

機関番号：63903

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350022

研究課題名 (和文) ヘテロフラレン自在合成へのアプローチ

研究課題名 (英文) Approach to versatile synthesis of heterofullerenes

研究代表者

櫻井 英博 (SAKURAI HIDEHIRO)

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・准教授

研究者番号：00262147

研究成果の概要 (和文)：

本研究は、ヘテロ原子を骨格内に含む「ヘテロフラレン」の自在合成を最終目標とし、その合目的なアプローチとして、お椀型共役化合物「ヘテラバッキーボウル」の簡便かつ汎用的な合成手法を開発し、その物性を明らかにすることを目的としている。その結果、基礎となる C_3 バッキーボウルの自在合成法の開発、およびスマネン骨格の外郭 6 員環に窒素原子を C_3 対称で導入したトリアザスマネンの合成に成功した。特に後者は、世界で初めての含窒素ヘテラバッキーボウルである。

研究成果の概要 (英文)：

We succeeded in the construction of the general and versatile route to the C_3 symmetric buckybowls, and in the first synthesis of nitrogen-containing heterabuckybowl "triazasumanene". These results will lead to the development of the synthesis of heterafullerenes, which are expected to the various unique properties as well as the ultimate goal for the synthestic organic chemistry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2009 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2010 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

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：ヘテラフラレン、バッキーボウル、ヘテラバッキーボウル、パラジウムクラスター

1. 研究開始当初の背景

お椀型共役化合物「バッキーボウル」は、フラレン部分構造やカーボンナノチューブの先端構造に相当し、単なるフラレンのモデルとしてだけでなく、ボトムアップ型アプローチによるフラレン・ナノチューブ逐次合成の鍵出発物質として期待されている。バッキーボウル骨格にヘテロ原子を導入する手法を開発することは、直接ヘテラフラ

レンやヘテラナノチューブ合成へのアプローチとなる。また、バッキーボウルはボウル状構造に立脚した独自の物性を示す。例えば溶液状態でボウル反転を引き起こす動的挙動を示すことや、固体状態でカラム状積層構造を形成し電導性を示すことなどが、申請者らの研究により見出されている。従って、お椀構造由来の物性や挙動を利用した分子スケールエレクトロニクスへの応用が期待されており、その骨格内にヘテロ原子を導入す

ることは、電子状態、積層構造の制御に極めて重要な手法を提供する。

以上のように、(ヘテラ) バッキーボウルはヘテロフラレン逐次合成へ向けての基礎研究的側面のみならず、有機電子材料などへの直接的な応用も期待されるため、(ヘテラ) バッキーボウルを自在に設計通りに合成できる一般的な経路を確立することは、極めて重要な課題の一つである。しかしながら従来のバッキーボウルの一般的な合成法は、瞬間真空熱分解法 (FVP) による手法に限られており、汎用的な合成手法は知られていなかった。そこで申請者がこれまで提唱してきた逐次合成によるバッキーボウル合成戦略をさらに一般的なより汎用的な手法にし、実際にヘテラバッキーボウル合成へ応用可能であることを示すことが、本研究分野の発展には不可欠であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、ヘテロ原子を骨格内に含む「ヘテロフラレン」の自在合成を最終目標とし、その合目的なアプローチとして、お椀型共役化合物「ヘテラバッキーボウル」の簡便かつ汎用的な合成手法を開発し、その物性を明らかにすることを目的としている。

将来のヘテロフラレン・ナノチューブの自在合成へ向けて、本応募研究課題の3年間は基礎固めの期間と考え、以下の3点に絞って研究を展開する。

- (1) 基本対称構造を有するバッキーボウルの合成手法の確立
- (2) ヘテラバッキーボウルの合成
- (3) お椀型構造に立脚した(ヘテラ)バッキーボウル独特の物性の評価

3. 研究の方法

主として有機合成化学手法を用いて、上記のうち(1)と(2)の課題を平行して進める。バッキーボウル骨格構築の手法は、同時にヘテラバッキーボウルの合成開発にも応用可能であるので、両テーマの成果を共有できるような研究体制で進める。特に(2)に関しては、極めて重要にもかかわらずいまだ合成が達成されていない含窒素バッキーボウルをターゲットとする。

