

平成22年6月30日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750033
 研究課題名 (和文) ボウル型分子スマネンを活用したカーボンナノチューブ骨格の合成研究
 研究課題名 (英文) Synthetic study for carbon nanotube skeleton using bowl-shaped molecule sumanene
 研究代表者
 雨夜 徹 (AMAYA TORU)
 大阪大学・工学研究科・助教
 研究者番号：20397615

研究成果の概要 (和文)：

有機合成化学において未踏のカーボンナノチューブ骨格の合成ルートの開発を目指し、ボウル型 π 共役系分子スマネンを用いる合成戦略を立案・検討した。スマネンの芳香族部位にベンズアルデヒドを導入し、その後ベンジルアニオンを発生させて分子内1,2付加・脱水芳香族化することにより縮環を伸長できることを明らかにした。これにより、カーボンナノチューブ骨格の部分構造に相当する π 共役系分子が合成された。

研究成果の概要 (英文)：

To synthesize never-achieved carbon nanotube skeletons using synthetic organic chemistry method, I investigated a new synthetic strategy based on the bowl-shaped π -conjugated molecule, sumanene. Consequently, it was revealed that the Pd-catalyzed cross-coupling reaction to introduce the benzaldehyde moiety at the aromatic position of sumanene, followed by the benzyl anion generation, 1,2-addition, and dehydrative aromatization gave the expanded fused-benzene rings to sumanene. Thus-synthesized π -conjugated molecules correspond to a partial structure of carbon nanotube skeleton.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

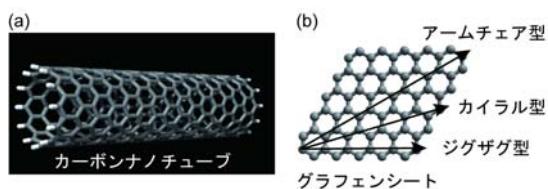
科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：カーボンナノチューブ、スマネン、 π 共役、 π ボウル

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (下図 a) はカーボンナノテクノロジーを支える鍵物質として注目を集めている。その構造はグラフェンシートが丸まった筒形で、巻き方によって大きく3種の異性体に分別される (下図 b 参照、アームチェア型、カイラル型、ジグザグ型)。これらの異性体は異なる性質を示すことが予測されており、分子構造が明らかなカーボンナノチューブの供給が求められている。しかしながら、現状ではこれらの異性体の分離も構造を制御して合成することも困難である。一方で、有機合成化学手法によるカーボンナノチューブの合成も未だ達成されていない。このようなユニークな筒状構造は、有機合成の標的分子として魅力的であり、多くの研究者が長年しのぎを削っているもののカーボンナノチューブの最短構造であるシクロフェナセンやシクラセンですら、C₆₀の共役系を崩して単離された例 (Nakamura, E.; Tahara, K.; Matsuo, Y.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2834.) を除けば未だ合成されていない。他グループのこれまでの検討において、いずれのアプローチにおいても最終段階で湾曲した芳香環構築や環化を試みているが、望む反応は進行していない (Ashton, P. R.; Brown, G. R.; Isaacs, N. S.; Giuffrida, D.; Kohnke, F. H.; Mathias, J. P.; Slawin, A. M. Z.; Smith, D. R.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6330; Cory, R. M.; McPhail, C. L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *37*, 1987; Deichmann, M.; Näther, C.; Herges, R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1269.)。

このような筒状骨格合成には、いかに共役したベンゼン環を湾曲させるか、そして筒状に閉環させるか、という課題の解決が必須で、合成法の開発は有機合成化学的視点においてチャレンジングであり意義深いと考えられる。汎用的な骨格構築法が確立されれば、ヘテロ元素の導入など従来とは全く異なるナノチューブの設計も可能となり、本分野にブレークスルーをもたらし得る。

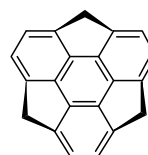


2. 研究の目的

カーボンナノチューブ骨格の有機合成手法による合成法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

前述のようにカーボンナノチューブ骨格の有機合成には、いかに共役したベンゼン環を湾曲させるか、そして筒状に閉環させるか、という課題の解決が必須である。そこで、2つの合成戦略を立案した。



