

バッキーボウルの科学

櫻井 英博

分子スケールナノサイエンス
センター
准教授



さくらい・ひでひろ

1989年東京大学理学部卒業

1994年同大学大学院理学系研究科博士課程
修了、博士(理学)

東京大学大学院理学系研究科助手、学振海外
特別研究員(ウィスコンシン大学)、大阪大
学大学院工学研究科講師、助教授を経て、
2003年10月より現職(併任、2004年4月
より専任)

2007年10月よりJSTさきがけ研究員兼任

はじめに(余談)

以前、佃さん(佃達哉現北海道大学教
授)が分子研在籍時、「分子研レターズ
の執筆依頼が来たら、そろそろ出て行き
なさい、というサインみたいなものだ」
と言っていたのを思い出す。つまりそろ
そろ仕事もまとまった頃でしょ? とい
うことなのだろうか。赴任当時から進め
てきた佃さんとの共同研究である金属ク

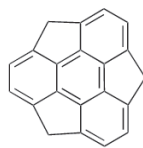
ラスター研究は、研究体制をスムーズに
構築する上で有益であったばかりでなく、
最近では本稿のバッキーボウルの研究に
も密接に関わりはじめています。ただし既
に佃さんのレターズもあるので(本誌
50号)、本稿ではもうひとつのプロジェ
クトであるバッキーボウルの科学につい
て述べる。

バッキーボウル(Buckybowl) について

バッキーボウルとは、フラレン類
の部分構造、あるいはナノチューブの
キャップ構造に相当するお椀状共役化
合物の総称で、ベンゼン環(6員環)と
5員環からのみ成る非常にシンプルな構
造である。単にフラレンやナノチュー
ブなどの3次元 π 共役炭素化合物の
最小ユニット、あるいはモデル化合物
としての興味だけではなく、お椀構造
に立脚した独特の物性を示すことから、
独自の研究が進められている。



コラヌレン

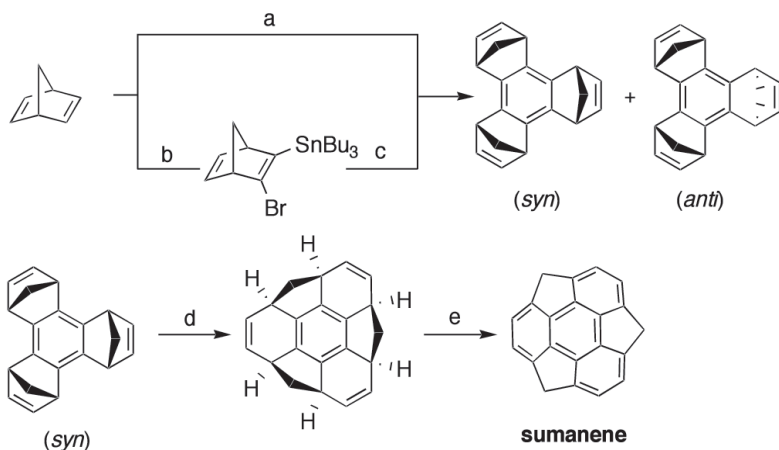


スマネン

一見単純な構造であるにもかかわらず、
その高歪み構造が故にバッキーボ
ウル合成は一般に困難である。 C_5 対称
基本バッキーボウルであるコラヌレン
は、フラレン発見よりもはるか昔の
1966年に初合成が達成されたが¹⁾、合
成に多段階を要し、簡便合成法が確立
されたのは1990年代に入ってからで
ある²⁾。一方、 C_3 対称基本バッキーボ

ウル「スマネン」は、1993年に最初の
合成法が提案されて以来³⁾多くの研究
者の試みにもかかわらず、2003年まで
合成は達成されなかった(Scheme 1)
⁴⁾。これまで「平面構造の π 共役化合
物をいかにお椀状に曲げるか?」に焦
点が向けられていた従来のアプローチ
とは反対に、はじめに有機合成が得意
とする、3次元構造である「お椀構造を
 sp^3 炭素を用いて構築」したのちに、「最
後に芳香化する」アプローチが成功に
結びついたと考えている。本第1世代
経路は安価で入手容易な出発物質から
わずか3~4段階で合成可能であり、多
少でも合成化学のトレーニングを受け
た人ならば容易に追試できるレベルで
ある。

