

平成22年 6月 4日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750039

研究課題名(和文) キラル・ヘテロバッキーボウル類の合成

研究課題名(英文) Synthesis of Hetero and Chiral Buckybowls

研究代表者

東林 修平 (HIGASHIBAYASHI SHUHEI)

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・助教

研究者番号：30338264

研究成果の概要(和文)：おわん型の構造を持つ炭素化合物バッキーボウルは、フラーレン同様の構造を持つ炭素化合物として、学術的に興味深い物性を持つと共に、新しい材料となり得る物質である。このようなバッキーボウルの新しい合成法の研究を行い、右手型と左手型のバッキーボウルの作り分け、炭素以外の元素を持つヘテロバッキーボウルの前駆体、置換基を持つバッキーボウルの合成法を新たに開発した。またこれらの物質の基礎的な性質を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Buckybowls are bowl-shaped hydrocarbons possessing interesting physical properties and possible candidates for new materials such as related fullerenes. New synthetic methodologies to prepare chiral buckybowls with right- or left-handed structure, heterobuckybowls having non-carbon elements, and substituted buckybowls have been developed. The physical properties have been elucidated as well.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：有機合成化学、構造有機化学

## 1. 研究開始当初の背景

おわん型共役炭素化合物バッキーボウル類は、フラーレン、カーボンナノチューブ同様の曲面 $\pi$ 共役系を有する炭素化合物として、その基礎的な物性に興味を持たれると共に、新規な電子材料、錯体配位子、分子認識、スイッチング分子などへの研究展開が期待さ

れる化合物群である。バッキーボウル類はフラーレン、カーボンナノチューブより古くから知られていたものの、合成の困難さがこれまでバッキーボウルの化学の進展を阻んできた。しかし近年、その合成法の開発と共に新たな機能性材料分子として注目を集め、合成的供給を背景に物性研究も盛んに行われ

るようになってきた。基礎物性の解明と機能性物質としての応用研究展開の観点から、その構造、機能を調節するためには、種々の置換基を導入した誘導体やヘテロ原子を導入したバッキーボウルの合成が必要とされる。しかし、これまで用いられてきた合成法は平面型共役化合物からおわん型構造を構築する手法が主である。これらの合成法は過酷な反応条件から適用可能な構造に制約が大きく、種々の官能基あるいはヘテロ原子を有するバッキーボウル類の合成に問題があった。特に海外で研究が先行する  $C_5$  対称バッキーボウルのコラヌレンに対して、 $C_3$  対称バッキーボウルのスマネンは置換体の選択的合成が困難で様々な置換体の選択的合成を可能とする新しい合成法の開発が望まれていた。一方、バッキーボウルはフラレン、カーボンナノチューブと同様に、その3次元構造に基づいて不斉を発現する。このおわん不斉はこれまで全く研究されていない新たな種類の不斉であり、合成化学的観点から不斉を制御する方法論、またキラルフラレンなど他の不斉化合物との相互作用の様式など全く未解明であった。

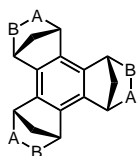
## 2. 研究の目的

おわん型の曲面  $\pi$  共役炭素化合物バッキーボウルの中でも、特に基礎/応用の両面で学術的関心が高く幅広い研究展開が期待されるキラルバッキーボウル、ヘテロバッキーボウル類とその誘導体の新しい選択的液相合成法を確立し、これらの基礎的な物性を明らかにする。具体的なターゲットとして、 $C_3$  対称バッキーボウルのスマネンに置換基を導入したキラル置換スマネン、窒素原子を有するトリアザスマネンの合成とその物性解明を行った。

## 3. 研究の方法

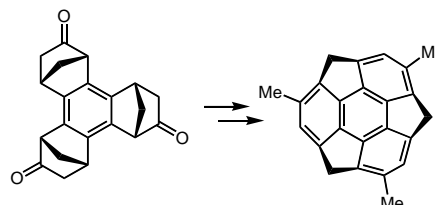
(1)  $C_3$  対称 syn-トリス (ノルボルネノ) ベンゼン類の新しい syn 選択的環化三量化反応の開発

syn 体のトリス (ノルボルネノ) ベンゼン類はスマネン誘導体の合成中間体となる化合物である。しかし、従来のノルボルネン誘導体の環化三量化による合成法では望む syn 体のトリス (ノルボルネノ) ベンゼン類と共に anti 体が主生成物として生成する問題があった。そこで、 $C_3$  対称 syn-トリス (ノルボルネノ) ベンゼン類を syn 体選択的に合成する新たな方法を検討した。