スマネン

1つ目は、カーボンナノチューブの先端の部分構造で示されるボウル型の π 共役系分子を活用して、そこから徐々に π 共役系の湾曲を大きくしていき、カーボンナノチューブ骨格を合成する方法である。そこで、湾曲した縮環ベンゼン構造を有するボウル型分子「スマネン」に着目した。この分子の構造は、4つのベンゼン環が縮環したトリフェニレンに対し、その4位と5位、8位と9位、12位と1位でそれぞれメチレン架橋した構造であり、ベンジル位に相当するメチレン部位を足掛かりに置換基を導入することができる。また、スマネンは市販のノルボルナジエンからわずか4工程で合成することが可能である (Sakurai, H.; Daiko, T.; Hirao, T. *Science*, **2003**, *301*, 1878.)。

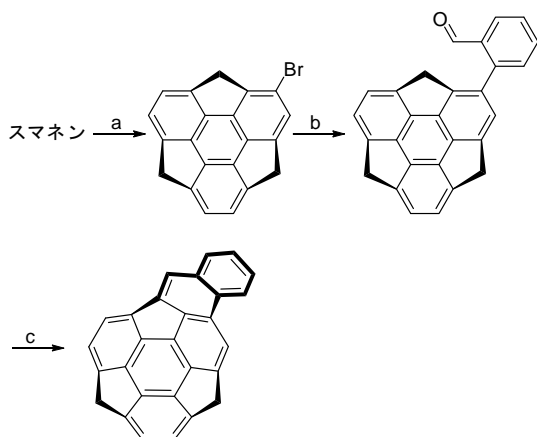
2つ目は、発想を転換し困難なカーボンナノチューブの湾曲した縮環ベンゼン構築を合成の初期に行えばよいと考えた。そこで、湾曲した縮環ベンゼン構造を有するボウル型分子として同様にスマネンを用いることを考えた。この分子をビルディングブロックとしてカーボンナノチューブ骨格の湾曲したベンゼン構造の合成に活用すれば、従来のアプローチとは異なり合成の後半で歪んだベンゼン環を構築する工程を回避できる。これにより、ジグザグにベンゼン環が縮環したアームチェア型のカーボンナノチューブ骨格の構築が期待できる。

4. 研究成果

(1) 前述の1つ目のアプローチについて研究成果を述べる。スマネンのベンジル位を活用した縮環ベンゼンの伸長法の確立を目指した。

スマネンをピリジニウムヒドロブロミドペルブロミドで処理することにより、モノプロモ化物を高収率で得た。得られたプロモ化物と2-ホルミルフェニルボロン酸を鈴木・宮浦カップリング反応によりカップリングさせ、対応するベンズアルデヒド部位が導入されたスマネン誘導体を収率93%で得た。得られたアルデヒドをカリウムヘキサメチルジシラジドで処理することにより、ベンジルアニオン発生させた。結果として、期待通り分子内1,2付加・脱水芳香族化がワンポットで進行し、対応するナフトスマネンが高収

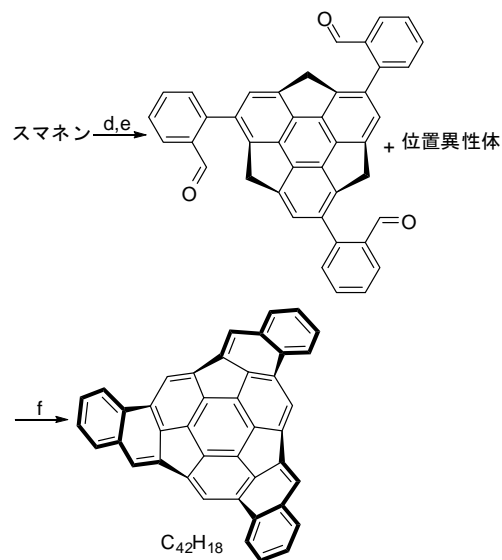
率で得られた(下図)。また、このナフトスマネンでは、ボウル反転運動がスマネンに比べ著しく遅いことが、ベンジル位の重水素化体を合成することで、NMR 手法により明らかにされた。これは、一つ縮環が増えることで、ボウル構造が深くなっていることを示唆している。密度汎関数法を用いた分子軌道計算による最適化構造からもこれを支持する結果が得られた。



