

令和元年6月6日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102002

研究課題名(和文) バッキーボウルをモチーフとする湾曲造形

研究課題名(英文) Curved Pi Figuration based on the bucky bowl motif

研究代表者

櫻井 英博 (Sakurai, Hidehiro)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：00262147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 85,330,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、フラレン部分骨格であるおわん型分子「バッキーボウル」の独特な特徴を活用し、湾曲造形イノベーションを目指すものである。  
主な成果として、合成面では数多くの新たなバッキーボウル、特に含窒素ヘテロバッキーボウルの合成に成功し、それらがユニークな性質を示すことを明らかにした。また、スマネンをモチーフとする様々な超分子構造の構築に成功し、圧力特性や孤立空孔ネットワーク構造の形成など、従来では困難であった機能の発現に成功した。さらにスマネンのボウル反転を利用した高密度メモリーの開発の可能性についても示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この5年間の基礎研究によって、日本オリジナルの分子である「スマネン」が、他の物質では実現できない、様々なユニークな性質を示すことを明らかにすることができた。今後、実用化へ向けた検討を開始することで、真に日本発の材料開発に繋がることが期待される。

研究成果の概要(英文)：This study aims to make use of the unique features of the bowl-shaped molecule "buckybowl", a partial framework of fullerenes.  
we succeeded in the synthesis of many novel buckybowls, particularly nitrogen-containing heterobuckybowls, and revealed that they exhibited the unique character. We also succeeded in the construction of the supra-molecular structure using sumanene as a motif, and they showed several properties such as anisotropic pressure response, the formation of the isolated pore system, and an elastic discotic liquid crystals, and all of which has never been observed in the previous systems. In addition, we also elucidated the possibility of the high-density memory applied by bowl-inversion of sumanene on the metal surface.

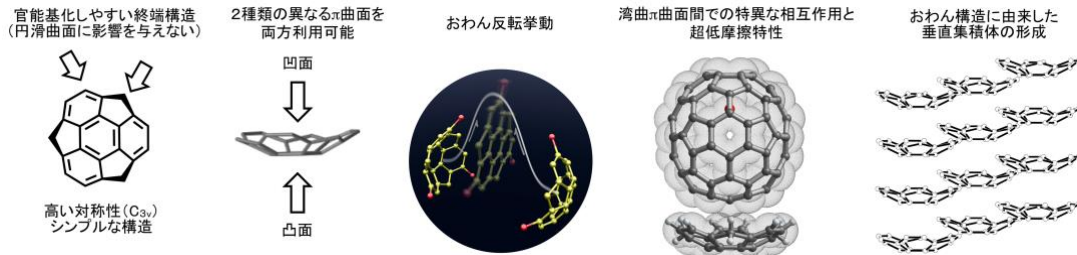
研究分野：有機化学

キーワード：合成化学 ナノチューブ・フラレン ナノ材料 バッキーボウル 高分子錯体 スマネン

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 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、おわん型共役化合物「バッキーボウル」は、湾曲した $\pi$ 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ている。わずか炭素数20程度の基本バッキーボウルにおいても、そのシンプルな構造にもかかわらず、湾曲構造に由来した数多くの特性が発現する。また、フラーレンと異なり分子の表裏が存在し、それぞれが異なる性質を持つ。さらに、終端構造を有しているために、湾曲面を残したまま更なる化学修飾が可能であり、まさに $\pi$ 造形の中心を担う化合物群である。我々は三回対称基本骨格バッキーボウル「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、高い評価を受けている。特にスマネンはその分子の対称性や、2種類の異なる終端構造から、バリエーションに富む官能基変換が可能である点で魅力的である。



バッキーボウルの構造に由来した特徴のうち、今回は特に以下の3つの特徴に着目した。

- 1) おわん構造に由来するカラム状積層構造を形成し、伝導特性等の物性を発現する (Intrinsic- $\pi$ )
- 2) おわん反転などの動的挙動により、 $\pi$ 系の三次元構造や、双極子モーメントなどの物性の動的な変化を誘起する (Dynamic- $\pi$ )
- 3) フラーレンなどの同様な $\pi$ 曲面間に構造特異的な相互作用や超低摩擦特性が観測される (Elastic- $\pi$ )