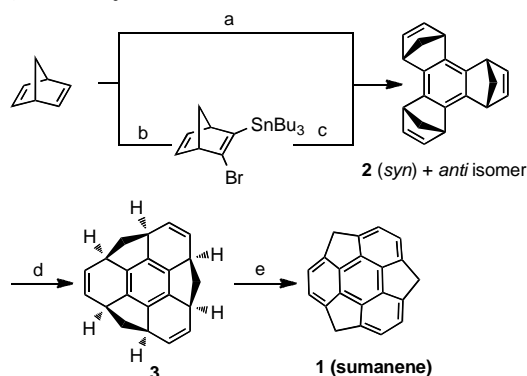
(3)については、実験と計算科学の両面で研究を展開する。

4. 研究成果

- (1) 基本対称構造を有するバッキーボウルの合成手法の確立

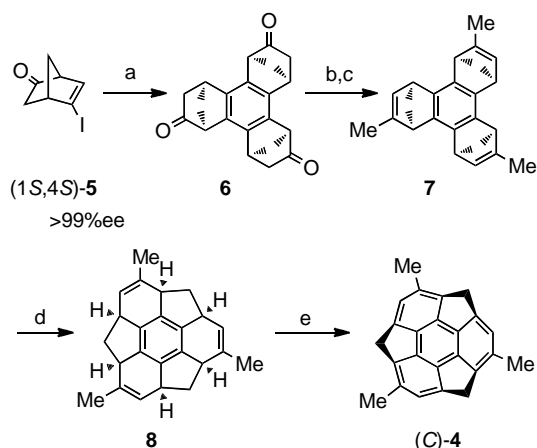
本研究にさきだち、 C_3 対称基本バッキーボウルであるスマネン(1)の化学合成法の開発に成功している。本手法は通常の逐次合成技

術を用いており、不斉合成手法を適用することでバッキーボウルのキラリティ制御が可能である。



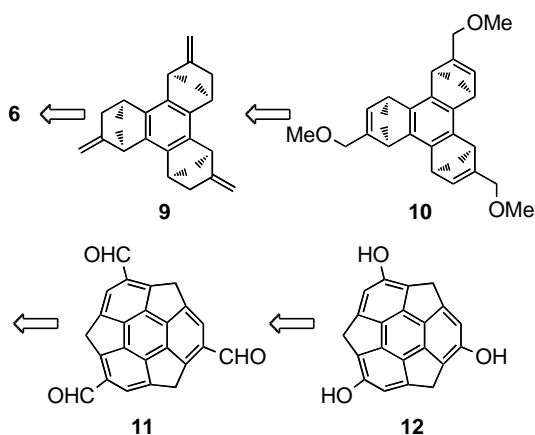
Reagents and conditions:: a) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to -45 °C then CuI, rt. 7% yield (*syn*: *anti* = 1:3). b) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to -45 °C then Bu₃SnCl, rt. c) Cu(2-C₄H₃SCO₂), -20 °C to rt. 47% yield (2 steps; *syn*: *anti* = 1:3) d) cat. [P(C₆H₁₁)₃]₂RuCl₂=CHPh, CH₂=CH₂, toluene, -78 °C to rt, 24 h. 30% yield. e) 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, toluene, 110 °C, 3 h. 70% yield.

スマネン合成をキラルバッキーボウル合成へと展開するために、最も単純な例として C_3 対称キラルバッキーボウルであるトリメチルスマネン ((*C*)-4) を標的分子とし、その不斉合成の検討を行った。そのために新たにパラジウムクラスター触媒を用いるハロアルケンの環化三量化反応を開発し、またタンデムオレフィンメタセシス反応と脱水素酸化反応の改良を行った結果、(*C*)-4の不斉合成に成功した。これはバッキーボウルのエナンチオマー合成の初めての例である。