(2)  $sp^3$  不斉炭素からおわん不斉への不斉転写による  $C_3$  対称キラルバッキーボウル、トリメチルスマネンの不斉合成

キラルバッキーボウルのおわん不斉を制御する方法として、 $sp^3$  不斉炭素を有する光学活性な syn-トリス (オキソノルボルネノ) ベンゼンから段階的な液相合成法によって置換基の導入、非共役おわん構造の構築、おわん不斉への不斉転写を伴う共役おわん構造への変換について検討した。

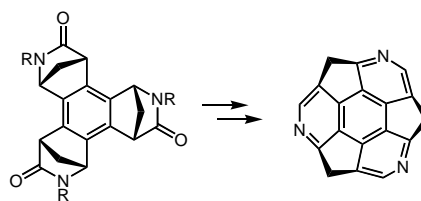


(3) キラルバッキーボウルのキラル HPLC 分析/分取

不斉合成したキラルバッキーボウルの光学活性体過剰率を決定する目的と、ラセミ体から光学活性体を得ることを目的として、キラルバッキーボウルのキラル HPLC 分析/分取を検討した。

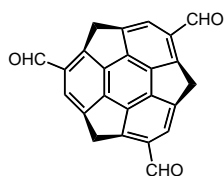
(4)  $C_3$  対称トリアザスマネンの合成

これまでに窒素原子を骨格内に有するアザバッキーボウルの合成は困難であり達成されていない。トリアザスマネンは骨格内への窒素原子の導入により電子受容性の向上や、金属原子への配位能が期待され、興味深い物性が期待される。そこで、窒素原子を有する syn-トリス (ノルボルネノ) ベンゼン誘導体から非共役おわん構造の構築、共役化によって  $C_3$  対称トリアザスマネンの合成を検討した。



(5)  $C_3$  対称スマネン置換体の汎用的合成法としてトリホルミルスマネンの合成

トリホルミルスマネンはホルミル基の官能基変換が容易であることから、種々の置換基を有するスマネン誘導体、シクロファン誘導体、フラレンノイドを合成する共通合成中間体として有望である。そこで、syn-トリス (オキソノルボルネノ) ベンゼンからヒドロキシメチル基を導入してトリメチルスマネンと同様の経路によってトリホルミルスマネンを合成することを検討した。