これらの特徴は、今回の本領域の目指す3つの機能にそれぞれ対応しており、 $\pi$ 造形科学において、スマネンを代表とするバッキーボウル分子群が、湾曲 $\pi$ 造形の重要なモチーフとして利用できる着想するに至った。

### 2. 研究の目的

以下の3つのテーマを設定し、独自研究ならびに協働研究を展開することを目的とした。

#### 1) 合成化学を駆使した新たなバッキーボウルモチーフの造形

バッキーボウルや、炭素骨格の一部をヘテロ原子で置換したヘテロバッキーボウル骨格およびそれらの置換体について、これまで未開発であった新骨格や新合成経路を開拓し、湾曲 $\pi$ 造形が本質的に有する構造の美しさを追求する。これと同時に、集合体形成や、特定の機能発現など、目的に応じた誘導体の自在合成、およびその大量供給手法を提供する。これらの分子を動的な集積構造体のモチーフとして A02 班に提供する。

#### 2) バッキーボウルおよびその集合体を用いた機能創出

バッキーボウル自身が持つ Intrinsic な特性を生かした電子輸送性材料や、バッキーボウルの積層集合体が示す Dynamic な特性を生かした有機強誘電体、圧電素子などの開発を目指す。

#### 3) バッキーボウルの構造特異的な相互作用や超低摩擦特性を生かした機能発現

バッキーボウルはフラーレンと同様な円滑曲面を有し、フラーレンやグラフェン表面で観測されるような超低摩擦特性と同時に、その終端構造からの化学変換によってさまざまな「パーツ」を更に組み込むことが可能であることから、バッキーボウルはいわば分子機械の「部品」として用いることができると期待される。そこでバッキーボウルの機械的特性を評価し、分子機械のデザインへ至る道筋を探求する。

### 3. 研究の方法

テーマごとに具体的な計画は以下の通りである。

#### 1) 合成化学を駆使した新たなバッキーボウルモチーフの造形

##### 1-1) 集合体形成に適するスマネン誘導体の合成と A02 班への提供

バッキーボウルの特徴のひとつに、おわん構造に由来する「やわらかな (動的な)」垂直積層構造を形成することが挙げられるが、その特徴に加え、主として A02 班で開発されているその他の集積補助基を積極的に導入することで、更に特徴ある動的集合体の形成を目指し、それらのサンプルを A02 班に提供する。

##### 1-2) 新骨格、含ヘテロ元素バッキーボウルの合成と基礎物性評価

歪み $\pi$ 造形を展開する上で、常に新たな骨格の探索は重要である。他の対称性を有する骨格の合成法を確立する。特に炭素骨格の一部をヘテロ原子で置換したヘテロバッキーボウルの合成に注力し、これらの電子的構造的特性を評価する。

##### 1-3) 基本骨格「スマネン」の大量合成法の確立

スマネン合成を数十グラムや、さらにはキログラムスケールにまでスケールアップするには、現在化学量論量用いている試薬の触媒化や、プロセスの簡略化、フロープロセスの導入など、課題が多く残されている。また、三回対称スマネン誘導体の合成に関しては、現在ノルボルナジエンから10工程を必要とするため、工程の短縮化が望まれる。そこで、スマネンの大量合成プロセスの確立、および三回対称スマネン誘導体の短工程化についても検討を行う。