Reagents and conditions: (a) Py·HBr·Br₂, CH₂Cl₂/CH₃CN = 2/1, rt, 2.5 h, 98% (b) 2-formylphenylboronic acid, Pd₂(dba)₃, *t*-Bu₃P, Cs₂CO₃, dioxane, 80 ° C, 24 h, 93%; (c) KN(SiMe₃)₂, THF-d₆, <-80 ° C to rt, 1 h, 98%.

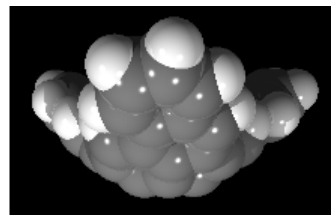
このように、スマネンに縮環ベンゼン環を伸長させることができたので、3つのベンジル位で同時に縮環を増やし、より湾曲の大きな分子の合成を行った。まず、3.3 当量の臭素でスマネンを処理すると、ジブロモ化物とトリブロモ化物が得られた。この時点での精製は難しかったので、そのまま2-ホルミルフェニルボロン酸と鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果、トリアルデヒド体を2種類のジアステレオマー混合物として2段階収率41%で得た。しかしながら、望む C₃ 対称な異性体はマイナーな生成物であった。これらの混合物のまま、次の反応に進んだ。先に述べた条件と同様に、カリウムヘキサメチルジシラジドで処理することにより分子内1,2付加・脱水芳香族化を行い、3箇所縮環が拡張した C₄₂H₁₈ を合成した(下図)。構造はNMR、IR、質量分析により決定された。また、密度汎関数法を用いた分子軌道計算による構造最適化より、この分子の湾曲の程度を見積もったところ、スマネンよりも湾曲が大きく、対応するボウルの深さも深くなっていることが示された(下図)。また、この分子はフラレン C₆₀ の半分の構造にあたるヘミフラレン C₃₀H₁₂ を部分構造に有し

ている。これまで、ヘミフラレンは歪みの大きさのため、高真空下で1000度ほどの高熱をかけて反応させる真空瞬間熱分解法(Flash Vacuum Pyrolysis)によってのみ、合成されてきた(Abdourazak, A. H.; Marcinow, Z.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6410; Hagen, S.; Bratcher, M. S.; Erickson, M. S.; Zimmermann, G.; Scott, L. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 406; Mehta, G.; Panda, G.; Sarma, P. V. V. S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5835.)。今回、初めて有機合成的なアプローチによる穏やかな条件下でのこの骨格構築を達成した。カーボンナノチューブの合成には、より大きく湾曲した分子を構築する必要があり、現在、そこまで到達できていないが、高湾曲なボウル型分子の新しいアプローチを示した点は合成化学的に意義があると考えている。

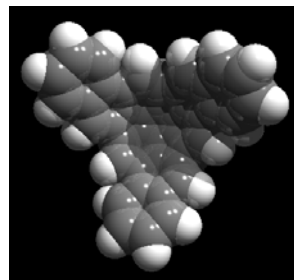


最適化構造

側面図



上方図

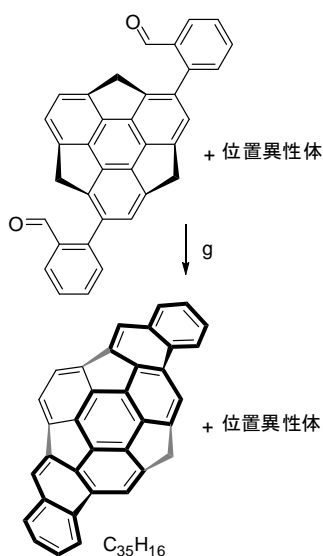


Reagents and conditions: (d) Br₂, CHCl₃/CH₃CN = 4/1, 60 ° C, 4.5 h; (e) 2-formylphenylboronic acid, Pd₂(dba)₃, *t*-Bu₃P, Cs₂CO₃, dioxane, 80 ° C, 24 h, 2 steps 41%. (f) KN(SiMe₃)₂, THF-*d*₈, <-80 ° C to rt, 1 h, almost quant. based on C₃ symmetric dialdehyde.