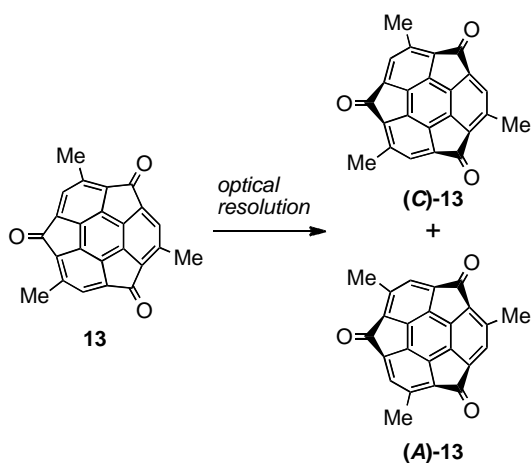


Reagents and conditions: (a) Pd(OAc)₂ 5 mol%, PPh₃ 10 mol%, Bu₄NOAc 1000 mol%, Na₂CO₃, MS 4 Å, 1,4-dioxane, 100 °C, 2 h, 55%; (b) NaN(SiMe₃)₂ 350 mol%, (2,6-diMePhO)₂P(O)Cl 350 mol%, P(O)(NMe₂)₃ 350 mol%, THF, -80 °C, 75%; (c) Pd(OAc)₂ 5 mol%, PCy₃·HBF₄ 10 mol%, MeMgI 400 mol%, THF, 40 °C, 2 h, 72%; (d) Grubbs 1st generation catalyst 50 mol%, CH₂Cl₂, under ethylene, 40 °C, 6 h, then Grubbs 2nd generation catalyst 50 mol%, CH₂Cl₂, 40 °C, 12 h, 24%; (e) 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone 600 mol%, CH₂Cl₂, 0 °C, 1 min, 68%.

基本的にはこのメチル基をより反応性の高い官能基に置換すれば、 C_3 対称だけではなく、広範な種類の半球バッキーボウルの合成が可能である。ところが、上記の鍵反応のうち、タンデムメタセシス反応が極めて適用範囲が狭いことがわかり、多くの官能基が通常の手法では導入できないことが明らかとなった。検討の結果、最終的にホルミル基の導入手法の開発に成功することができた。さらに酸化反応によりフェノール部位を有する**12**へも変換可能となった。これら**11**や**12**は、既存の手法を用いて様々な官能基へと変換可能であるため、形式的に様々なタイプのキラルバッキーボウルの自在合成が実現可能となった。



また、スマネンの3カ所のベンジル位も炭素鎖延長に重要な位置であり、これらを全て酸素鎖延長したトリメチルスマネントリオン(**13**)を合成したところ、これがキラルカラムによって光学分割可能であることを見出した。以上より、「不斉合成」「光学分割」という、キラリティ制御に不可欠な2種の手法をバッキーボウル合成においても獲得することができた。

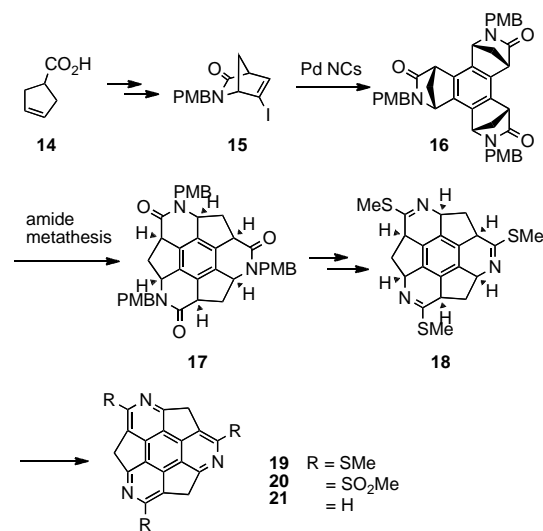


(2) ヘテラバッキーボウルの合成

最終年度では、スマネン骨格の外郭6員環に窒素原子を C_3 対称で導入したトリアザスマネンの合成に成功した。これは世界で初めての含窒素ヘテラバッキーボウルである。これまでの研究で既に関与してきた、ハロゲン化アザノルボルネンのパラジウムクラスター触媒を用いた位置、立体選択的環化三量化反応によって環状トリアミド化合物を合成し(**15**→**16**)、さらにアミドメタセシス反応により、アミド骨格を有する対応するバッキーボウル骨格(**17**)を構築した、**17**からの変換は、トリアミド化合物をトリチオアミドに変換した後、メチル化、芳香化によって行い、メチルチオ基が置換したトリアザスマネン(**19**)、さらに酸化によってスルホンが置換したトリアザスマネン(**20**)へと誘導した。

X線結晶構造解析の結果、トリアザスマネンは対応するスマネンよりも更に深いボウル構造であることが確認できた。例えば、ボウルの深さはスマネンが 1.11 Å であるのに対し、トリアザスマネンは 1.29 Å、また最大曲率はスマネンの POAV 値が 9.0° であったのに対し、トリアザスマネンは 10.8° と、フラーレン C_{60} (11.6°) に匹敵する値を示した。

これらのトリアザスマネンは、金属配位能を有するピリジン環がお椀の周縁部に同一方向にしかもキラルに3次元配列しており、金属の配位を用いた3次元ネットワーク構造形成のモチーフとしても期待される。