#### 2) バッキーボウルおよびその集合体を用いた機能創出

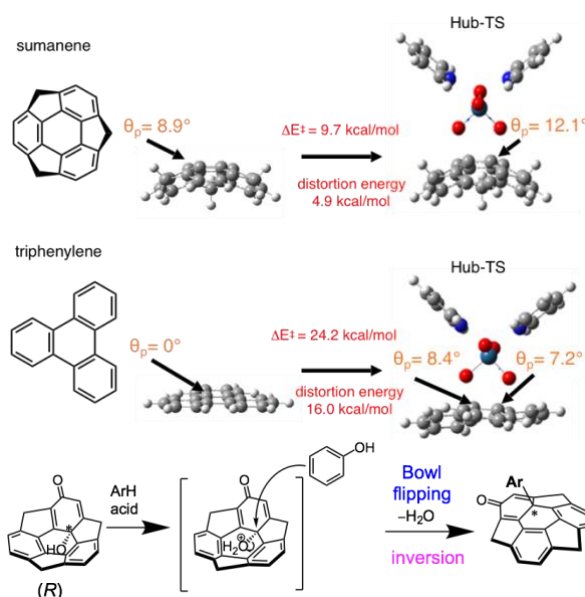
バッキーボウルが示す特徴的な結晶構造を活用して、電子輸送能や誘電率測定などを行い、目的に応じた材料開発を行う。また、バッキーボウルの構造に由来した液晶、高分子錯体、水素結合ネットワークなどを創出し、その3次元性を生かした機能の創出を目指す。

### 4. 研究成果

#### 4-1) スマネンの大量合成手法の開発、およびスマネン誘導体の Intrinsic な性質に関する研究

スマネンの数十グラムスケールの合成に成功し、2017年秋に上市を果たした(東京化成工業との共同研究)。これにより、多くの研究者にスマネンを提供することが可能となり、今後の研究の進展が加速することが期待される。大量合成における問題となっていた第1段階の反応について、マイクロフローシステムを導入することに成功した。これにより反応効率が5倍程度向上し、さらなる大量合成が可能となった。

これまでにも、立体電子効果のお椀の凹凸面の違いなど、スマネンの湾曲性に由来する Intrinsic な性質を明らかにしてきたが、今回新たに曲面性に由来する化学反応性について2つ重要な知見を得た。一つは湾曲性に由来する化学反応性の向上である。これまでも  $C_{60}$  などのフラーレンが付加環化反応に対する高い反応性を有することは知られていたが、通常さらに反応性が高い末端部位を持つもの、あるいは孤立2重結合を有する化合物しか反応例はなかった。今回、孤立2重結合を持たず、かつ活性末端部位を持つスマネンが、四酸化オスミウムと容易に反応し、内部炭素による付加環化反応を受けることを見出した。また理論計算により、その反応活性化エネルギーの低下が、お椀の歪みに由来しており、湾曲効果が直接反応性に影響を及ぼしていることを明らかにした。さらに、スマネンの内部炭素で生じる求核置換反応において、お椀の立体が完全に反転して進行することを実験的に明らかにした。

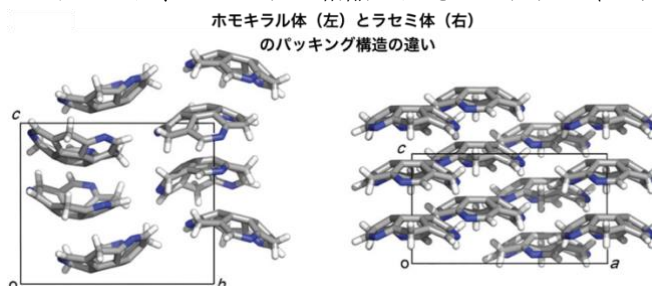


- Nucleophile attacks from the concave side
- Bowl flipping with elimination of  $H_2O$
- Single enantiomer with inversion configuration

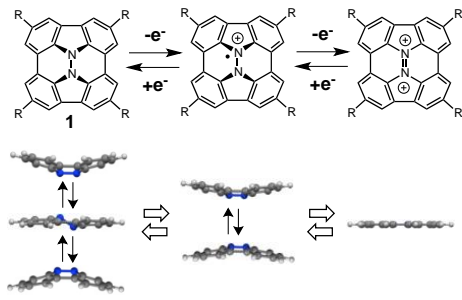
#### 4-2) 新規バッキーボウル、ヘテロバッキーボウルの合成およびその機能創出