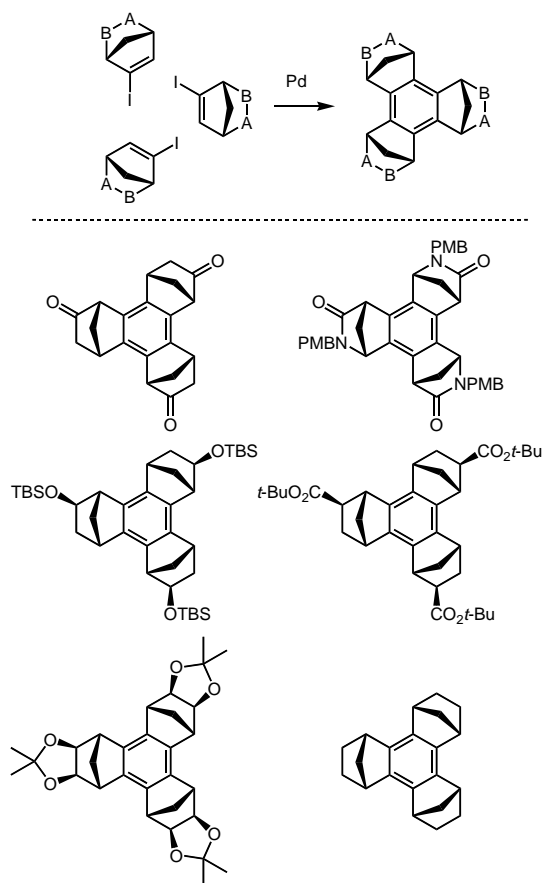
(6) CD スペクトルによるボウル反転エネルギーの決定

ボウル反転運動はバッキーボウルに特徴的な性質の一つであるが、置換基によるおわん構造（おわんの深さなど）、ボウル反転エネルギーへの立体的／電子的効果は十分に研究されていない。そこで、これを明らかにするために光学活性なキラルバッキーボウルのボウル反転エネルギーを CD スペクトルを用いて決定することを検討した。また理論計算と併せて、ボウル反転エネルギー、おわんの深さに対する置換基の効果を考察した。

4. 研究成果

(1) Pd ナノクラスター触媒を用いた光学活性ヨードノルボルネン類の環化三量化による  $C_3$  対称 syn-トリス（ノルボルネノ）ベンゼン類の syn 選択的合成の開発

これまで困難であった syn 体の選択的合法として、Pd ナノクラスター触媒を用いた 光学活性なヨードノルボルネン誘導体の環化三

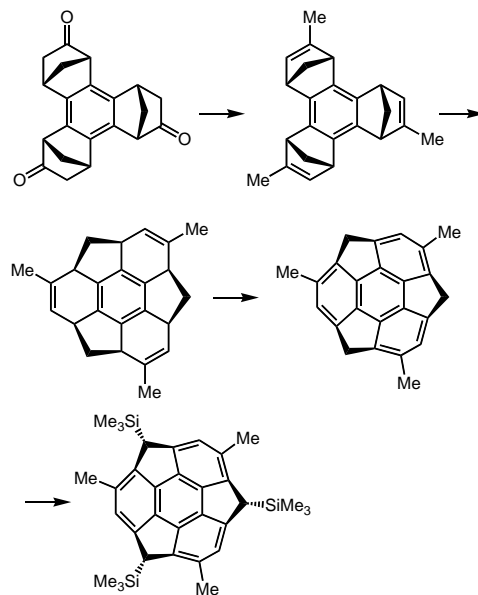


量化反応を新たに開発し、スマネン誘導体の

合成中間体となる syn-トリス（ノルボルネノ）ベンゼン類のみならず、ホスト分子や光学活性ヘリカル分子として有用な様々な syn-トリス（ノルボルネノ）ベンゼン類を合成した。

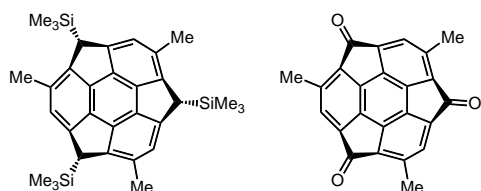
(2)  $C_3$  対称キラルバッキーボウル、トリメチルスマネンの不斉合成

$sp^3$  不斉炭素を持つ光学活性な syn-トリス（オキソノルボルネノ）ベンゼンからメチル基の導入、タンデム開環／閉環オレフィンメタセシス反応、最後に  $sp^3$  不斉炭素からおわん不斉への不斉転写を伴う低温での芳香環化によって光学活性トリメチルスマネンの合成を達成した。本成果は世界で初めてのおわん不斉を制御したキラルバッキーボウルの不斉合成である。また、ボウル反転によるラセミ化の挙動を CD スペクトルで観測した。さらに室温ではラセミ化してしまうトリメチルスマネンをラセミ化しない誘導体へ変換する方法を確立すると共に、その光学活性体過剰率を NMR またはキラル HPLC 分析によって決定する方法を確立した。今後はキラルフラーレンとの相互作用など、おわん不斉に基づく不斉認識に関する知見が期待される。



