecule, *Chem. Asian J.*, **8**(11), 2569-2574 (2013) DOI: 10.1002/asia.201300500. (査読有)
- ⑧ Toru Amaya, Kenji Kobayashi, **Toshikazu Hirao**,  
Synthesis and Characterization of Bisumanenyl, *Asian J. Org. Chem.*, **2**(8), 642-645 (2013) DOI: 10.1002/ajoc.201300091. (査読有)
- ⑨ 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**(19), 8049-8052 (2011) DOI: 10.1021/jo2012412. (査読有)
- ⑩ Toru Amaya, **Toshikazu Hirao**,  
A Molecular Bowl Sumanene, *Chem. Commun.*, **47**(38), 10524-10535 (2011) DOI: 10.1039/c1cc12532j. (査読有)

[学会発表] (計 4 8 件)

- ① 新しい研究領域を目指して  
○平尾俊一、有機合成新春講演会、2015年1月20日、大阪科学技術センター(大阪府)(招待講演)
- ② 機能的レドックス系の構築に魅せられて  
○平尾俊一、大阪大学基礎工学研究科特別講演、2014年12月12日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府)(招待講演)
- ③ Bowl-Shaped Molecule “Sumanene” Complexes  
**Toshikazu Hirao**, XXV International Conference on Organometallic Chemistry, 2012年9月2~7日、リスボン大学(ポルトガル)(招待講演)
- ④ Sumanene, a Novel  $\pi$  Bowl  
**Toshikazu Hirao**, 14<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic

Compounds, 2012/7/26, オレゴン大学(アメリカ合衆国)(基調講演)

- ⑤  $\pi$  共役系ハイブリッドシステムの構築  
○平尾俊一、大阪大学ナノ理工学人材育成産学コンソーシアム第4回情報交流会「有機無機ハイブリッド材料・デバイス」、2011年1月28日、大阪大学中之島センター(大阪府)(基調講演)
- ⑥ ボウル型ナノカーボン分子スマネンの化学  
○平尾俊一、第4回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム、2010年11月20日、シーパル須磨(兵庫県)(招待講演)

[図書] (計 3 件)

- ① **Toshikazu Hirao**, Toshiyuki Moriuchi, Toru Amaya, Akiya Ogawa, Akihiro Nomoto, Annika Groß, Springer, Functionalized Redox Systems: Synthetic Reactions and Design of  $\pi$ - and Bio-conjugates, 2015, 736 (1-152).
- ② Toru Amaya, **Toshikazu Hirao**, Wiley, Advances in Organometallic Chemistry, 2014, 736 (187-203).
- ③ **Toshikazu Hirao**, Toru Amaya, Wiley, Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry, 2011, 413 (187-203).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平尾 俊一 (HIRAO, Toshikazu)  
大阪大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 90116088

(2) 研究分担者

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

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

森内 敏之 (MORIUCHI, Toshiyuki)  
関 修平 (SEKI, Shuhei)  
奥村 光隆 (OKUMURA, Mitsutaka)  
Rolfe H. Herber  
Ronald J. Pugmire  
Roman Fasel