スマネン骨格に窒素を3箇所を導入したトリアザスマネン、およびその様々な誘導体の合成に成功した。無置換のトリアザスマネンにおいては、ホモキラル結晶ではそのキラリティに由来したヘリカルカラムナー構造になるのに対し、ラセミ体ではスマネンとほぼ同様の垂直カラムナー構造となることがわかった。また、置換基をデザインすることで、ESIPT-AIEE 活性を有する誘導体を合成することにも成功した。

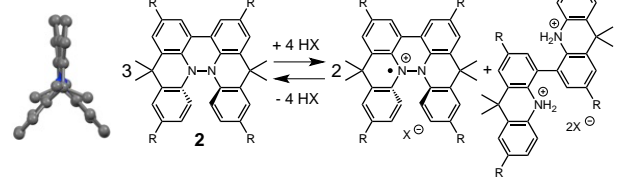
新たな骨格と複数のヘテロ原子の導入効果による新たなヘテロバッキーボウルの物性創出を狙って、ヒドラジン構造を含む  $C_2$  対称バッキーボウルを設計し、その合成検討を行った結果、らせん型、バタフライ型、おわん型、リング型、フレーク型の湾曲構造を持つ新たな湾曲ヘテロ  $\pi$  電子系分子群の創出に成功した。ヒドラジン構造を有する  $C_2$  対称ヘテロバッキーボウルは、レドックス(電子の授受)によって構造が三次元おわん構造と平面構造で可逆的に変化する、従来に無い性質を持つバッキーボウルであることを明らかにした(A03 足立との共同研究)。一方、らせん型分子は酸を加えると電子移動不均化を起こし、酸化された安定ラジカルカチオンと N-N 結合が開裂して還元された分子に変化し、中和すると逆電子移動反応を起こして再び元の **2** にほぼ定量的に戻る酸刺激応答性分子であることを明らかにした。いずれの外部刺激応答性もヘテロ原子と湾曲  $\pi$  電子構造の組み合わせによる相乗効果によって実現された新たな性質である。いずれの分子も外部刺激に応じて、構造、光吸収、蛍光、磁性などの性質が可逆的に変化的ことから、その性質を利用した機能性材料への応用が今後期待される。



レドックス応答性おわん型分子

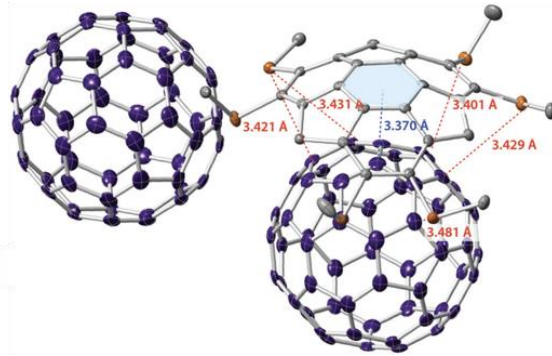
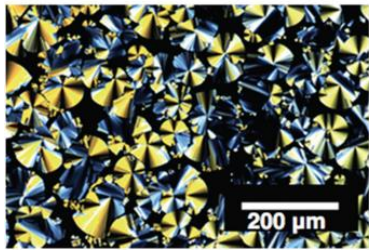


化学刺激(酸)応答性らせん型分子



4-3) スマネンをモチーフとした集合体、超分子構造の創出

これまでバッキーボウルの形状を利用した集合体構造の例はいくつかあったが、バッキーボウルそのものがメソゲンとなる液晶は知られていなかった。今回、スマネン骨格はヘキサゴナルカラムナー相を形成するメソゲンとして機能し、わずかな鎖状置換基を導入するだけで独特な液晶を形成することが明らかになった。また、アルキルチオ基置換スマネンはフラーレンと錯形成することも明らかとなった (A02 福島との共同研究)。

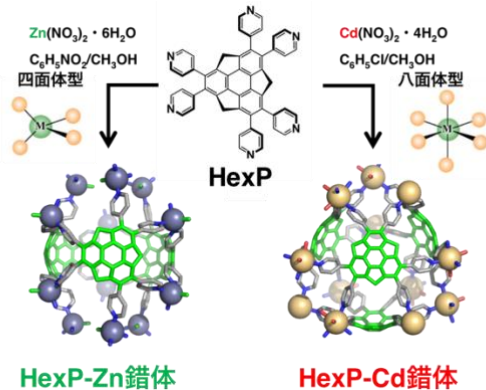
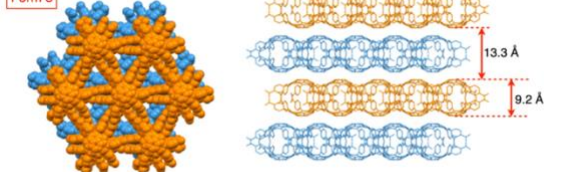


スマネンの芳香環上にカルボキシフェニル基を導入した化合物は、カルボン酸残基を介した水素結合ネットワークを形成し、2種類の波状立体シートを形成することを見出した。このうち、波型の凹凸が重なって玉すだれ状に形成したシートに関しては、静水圧に対して、異方的に収縮する性質を持っていることがわかった。これは曲面同士のシート界面で滑り現象が起きるためと考えられ、スマネンのもつ曲面構造が、その圧力特性に影響を与えていることが明らかとなった (A02 久木との共同研究)。また、スマネン骨格を用いた有機金属構造体 (MOF) の構築にも初めて成功した。スマネンの芳香環上にγ-ピリジル基を導入した配位子を用いたところ、中心金属を変えるだけで (Zn, Cd) 異なる構造体を合成することがわかった。この二つの構造体はいずれもスマネンの曲面性を反映した球状空孔を形成するという極めてユニークな構造を有しているだけでなく、これらの球状空孔はほぼ完全に孤立して物質の出入りが妨げられているにも拘らず無限構造を形成している。すなわちこれらの構造体を用いることで、これまで難しかった反応活性種を規則的に配列することができることが期待される。

Form 2

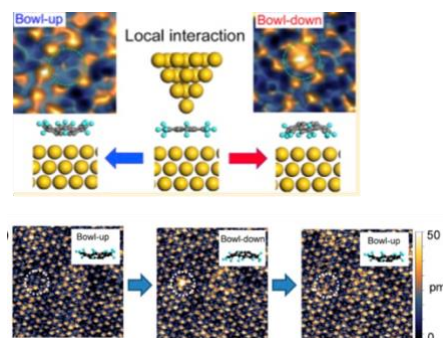


Form 3



#### 4-4) スマネンおよびバッキーボウルを用いた Dynamic および Elastic な性質

バッキーボウルの動的挙動の中でも重要なのが、お椀の凹凸面の相互転換反応である。金属表面に吸着したスマネンでお椀反転を観測することに成功し、かつその制御が可能であることを見出した。Au(111)面上に規則正しくスマネンは下に凸に吸着する。これに対し、STM の探針を近づけると金属表面上でのお椀反転が誘起されるが、その凹凸については STM により観測可能である。このことは原理的にスマネン 1 分子がそれぞれ 0/1 シグナルとなり、極めて高密度のメモリーを開発できる可能性を示している (A03 木口との共同研究)。



#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 37 件) 主な論文 20 件のみ記す (全て査読付き)