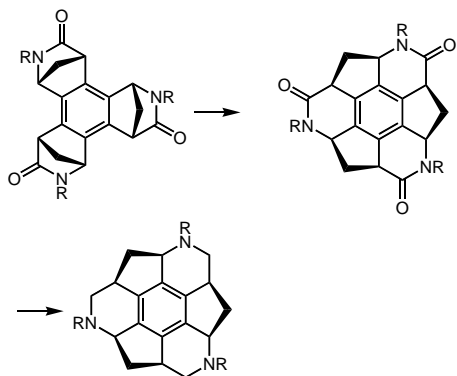
(3) ラセミ体のトリメチルスマネン誘導体のキラル HPLC による光学分割

ラセミ体のトリメチルトリス（トリメチルシリル）スマネン、トリメチルスマネントリオンのキラル HPLC を用いた光学分割に取り組み、これらの光学活性体を分取することに成功した。これはキラルバッキーボウルの初めての光学分割例であり、不斉合成と共にキラル HPLC 分取が光学活性なキラルバッキーボウルを得る有力な手法となることを示した。



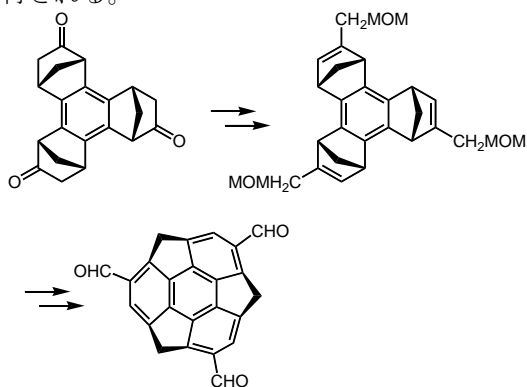
#### (4) トリアザスマネンの合成前駆体の合成

syn-トリス (アザオキソノルボルネノ) ベンゼンからアミド結合の組み替え、還元反応によって、トリアザスマネンの合成前駆体である非共役おわん骨格を持つヒドロトリアザスマネン誘導体の合成に成功した。



#### (5) $C_3$ 対称スマネン置換体の汎用的合成法としてトリホルミルスマネンの合成

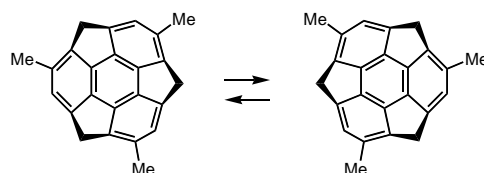
syn-トリス (オキソノルボルネノ) ベンゼンからヒドロキシメチル基の導入、タンデム開環/閉環オレフィンメタセシス反応、ワンポット酸化的芳香環化/脱保護によってトリホルミルスマネンの合成を達成した。ホルミル基は官能基変換が容易であり、これによって種々の置換基を有する $C_3$ 対称スマネン置換体の合成が可能となった。また、トリホルミルスマネン同士の間により、シクロファン誘導体あるいはフラーレノイド類の合成も期待される。



#### (6) ボウル反転エネルギーとおわん構造に対する置換基効果

トリメチルスマネン、トリメチルスマネン

トリオンのボウル反転エネルギーをCDスペクトル測定によって決定し、不斉合成またはキラルHPLC分取によって得られるキラルバッキーボウルのボウル反転エネルギーをCDスペクトルで決定する方法を確立した。また、スマネンにおいてはアルキル置換基の導入によってボウル反転エネルギーが大きくなることを実験的及び理論的に明らかにした。これは従来のコラスレンにおける置換基効果とは異なる結果であり、バッキーボウルの構造とボウル反転エネルギーの相関に関する新たな知見である。アルキル基のみならず、その他の置換基 (ハロゲン、カルボニル基など) を持つスマネン誘導体のボウル反転エネルギーとおわん構造についても理論計算から興味深い結果が得られており、今後の実験的な検証により新たな知見が期待される。



#### 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 5 件)

① Shuhe Higashibayashi、A. F. G. Masud Reza、Hidehiro Sakurai、Stereoselective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorborenones Catalyzed by Pd Nanoclusters for  $C_3$  or  $C_{3v}$  Symmetric *syn*-Tris (norborneno)benzenes、J. Org. Chem.、in press、査読有

② Ryoji Tsuruoka、Shuhe Higashibayashi、Takeharu Ishikawa、Shinji Toyota、Hidehiro Sakurai、Optical Resolution of Chiral Buckybowls by Chiral HPLC、Chem. Lett.、2010、39、646-647、査読有

③ A. F. G. Masud Reza、Shuhe Higashibayashi、Hidehiro Sakurai、Preparation of  $C_3$ -Symmetric Homochiral *syn*-Trisnorbornabenzene through Regioselective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorborenones、Chem. Asian J.、2009、4、1329-1337、査読有

④ 東林修平、おわん型共役炭素化合物バッキーボウルの合成、有機合成化学協会誌、2009、67、38-50、査読無

⑤ Shuhe Higashibayashi、Hidehiro Sakurai、Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene、J. Am. Chem. Soc.、2008、130、8592-8593、査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ①東林修平、櫻井英博、パラジウム触媒を用いた環化三量化反応による  $C_3$  対称 *syn*-トリス (ノルボルネノ) ベンゼンの合成、日本化学会第 9 0 春季年会、2010 年 3 月 26-29 日、近畿大学 (大阪)
- ②小野木覚、東林修平、櫻井英博、光学活性 7-アザノルボルナン-2-オン誘導体の合成、日本化学会第 9 0 春季年会、2010 年 3 月 26-29 日、近畿大学 (大阪)
- ③東林修平、 $C_3$  対称バッキーボウルの液相合成法の開発、日本化学会第 9 0 春季年会「若い世代の特別講演会」、2010 年 3 月 26-29 日、近畿大学 (大阪)
- ④窪岡亮治、東林修平、石川丈晴、豊田真司、櫻井英博、光学活性バッキーボウルのキラル HPLC による光学分割および CD スペクトルを用いたボウル反転エネルギーの測定、日本化学会第 9 0 春季年会、2010 年 3 月 26-29 日、近畿大学 (大阪)
- ⑤東林修平、櫻井英博、Synthesis of  $C_3$  Symmetric Buckybowls、第 6 回平田記念レクチャー (名古屋大学 G-COE・RCMS 有機化学国際シンポジウム)、2010 年 1 月 12 日、名古屋大学 (名古屋)
- ⑥東林修平、Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls、IMS-RIKEN International Symposium on Chemistry and Material Science、2009 年 11 月 1-3 日、分子科学研究所 (愛知)
- ⑦東林修平、櫻井英博、パラジウム触媒を用いた環化三量化反応による  $C_3$  対称 *syn*-トリス (ノルボルネノ) ベンゼンの合成、第 2 0 回基礎有機化学討論会、2009 年 9 月 28-30 日、群馬大学 (群馬)
- ⑧A. F. G. Masud Reza、東林修平、櫻井英博、Preparation of  $C_3$  Symmetric  $\pi$ -Conjugated homochiral Molecules、The 13th Asian Chemical Congress、2009 年 9 月 14-16 日、上海 (中国)
- ⑨東林修平、A. F. G. Masud Reza、石川丈晴、豊田真司、櫻井英博、Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls、13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds、2009 年 7 月 19-24 日、ルクセンブルク
- ⑩A. F. G. Masud Reza、東林修平、櫻井英博、 $C_3$  対称  $\pi$  共役化合物の不斉合成、日本化学会第 8 9 春期年会、2009 年 3 月 27-30 日、日本大学 (船橋)
- ⑪A. F. G. Masud Reza、東林修平、櫻井英博、Synthesis of  $C_3$  Symmetric  $\pi$ -Conjugated Molecules、第 3 9 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2008 年 11 月 8-9 日、名古屋大学 (名古屋)
- ⑫東林修平、A. F. G. Masud Reza、櫻井英博、Asymmetric Synthesis of  $C_3$  Symmetric Chiral Buckybowls、Chirality 2008、20th

International Symposium on Chirality、2008 年 7 月 6-9 日、ジュネーブ (スイス)

⑬東林修平、A. F. G. Masud Reza、櫻井英博、Synthesis of  $C_3$  Symmetric Chiral Buckybowls、17th International Conference on Organic Synthesis、2008 年 6 月 22-27 日、デジョン (韓国)

〔図書〕 (計 1 件)

①東林修平、他、化学同人、使える！有機合成反応 241 実践ガイド、2010、86-87

〔その他〕

日刊工業新聞、『「バッキーボウル」の端部、選択的に官能基合成』、2007 年 4 月 20 日、33 面

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

東林 修平 (HIGASHIBAYASHI SHUHEI)  
分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・助教  
研究者番号：30338264