バッキーボウルは、単に学術的興味
だけでなく、応用面でも注目を集めて
いる。動的挙動を利用した分子マシン、
スイッチ分子への応用の他、お椀構造
に由来した積層構造を利用した、 n 型
電子移動材料としての応用などに大き
な期待が集まっている^{5, 6)}。そのため、
機能発現を目的とした分子デザインを
満足する合成技術の革新が求められて
いる。



Scheme 1

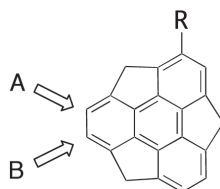
Conditions: a) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to -45 °C then CuI, rt. 7% yield (*syn*:*anti* = 1:3). b) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to -45 °C then Bu₃SnCl, rt. c) Cu(2-C₄H₃SCO₂), -20 °C to rt. 47% yield (2 steps; *syn*:*anti* = 1:3) d) cat. [P(C₆H₁₁)₃]₂RuCl₂=CHPh, CH₂=CH₂, toluene, -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.

バッキーボウルの自在合成を目指して

コラヌレンの短工程合成が発表されたのは1992年、スマネンが2003年である。しかし、その後すぐにこれらバッキーボウルの化学が一気に伸展したかという点必ずしもそうではなく、コラヌレンを用いた応用研究が盛んになったのはつい最近のことである。その理由は「分子デザインに足るだけの官能化技術」の欠如である。芳香族化合物への置換基導入は古典的だが未だに問題の多いプロセスである。最も信頼性の高い反応は芳香族求電子置換反応であるが、位置選択性の点で問題がある。例えば、コラヌレンの10カ所ある最外殻芳香環上に複数の置換基を完全に位置を特定して導入するのは困難である。しかし、五置換体の位置選択的合成法が確立されて以後⁷⁾、置換基導入による積層構造の制御⁸⁾など、一気に多くの発展研究が報告され始めている⁹⁾。

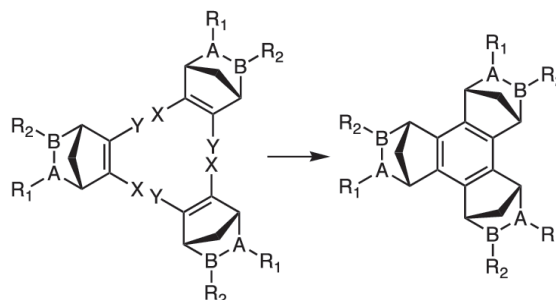
スマネンに関して言えば、ベンジル位への置換基導入は極めて容易である⁵⁾一方、芳香環上への置換基導入において、右図のAとBの位置選択性を実現するのは極めて困難である。特に、C₃

対称性を保持するためにはこの置換基導入の位置選択性の実現は不可欠であるが、残念ながら現代精密合成では高い一般性でこのA、B選択性を実現する手法は存在しない。



ならば、「後から導入するのが難しいのなら、はじめから導入すれば良い」、すなわち最初のノルボルナジエンの三量化のときにC₃対称を保ったまま置換基を導入すれば全て解決する。そもそも、スマネン第1世代合成におい

て最ももどかしいステップは三量化反応であった。ラセミ体の中間体を経由する反応であるため、収率は低く、かつ必要とする*syn*体と、不必要な*anti*体の比は常に1:3となり、最大収率が25%を越えることはない(Scheme 1)。Scheme 2に示したように出発物質としてホモキラルなノルボルネン誘導体を用い、XとYで位置選択的にカップリングが進行すれば、望みの*syn*体のみが得られるだけでなく、生成物もホモキラル体である。このXとYの組み合わせも、できれば合成が容易であることが望ましい。そのような合成法はそれまで知られていなかったため、我々自ら開発する必要があった。