- 1) "Sequential double C–H functionalization of 2,5-norbornadiene in flow", H. Kim, Z. Yin, H. Sakurai, J. Yoshida, *React. Chem. Eng.* **2018**, 3, 635-639. DOI:10.1039/C8RE00131F
- 2) "Nucleophilic Substitution at the Internal Carbon of Sumanene Framework with Inversion of Configuration", N. Ngamsomprasert, Y. Yoshida, Y. Yakiyama, N. Ikuma, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 878-880. DOI: 10.1246/cl.180270
- 3) "Application of hydrazine-embedded heterocyclic compounds to high voltage rechargeable lithium organic batteries", T. Shimizu, K. Yamamoto, P. Pandit, H. Yoshikawa, S. Higashibayashi, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 579. DOI: 10.1038/s41598-017-19037-8
- 4) "Internal-peripheral diosmylation of sumanene overcoming the dearomatization hurdle by the distortion of curved  $\pi$ -system", N. Ikuma, Y. Yoshida, Y. Yakiyama, N. Ngamsomprasert, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 736-739. DOI: 10.1246/cl.180156
- 5) "Triazasumanene: an Isoelectronic Heteroanalogue of Sumanene", Q. Tan, P. Kaewmati, S. Higashibayashi, M. Kawano, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 531-537. DOI:10.1246/bcsj.20170384
- 6) "Tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene: Bowl-shaped excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore coupled with aggregation-induced enhanced emission (AIEE)", P. Kaewmati, Y. Yakiyama, H. Ohtsu, M. Kawano, S. Haesuwannakij, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 514-519. DOI:10.1039/C7QM00530J
- 7) "Thermoelectric and Thermal Transport Properties in Sumanene Crystals", H. Kojima, M. Nakagawa, R. Abe, F. Fujiwara, Y. Yakiyama, H. Sakurai, M. Nakamura, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 524-527. DOI: 10.1246/cl.171210
- 8) "Hydrogen-bonded Hexagonal Buckybowl Network", I. Hisaki, H. Toda, H. Sato, N. Tohnai, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15294-15298. DOI: 10.1002/anie.201708115
- 9) "Hexathioalkyl sumanenes: An electron-donating buckybowl as a building block for supramolecular materials", Y. Shoji, T. Kajitani, F. Ishiwari, Q. Ding, H. Sato, H. Anetai, T. Akutagawa, H. Sakurai, T. Fukushima, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 8405-8410. DOI: 10.1039/C7SC03860G
- 10) "Synthesis of a C<sub>70</sub> Fragment Buckybowl C<sub>28</sub>H<sub>14</sub> from a C<sub>60</sub> Fragment Sumanene", S. Hishikawa, Y. Okabe, R. Tsuruoka, S. Higashibayashi, H. Ohtsu, M. Kawano, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1556-1559. DOI:10.1246/cl.170612
- 11) "2,3,5,6,8,9-Hexabromosumanene: Synthesis and Its Application to Suzuki-Miyaura Cross-Coupling", H. Toda, Y. Yakiyama, Y. Shoji, F. Ishiwari, T. Fukushima, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1368-1371. DOI:10.1246/cl.170566
- 12) "A Sumanene-Based Aryne, "Sumanyne"", N. Ngamsomprasert, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, 41, 446-448. DOI:10.1246/cl.161117
- 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) "Synthesis of Triaryltriazasumanenes", P. Kaewmati, Q. Tan, S. Higashibayashi, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 146-148. DOI: 10.1246/cl.160978
- 15) "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
- 16) "Redox-Dependent Transformation of Hydrazinobuckybowl between Curved and Planar Geometries", S. Higashibayashi, P. Pandit, R. Haruki, S. Adachi, R. Kumai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 55, 10830-10834. DOI: 10.1002/anie.201605340
- 17) "Synthesis of three-dimensional butterfly slit-cyclobisazaanthracenes and hydrazinobisanthenes via one-step cyclodimerization and their properties", K. Yamamoto, S. Higashibayashi, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 663-671. DOI: 10.1002/chem.201504144
- 18) "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

19) "Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N-N Linked Bicarbazole and Biacridine Derivatives", P. Pandit, K. Yamamoto, T. Nakamura, K. Nishimura, Y. Kurashige, T. Yanai, G. Nakamura, S. Masaoka, K. Furukawa, Y. Yakiyama, M. Kawano, S. Higashibayashi, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4160-4173. DOI: 10.1039/c5sc00946d

20) "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

〔学会発表〕（計 92 件） 国際会議招待講演リストのみ記す

1) Hidehiro Sakurai, "Colloidal Composite of Hydroxylated Fullerenes and Gold Nanoparticles", C&FC2018, Bangkok, Thailand, December 10-14, 2018.