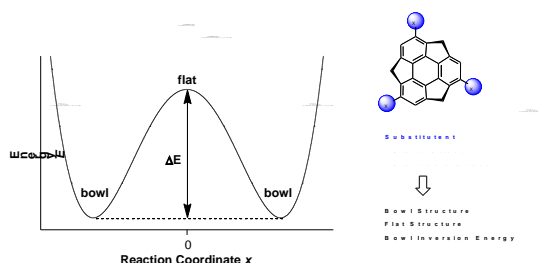


(3) お椀型構造に立脚した(ヘテラ)バッキーボウル独特の物性の評価

バッキーボウルの性質を理解する上で、特徴的な動的挙動である「ボウル反転」を理解するための基礎的な研究を行った。

一般にバッキーボウルのボウル反転は、平面構造を遷移状態とする二重井戸型ポテン

シャルモデル ($E=ax^4-bx^2$) で表すことができ、ボウル反転エネルギーは $\Delta E=-a x_{\text{bowl}}^4$ (x_{bowl} はボウルの再安定構造に由来する構造因子) となる。Siegel らはアルキル置換コラヌレンの系で、置換基を導入することによりボウル深度が減少し、その結果、置換コラヌレンにおいてボウル反転エネルギーが小さくなることを報告している。これに対し、我々はすでに、メチル置換スマネンにおいてはむしろボウル深度が増加し、反転エネルギーも大きくなることを実験的に示している。このコラヌレンとスマネンの一見相反する現象を説明するために、置換スマネンを用いた実験、計算両面から検討を行った。その結果、スマネンとコラヌレンではボウル型基底構造と平面型遷移構造に対して、置換基の立体的不安定効果が相反する効果を与えることがわかった。



また今回初合成に成功したトリアザスマネンのボウル反転エネルギーの測定も行った。その深いボウル構造のため、ボウル反転エネルギーは非常に高いことが予想され、計算値では41.5kcal/mol程度と推定されていたが、実測値は、 42.2 ± 0.5 kcal/molと求められた。これは室温付近ではトリアザスマネンはほぼ安定なエナンチオマーとして存在していることを意味しており、今後キラル素子としての応用が期待できる。

5. 代表的な研究成果

(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 23 件)

- ① D. Vijay, H. Sakurai, G. N. Sastry, The Impact of Basis Set Superposition Error on the Structure of π - π Dimers, *Int. J. Quant. Chem.* **2011**, *111*, 1893-1901. (査読有)
- ② S. Higashibayashi, H. Sakurai, Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 122-128. (査読有)
- ③ S. Higashibayashi, A. F. G. Masud Reza, H. Sakurai, Stereoselective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes Catalyzed by Pd Nanoclusters for C_3 or C_{3v} Symmetric *syn*-Tris(norborneno)benzenes, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4626-4628. (査読有)

- ④ R. Tsuruoka, S. Higashibayashi, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai, Optical Resolution of Chiral Buckybowls by Chiral HPLC, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 646-647. (査読有)
- ⑤ A. F. G. Masud Reza, S. Higashibayashi, H. Sakurai, Preparation of C_3 Symmetric Homochiral *syn*-Trisnorbornobenzenes through Regio-selective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1329-1337. (査読有)
- ⑥ S. Higashibayashi, H. Sakurai, Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8592-8593. (査読有)

[学会発表] (計 47 件)

- ① H. Sakurai, Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-shaped Aromatic Compounds, National Organic Symposium Trust XIV Organic Chemistry Conference, Goa, India, December 7, 2010. (**Invited Lecture**)
- ② H. Sakurai, Bowl Chirality, 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Wuhan, China, October 11, 2010. (**Plenary Lecture**)
- ③ H. Sakurai, Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls, Organic Synthesis and Human Well Being: Emerging Opportunities and Challenges, August 2, 2010, Hyderabad, India. (**Invited Lecture**)
- ④ S. Higashibayashi, H. Sakurai, Cyclotrimerization of Haloalkenes Catalyzed by Pd Nanoclusters and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls, Inaugural (1st) International Conference on Molecular & Functional Catalysis, July 12, 2010, Singapore, Singapore. (**Invited Lecture**)
- ⑤ H. Sakurai, Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, International Symposium on Chiral Compounds and Special Polymers, July 15, 2009, Harbin, China. (**Invited Lecture**)

[その他]

ホームページによる情報発信
http://groups.ims.ac.jp/organization/sakurai_g/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井 英博 (SAKURAI HIDEHIRO)

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・准教授

研究者番号：00262147