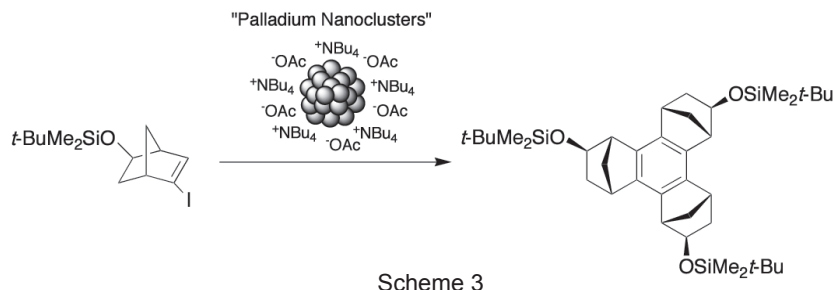


Scheme 2

以上の要請のもと、最終的に我々はパラジウムナノクラスター触媒条件を用いることで、対応するケトンから容易に誘導されるハロアルケンを用いた位置選択的環化三量化反応を開発することができた (Scheme 3)¹⁰⁾。本反応の開発により、出発原料にホモキラル体を用意する必要はあるものの、第1世代スマネン合成法の問題点であるノルボルナジエンの三量化における低収率と立体選択性の低さを解決することができた。

同様の反応を用いてトリケトンを合成し、熊田—玉尾カップリングによるメチル基の導入、三置換オレフィンのROM-RCMタンデムオレフィンメタセシス、そして低温での高速酸化芳香化反応を経て、 C_3 対称に置換基が導入されたトリメチルスマネンの不斉合成にはじめて成功した (Scheme 4)¹¹⁾。

バッキーボウルの特徴的な動的挙動のひとつにボウル反転があるが、「ボウルキラリティ」を持つバッキーボウルの場合、このボウル反転がラセミ化過程に相

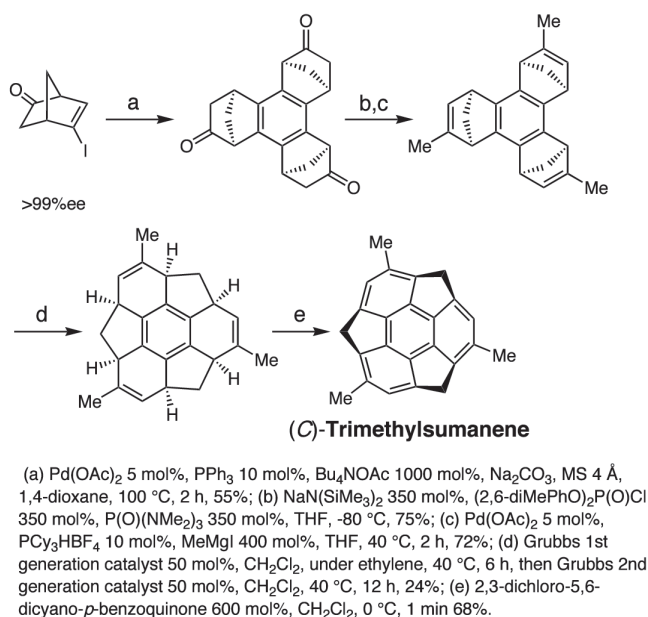


当する。そこで不斉合成したトリメチルスマネンを 10°C において CD スペクトルを測定し、その減衰を観測したところ、半減期が 89 分と求められ、そこからボウル反転障壁が 21.6 kcal/mol と算出することができた。この値は DFT 計算で予測した値と一致しており、CD スペクトルがボウル反転エネルギーの測定手法として有効であることを示している (Figure 1)。

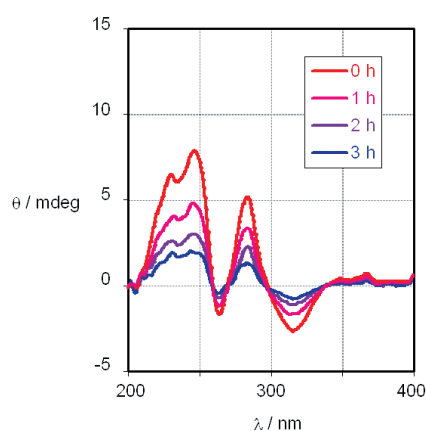
この新合成経路で最も重要なのは、「原理的に」スマネンの外環部の全ての位置に、 C_3 対称性を保った形で置換基を導入することを可能にしている点である。本稿執筆時にはまだ論文発表前

なので詳細は述べないが、相当なバリエーションの官能化スマネンや、さらに π 系を拡張したバッキーボウルのデザインが可能になった。今後は、実際に物性を意識した分子のデザインとその合成が重要な課題となる。

ひとつ付記すると、Scheme 3 のハロアルケンの環化三量化反応を用いると、バッキーボウルだけでなく、様々な次元制御された C_3 対称ホモキラル分子を容易に合成することができる。これまで剛直構造を有した C_3 対称ホモキラル分子の合成法はあまりなかったため、ホスト-ゲスト化学や、新規配位子の設計などにも役立つものと期待されている¹²⁾。



Scheme 4

Figure 1. Decay of CD spectrum of (C)-Trimethylsumanene in CH_3CN at 10°C

今後の課題および将来展望

さて、我々はようやく非平面 π 面のキラリティを制御することが可能になってきた。応用分野は数多く、今後挑戦すべき課題は山積しているが、その中で、敢えて合成化学者がナノサイエンスに貢献すべき課題として、現在「カーボンナノチューブの単一構造体合成」に取り組んでいる。

バッキーボールはカーボンナノチューブのキャップ構造に相当する。そこで、半球型のバッキーボールを種としてそこからナノチューブを成長させることができれば、ナノチューブの構造はバッキーボールの構造で決定されることになる。すなわち、

- 1) 半球バッキーボールの位置／立体／エナンチオ選択的合成
 - 2) 炭素骨格の異性化を伴わない温度領域でのグラフェン成長のための触媒開発
 - 3) バッキーボール先端からの選択的なグラフェン成長
- の3手法の開発を達成すれば、原理的に直径／カイラル角／螺旋方向が一義

的に決まったナノチューブを選択的に合成することができる。これらはいずれも現代有機合成ではいまだ不可能なことばかりであるが、ナノサイエンスの発展に寄与すべく、何らかの答えを見つけていきたいと考えている。

最後に、物質科学において有機合成化学者が能動的に担うべき役割とは何か考えてみたい。その答えは昔も今もあまり変わっていない。

ア) 標的化合物を原理的に合成可能にする新反応を開発すること

イ) 分子デザインに足るだけの官能化技術を提供すること

の2つであろう。もちろん、

ウ) 複雑な分子を実際に合成し、物性評価に供すること

も重要な役割であることは言うまでもないが、今後益々合成技術が進歩しルーティン化していけば、有機合成手法そのものは、「誰でもできる」技術となっていき、最終的には合成化学者は、物性測定者にとっての単なる「道具」になっていくであろう。また今後、デー

タベースや合成経路予測ソフトの質が更に向上していけば、既知反応の組み合わせだけであれば、合成計画ですら合成化学者の出番はなくなってくるかもしれない。そこまで有機合成化学は「成熟された」学問分野であると言える。

ただし、我々がターゲットにすべき新物質は無限にあり、その新しい物質群に対する合成技術はまだまだ「無力」であるのも厳然たる事実である。我々は益々難易度を増していくであろう、ア) イ) で述べたような新反応開発をこれからも続けていかなくてはいけない。しかもそれは「合目的」であることが求められている。

以上紹介した成果のほとんどは、東林修平助教の不断努力によるものである。また C_3 対称ホモキラル分子の合成は、総研大 A. F. G. Masud REZA 氏の学位論文の内容である。ここに感謝したい。また紙面の都合で他のメンバーの成果は報告できなかったが、彼らのお陰でダイナミックな研究を日々楽しんでいる。

参考文献

- 1) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 380 (1966).
- 2) L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1920 (1992); A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1921 (1992).
- 3) G. Mehta, S. R. Shah, K. Ravikumar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1006.
- 4) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **301**, 1878 (2003).
- 5) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11580 (2005).
- 6) T. Amaya, S. Seki, T. Moriuchi, K. Nakamoto, T. Nakata, H. Sakane, A. Saeki, S. Tagawa, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 408 (2009).
- 7) A. Sygula, P. W. Rabideau, *Org. Lett.* **7**, 713 (2003).
- 8) Y.-T. Wu, D. Bandera, R. Maag, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10729 (2008).
- 9) Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **106**, 4843 (2006).
- 10) S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **36**, 18 (2007).
- 11) S. Higashibayashi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8592 (2008).
- 12) A. F. G. M. Reza, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Asian J.* **4**, 1329 (2009).