2) Hidehiro Sakurai, "Sumanene and its Derivatives: C<sub>3</sub> Symmetric Buckybowls", pi-System Figuration Japan-Spain Symposium, Madrid, Spain, November 23, 2018.

3) Shuhei Higashibayashi, "Acid-responsive hydrazinohelicene", The 14th Keio LCC-Yonsei CBMH Joint Symposium, Keio University, Tokyo, November 10-11, 2018.

4) Hidehiro Sakurai, "Sumanene and its Derivatives: C<sub>3</sub> Symmetric Buckybowls", pi-System Figuration European-Japanese Workshop 2018, Dubrovnik, Croatia, November 5, 2018.

5) Hidehiro Sakurai, "Colloidal Composite of Hydroxylated Fullerenes and Gold Nanoparticles", INESS-2018, Astana, Kazakhstan, August 8, 2018.

6) Hidehiro Sakurai, "Colloidal Composite of Gold Nanoparticles and Hydroxylated Fullerenes", 233rd ECS Meeting, Seattle, USA, May 16, 2018.

7) Hidehiro Sakurai, "Colloidal Composite of Gold Nanoparticles and Hydroxylated Fullerenes", 13th IUPAC NMS, Nanjing, China, October 15, 2017.

8) Hidehiro Sakurai, "Chemistry of Sumanene: A Curved Aromatic Molecule", ICYC-2017, Penang, Malaysia, August 16, 2017.

9) Hidehiro Sakurai, "Synthesis of Nitrogen-doped Curved Aromatic Molecules", PACCON 2017, Bangkok, Thailand, February 3, 2017.

10) 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.

11) Hidehiro Sakurai, "Substituted Sumanenes at the Internal Carbon", PERCH-CIC Congress IX, Pattaya, Thailand, June 27, 2016.

12) Hidehiro Sakurai, "Sumanene and its Derivatives: C<sub>3</sub>-Symmetric Buckybowls", 229th ECS Meeting, San Diego, USA, June 1, 2016.

13) Hidehiro Sakurai, "Synthesis and properties of substituted sumanenes", PACIFICHEM2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 17, 2015.

14) Hidehiro Sakurai, "Substituted Sumanenes at the Internal Carbon: An Example of pi-Figuration", 12th IUPAC NMS, Changsha, China, October 15, 2015.

15) Hidehiro Sakurai, "Asymmetric Synthesis of C<sub>3</sub> Symmetric Buckybowls", Chiral India 2015, Mumbai, India, October 29-30, 2015.

16) Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, "Synthesis and Properties of Sumanene and its Derivatives", 8<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies of the Materials Research Society of Singapore & IUMRS (ICMAT2015), Singapore, Singapore, June 28-July 3, 2015.

17) Shuhei Higashibayashi, "Hydrazinohelicenes - New Acid-Responsive  $\pi$ -Conjugated Organic Molecules -", 1st International Symposium on  $\pi$ -System Figuration, Osaka Univ., Osaka, April 2015.

18) Hidehiro Sakurai, "Asymmetric Synthesis of C<sub>3</sub> Symmetric Buckybowls", CURO- $\pi$ , Uji, Kyoto, October 2014.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕（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) 研究分担者

研究分担者氏名：東林 修平

ローマ字氏名：Shuhei Higashibayashi

所属研究機関名：慶應義塾大学

部局名：薬学部

職名：准教授

研究者番号（8桁）：30338264

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。