(2) 前述の2つ目のアプローチについて研究成果を述べる。

(1)のC₄₂H₁₈の合成の過程で、副生したジブロモ化物および引き続きカップリング反応を経て得られたジアルデヒドのうち、C₂対称性を持つ異性体に着目した。これを縮環すれば、アームチェア型カーボンナノチューブの部分構造に相当する曲がったジグザグにベンゼン環が縮環した分子が得られる。最終的に環状にすれば、カーボンナノチューブ骨格が得られる。

(1)で副生したジアルデヒドを2種類のジアステレオマー混合物のまま、同様に先に述べた条件と同様に、カリウムヘキサメチルジシラジドで処理することにより分子内1,2付加・脱水芳香族化を行い、2箇所縮環が拡張したC₃₅H₁₆を合成した(下図)。得られた生成物のうち、C₂対称性を持つ異性体については、ベンゼン環がジグザグに7枚縮環した湾曲構造を有している。このアプローチにおいてもカーボンナノチューブ骨格の合成には至っていないが、本手法を発展させることで、最終的に目的が達成されると考えている。



Reagents and conditions: (g) KN(SiMe₃)₂, THF-*d*₈, <-80 ° C to rt, 1 h, almost quant. based on C₂ symmetric dialdehyde.

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3件)

(1) A theoretical study of the bowl-to-bowl inversion of sumanene derivatives,

T. Amaya, T. Nakata, H. Sakane, T. Hirao, *Pure App. Chem.*, **82** (4), 969-978 (2010). (査読有)

(2) Synthesis of Highly Strained π -Bowls from Sumanene,

T. Amaya, T. Nakata, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (31), 10810-10811 (2009). (査読有)

(3) Anisotropic Electron Transport Properties in Sumanene Crystal,

T. Amaya, S. Seki, T. Moriuchi, K. Nakamoto, T. Nakata, H. Sakane, A. Saeki, S. Tagawa, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2), 408-409 (2009). (査読有)

[学会発表] (計7件)

(1) スマネンを用いたボウル型 π 共役系拡張分子の合成

雨夜 徹・○清水康智・一二三舞子・森内敏之・麻野敦資・関 修平・瀬川耕司・安藤陽一・平尾 俊一

日本化学会第90回春季年会、2010年3月28日、大阪府東大阪市

(2) カップリング反応によるスマネンの誘導化

雨夜 徹・○小林賢司・平尾俊一、日本化学会第90回春季年会、2010年3月28日、大阪府東大阪市

(3) π ボウルスマネンの構造有機化学

○雨夜 徹、第41回構造有機化学若手の会、2009年8月5日、和歌山県和歌山市

(4) Bowl-to-bowl Inversion of Sumanene Derivatives

Toru Amaya, Hiroyuki Sakane, Takuto Nakata, Toshikazu Hirao, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA13), 2009/7/20, Kirchberg, Luxembourg

(5) 縮環スマネン類の合成

雨夜 徹・○中田卓人・平尾俊一、日本化学会第89回春季年会、2009年3月27日、千葉県船橋市

(6) スマネンの分子変換に基づく高湾曲 π ボウルの合成

○雨夜 徹・中田卓人・岡田倫明、平尾俊一、
第 19 回基礎有機化学討論会、2008 年 10 月 4
日、大阪府吹田市

(7) スマネンを用いた π ボウルの合成
雨夜 徹・○中田卓人・岡田倫明、平尾俊一、
第 93 回有機合成シンポジウム、2008 年 6 月
13 日、東京都目黒区

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし