

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350024

研究課題名(和文)官能化バッキーボウルの合成と機能発現

研究課題名(英文)Synthesis and Properties of Functionalized Buckybowls

研究代表者

櫻井 英博(SAKURAI, Hidehiro)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・准教授

研究者番号：00262147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円、(間接経費) 4,650,000円

研究成果の概要(和文)：官能化バッキーボウルの合成法の開発を行い、3回対称性を有する置換スマネンの合成法、他の対称性を有する置換スマネンの位置選択的合成法を確立することができた。またフッ素化バッキーボウルの合成法の開発も行った。

合成した各種バッキーボウルについてその特性について評価を行った。スマネンを骨格とする化合物は結晶状態においてカラム状積層構造を形成し、高い電子輸送性を示すことを見出した。またコラヌレン骨格を有する場合でも、カラム状構造を形成することで、スマネン誘導体と同様の高い電子輸送性を獲得した。

湾曲電子系の基礎研究を行い、凸面と凹面で立体電子(超共役)効果が異なることを実験的に初めて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Synthetic methods for various type of functionalized buckybowls has been developed including C3 symmetric and unsymmetrical sumanenes, C2 symmetric corannulene derivatives, and fluorinated buckybowls.

The thus-prepared functionalized buckybowls exhibit unique properties. In particular, crystals having columnar stacking structure shows high electron mobility even in the case of corannulene derivatives, which does not usually shows the electron mobility.

The first example of the through-bond stereoelectronic effect of curved aromatic compounds was found in buckybowls, benzylic substituted sumanenes. Methyl- and hydroxyl-sumanene favour the endo-R conformer due to the different strength of hyperconjugation of the benzylic C-H bond and the bowl between the endo-R and exo-R conformers.

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：バッキーボウル 湾曲 電子輸送性 立体電子効果

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の期待や、そのおわん構造に立脚した独自の物性を利用した応用への期待が持たれている。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子輸送を示すことなどが、申請者らの研究により見出されている。また C_3 対称性を示すバッキーボウルの誘導体には顕著なリン光発光を示すものが多いことが見出されている。さらに理論計算によると、バッキーボウルは非線形光学材料や多光子励起光学材料に対するモチーフとして極めて有望であることが示唆されている。

ところが、上記のようなバッキーボウルの物性は、バッキーボウル分子の対称性に大きく依存していることも判っている。例えば C_{3v} 対称のスマネンは結晶状態において同一垂直方向にそろったカラム状集合体を形成し、高い電子輸送能とその異方性が観測されるのに対し、 C_{5v} 対称のコラヌレンではそのようなカラム構造は形成できず、電子輸送能は示さない。コラヌレン骨格で同様なカラム構造を形成できるのは一部の C_2 対称置換体だけであり、しかもその電子輸送能は高くない。またスマネン骨格を有していても、 C_3 対称分子の場合はそのキラリティによって集合体構造は変化し、キラリティによるモルフロジー制御が可能であることが認められている。また C_2 対称置換体の場合にも異なる性質が得られ、さらに対称軸を失うと、置換基の種類によってカラム構造を形成しなくなることがわかってきている。また、上述のリン光発光を示すバッキーボウルの多くは C_3 対称あるいは擬 C_{3v} 対称を示す分子が多いことが経験的にわかっている。以上の事実は、単にバッキーボウルを合成するだけではなく、その分子の対称性を制御する技術が不可欠であることを意味している。

したがって、バッキーボウルを「材料」の観点でとらえた場合、対称性を考慮したバッキーボウルの立体、位置選択的な官能基導入法の開発が不可欠である。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。また、一般的に芳香族化合物への官能基導入は古典的な求電子置換反応に頼らざるを得ない場合が多く、位置選択性に大きな問題を抱えている。バッキーボウルの位置異性体の分離は困難であることから、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、有機合成手法を駆使した「狙ったものを狙った通りに作る」手法の開

発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、バッキーボウルの周縁部に位置選択的に官能基を導入する手法を開発することにより、有機電子材料や、分子スケールデバイス材料など、目的に応じた分子設計を可能とするための道筋をつけることを目的とする。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) 官能化バッキーボウルの自在合成法の確立

(2) お椀型構造に立脚したバッキーボウル独特の物性の評価

3. 研究の方法

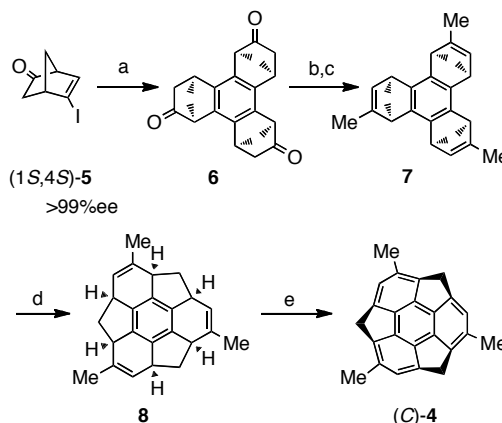
主として有機合成化学手法を用いて、(1) 課題を進めると同時に、外部との共同研究を含め、合成した分子を用いて (2) の研究を推進する。また (2) で得た結果を基に (1) の合成分子のデザインへとフィードバックする体制を確立する。

なお、全ての基本化合物となるスマネンについては、大量スケールでの合成プロセスの開発が求められる。したがって、上記研究と平行して、グラムスケール、あるいは将来的にはキログラムスケールのプロセスの確立を目指した研究も行う。

4. 研究成果

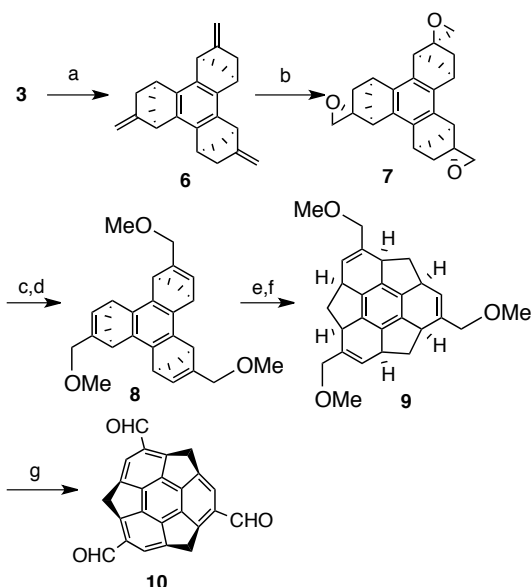
(1) 官能化バッキーボウルの自在合成法の確立

本研究にさきだち、最も単純な C_3 対称キラルバッキーボウルの例であるトリメチルスマネン ((C)-4) の合成に成功している。



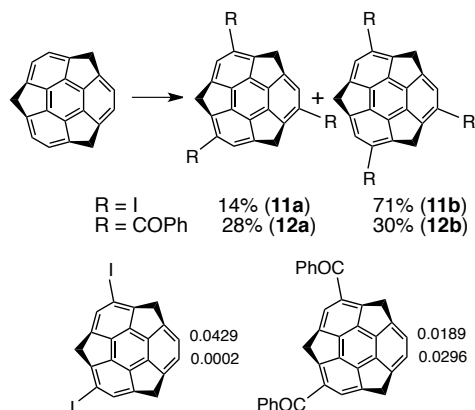
Reagents and conditions: (a) Pd(OAc)₂ 5 mol%, PPh₃ 10 mol%, Bu₄NOAc 1000 mol%, Na₂CO₃, MS 4 Å, 1,4-dioxane, 100 °C, 2 h, 55%; (b) NaN(SiMe₃)₂ 350 mol%, (2,6-diMePhO)₂P(O)Cl 350 mol%, P(O)(NMe₂)₃ 350 mol%, THF, -80 °C, 75%; (c) Pd(OAc)₂ 5 mol%, PCy₃·HBF₄ 10 mol%, MeMgI 400 mol%, THF, 40 °C, 2 h, 72%; (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%.

このメチル基に代え、より反応性の高い官能基を導入することで、広範な種類の C_3 対称キラルバッキーボウルの合成が可能である。最終的にホルミル基を有する **10** の合成を達成した。**10** 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。

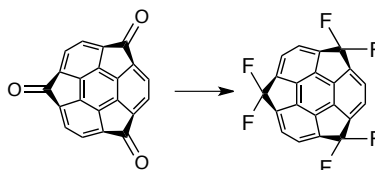


Reagents and conditions: (a) BuLi 350 mol%, MePPh₃I 360 mol%, THF, rt, 4 h, 94%; (b) dimethyldioxirane 600 mol%, acetone, -70~-60 °C, 3 d, 72%; (c) LDA 800 mol%, THF, -40 °C~rt, 16 h; (d) NaH 400 mol%, MeI 400 mol%, THF/DMF, rt, 11 h, 81% from **6**; (e) (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh 200 mol%, ethylene, CH₂Cl₂, 40 °C, 10 h; (f) (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh 60 mol%, CH₂Cl₂, 40 °C, 10 h; (g) DDQ 900 mol%, H₂O, CH₂Cl₂, rt, 6 h, 7%.

また、 C_3 対称以外の置換スマネンの合成法にも取り組み、求電子置換反応を用いたスマネンへの官能基導入法においては、ハロゲン化、ニトロ化、ベンゾイル化、ホルミル化などにおいて、予想される置換体の合成、単離に全て成功した。また、それらの位置異性体の生成比は、HOMO density によって推定可能であることが、計算によって明らかとなった。さらにこれら合成した置換体とボウル反転挙動の相関については、M06-2X を用いる DFT 計算を用いることで、ある程度予測可能であることも明らかにした。

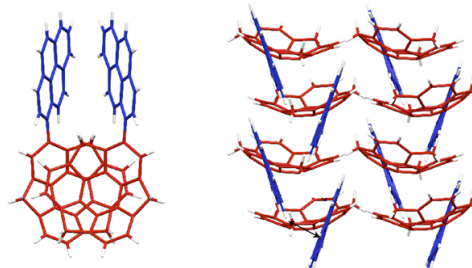


一方、スマネンのベンジル位における置換基導入に関しては、パラジウム触媒を用いたベンジル位の直接アリール化反応の開発に成功したほか、ベンジル位の水素を全てフッ素に置換した「ヘキサフルオロスマネン」の合成にも成功した。



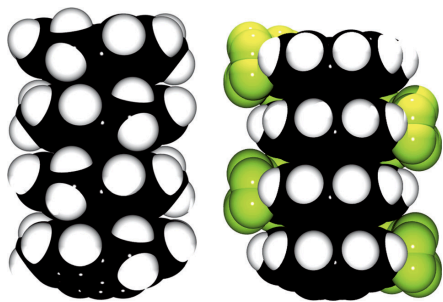
(2) お椀型構造に立脚したバッキーボール独特の物性の評価

スマネンはカラム状結晶構造を形成することに特徴があり、スマネンを導入することで有機化合物の結晶構造を制御することが可能かどうか、結晶工学の観点から興味を持たれてきた。今回、ピレン部位を導入したスマネンを合成したところ、予想した通りスマネンのカラム構造が優先し、ピレン部位はやや緩んだヘリングボーン構造を形成することで、例えば固体状態におけるエキシマー発光が抑制されることを見出した。このようにスマネン部位は結晶デザイン部位として利用可能であることが示された。



ピレニルスマネンの結晶構造

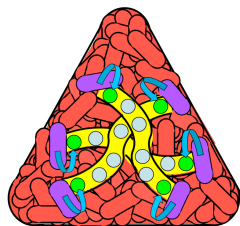
スマネンを骨格とするバッキーボウルの場合、カラム状積層構造を基本とする結晶構造の予想・設計が比較的可能である場合が多いが、 C_5 対称のコラヌレンを骨格とする場合、その多くは積層構造を形成せず、その予測が困難であった。ただし、分子の対称性や置換基を工夫することで、スマネン同様のカラム構造を形成すれば、潜在的に興味深い特性を示す可能性がある。トリフルオロメチル基をオルト位に2個導入したコラヌレンは、無置換コラヌレンとは異なり、スマネン様のカラム状パッキング構造を結晶中で形成し、無置換コラヌレンの1万倍以上の顕著な電子伝導性を示すことを明らかにした。



スマネン (左) とビス (トリフルオロメチル) コラヌレンのカラム状積層構造

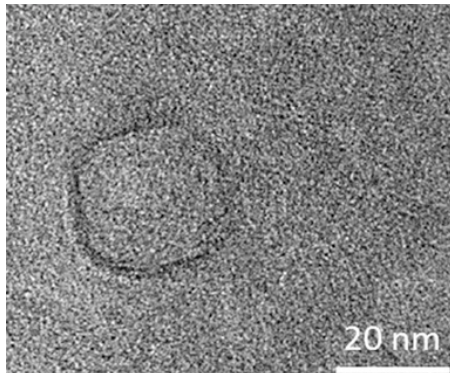
以上のように、結晶構造が解析可能な単結晶が得られる場合は研究が容易に進行するが、特にスマネン誘導体の場合、針状結晶が成長し、必ずしも単結晶解析ができないことが多い。一方、共沈法によって得られるナノ結晶は、再現性良く単結晶と同様の構造が得られ、また材料への応用も容易である。そのため、ナノ結晶を使った展開も行った。

スマネンとスマネントリオンとのナノ結晶のコアシェル型構造体を調製することに成功し、スマネントリオンをコア、スマネンをシェルとする場合に独特な発光増幅現象が見られることを見出した。



スマネントリオン/スマネンのコアシェル型共結晶の模式図

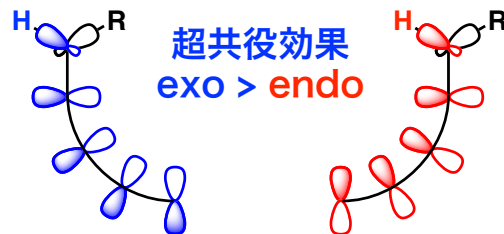
また、スマネンナノ結晶に電子線を照射することにより、サイズの揃ったカーボンナノケージを作成することが出来た。このカーボンナノケージは数層のグラフェンが直径 20 nm 程度のケージを形成しており、スマネンナノ結晶の時にのみ選択的に形成する。



スマネンナノ結晶への電子線照射によるカーボンナノケージの形成

様々なバッキーボールが合成可能になってきたことで、基礎有機化学への貢献も進んで

いる。例えば、ベンジル置換スマネンの立体異性体の生成比を求めることで、曲面の π 電子構造が与える立体電子効果の大きさを見積もることができ、実際、Convex面の π 共役構造がより大きな超共役効果を示すことが実験的、理論的に示すことができた。



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 20 件)

- ① J-i. Fujita, M. Tachi, K. Murakami, H. Sakurai, Y. Morita, S. Higashibayashi, M. Takeguchi, Beam-induced graphitic carbon cage transformation from sumanene aggregates, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 043107. (5 pages) (DOI: 10.1063/1.4863739) (査読有)
- ② B. M. Schmidt, B. Topolinski, M. Yamada, S. Higashibayashi, M. Shionoya, H. Sakurai, D. Lentz, Fluorinated and Trifluoromethylated Corannulenes, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13872-13880. (DOI: 10.1002/chem.201301910) (査読有)
- ③ B. Topolinski, B. M. Schmidt, S. Higashibayashi, H. Sakurai, D. Lentz, Sumanenylferrocenes and their solid state self-assembly, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13809-13812. (DOI: 10.1039/C3DT51569A) (査読有)
- ④ S. Higashibayashi, S. Onogi, H. K. Srivastava, G. N. Sastry, Y.-T. Wu, H. Sakurai, Stereoelectronic Effect of Curved Aromatic Structure Favouring the Unexpected Endo Conformation of Benzylic Substituted Sumanene, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7314-7316. (DOI: 10.1002/anie.201303134) (査読有)
- ⑤ B. B. Shrestha, S. Karanjit, G. Panda, S. Higashibayashi, H. Sakurai, Synthesis of Substituted Sumanenes by Aromatic Electrophilic Substitution Reactions, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 386-388. (DOI: 10.1246/cl.2013.386) (査読有)
- ⑥ B. M. Schmidt, B. Topolinski, S. Higashibayashi, T. Kojima, M. Kawano, D. Lentz, H. Sakurai, The Synthesis of Hexafluorosumanene and its Congeners, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3282-3286. (DOI: 10.1002/chem.201204622) (査読有)
- ⑦ B. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, D. Lentz, Electronic Properties of Trifluoromethylated

- Corannulenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11385-11388. (DOI: 10.1002/anie.201205757) (査読有)
- ⑧ Y. Morita, S. Nakao, S. Haesuwannakij, S. Higashibayashi, H. Sakurai, Emission Amplification by Sumanene Nanocrystals in an *Onigiri*-Type Organic–Organic Assembly, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9050-9052. (DOI: 10.1039/C2CC33643J) (査読有)
- ⑨ Q.-T. Tan, S. Higashibayashi, S. Karanjit, H. Sakurai, Enantioselective synthesis of a chiral nitrogen-doped bucky bowl, *Nat. Commun.* **2012**, *3*:891 doi: 10.1038/ncomms1896 (2012). (査読有)
- ⑩ J.-J. Chen, S. Onogi, Y.-C. Hsieh, C.-C. Hsiao, S. Higashibayashi, H. Sakurai, Y.-T. Wu, Palladium-catalyzed Arylation of Methylene-Bridged Polyarenes: Synthesis and Structures of 9-Arylfluorene Derivatives, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1551-1558. (DOI: 10.1002/adsc.201100931) (査読有)
- ⑪ S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. N. Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai, Trimethylsumanene: Enantioselective Synthesis, Substituent Effect on Bowl Structure, Inversion Energy, and Electron Conductivity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 450-467. (DOI: 10.1246/bcsj.20110286) (査読有)
- ⑫ S. Higashibayashi, Nasir Baig R. B., Y. Morita, H. Sakurai, Selective Synthesis of C_3 Symmetric Functionalized Sumanenes, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 84-86. (DOI: 10.1246/cl.2012.84) (査読有)

[学会発表] (計 2 4 件)

- ① 櫻井英博, バッキーボウルの特徴を生かした機能開発へ向けて, 日本化学会第 9 4 春季年会, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知, March 30, 2014. (依頼講演)
- ② 櫻井英博, 精密合成法を基盤とした非平面 π 共役化合物「バッキーボウル」に関する研究, 日本化学会第 9 4 春季年会, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知, March 27, 2014. (招待講演)
- ③ 櫻井英博, バッキーボウル化学におけるキラリティ, 第 5 回キラルサイエンス&テクノロジーシンポジウム, 早稲田大学, 新宿区, 東京, February 28, 2014. (招待講演)
- ④ H. Sakurai, Substituted Sumanenes: From Fundamental to Applied Research, 9th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Fudan University, Shanghai, China, October 21, 2013. (招待講演)
- ⑤ H. Sakurai, Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls, 15th Asian Chemical Congress, Resort World Sentosa, Singapore, August 20, 2013. (招待講演)
- ⑥ H. Sakurai, Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls, PERCH-CIC Congress VIII, Jomtien Palm Beach Hotel & Resort,

- Pattaya, Thailand, May 06, 2013. (基調講演)
- ⑦ 櫻井英博, お椀型共役化合物「バッキーボウル」の化学, 奈良先端未来開拓コロキウム 2012, 奈良先端科学技術大学院大学, 生駒市, 奈良, December 08-09, 2012. (招待講演)
- ⑧ H. Sakurai, Q.-T. Tan, S. Higashibayashi, Chemical Synthesis of Nitrogen-doped Buckybowls, 8th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Xian Jiaotong University, Xian, China, October 14-19, 2012. (招待講演)
- ⑨ Q.-T. Tan, S. Higashibayashi, S. Karanjit, H. Sakurai, Enantioselective Synthesis of C_3 Symmetric Chiral Triazasumanenes, Catalysis and Fine Chemicals 2011, 新公会堂, 奈良, December 4-8, 2011.
- ⑩ S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, R. B. Nasir Baig, H. Sakurai, Synthesis of C_3 Symmetric Sumanenes, 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Oregon University, Eugene, Oregon, USA, July 24-29, 2011.

[図書] (計 2 件)

- ① 櫻井英博, 精密有機合成によるカーボン π 空間の構築, 高次 π 空間の創発と機能開発, 赤阪健編, シーエムシー出版, p. 40-43 (2013).
- ② 櫻井英博, 東林修平, 精密合成が拓く π 電子科学, CSJ カレントレビュー 1 2 未来材料を創出する π 電子系の科学-新しい合成・構造・機能化研究, 赤阪健, 岩澤伸治, 山口茂弘, 磯部寛之編, 化学同人, p. 46-53 (2013).

[その他]

- ホームページ等
http://groups.ims.ac.jp/organization/sakurai_g/home.html
6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 櫻井 英博 (SAKURAI Hidehiro)
 分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・准教授
 研究者番号: 00262147