

研 究 報 告 書

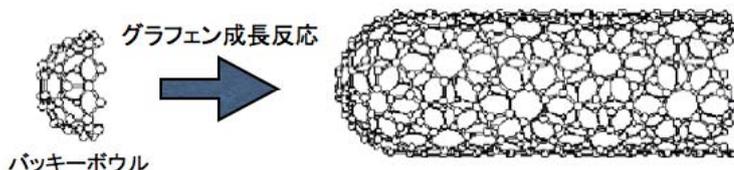
「有機化学手法によるカーボンナノチューブのキラリティ制御」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：櫻井 英博

1. 研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(SWNT)の物理特性はその直径、カイラル角、および螺旋方向(エナンチオマー)によって決定される。しかしながら SWNT を単一組成で得ることは容易ではなく、ほとんどの実験が混合物で行われている。SWNTの単一組成調製法の確立が強く望まれているが、これまでは混合物からの物理的性質を利用した分離技術、あるいは化学的気相成長(CVD)時の外部環境制御などが検討されてきた。一方、カーボンナノチューブを炭素ネットワークと捉え有機化学の視点で考えると、チューブ先端構造の半球部分をキラリティまで含めて立体選択的に合成し、そのお椀型共役化合物「バッキーボール」を種としてチューブ構造を成長・合成することが出来れば、直径、カイラル角、螺旋方向がすべて一義的に決定するため、ボトムアップ型アプローチによるナノチューブ単一組成合成が達成できる。



しかし、このアプローチが実現するためには下記に示す3つの有機化学的ブレイクスルー:

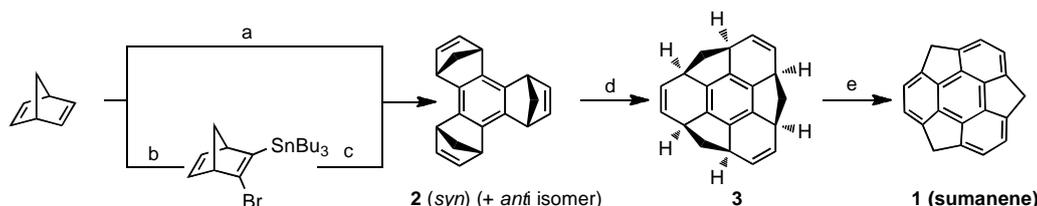
- 1) 半球バッキーボールのキラリティ制御を含めた立体選択的合成手法の開発
- 2) 金属ナノ粒子を用いたグラフェンの触媒化学的低温(液相)成長法の開発
- 3) バッキーボール先端へのグラフェン伸張反応に対するトリガー部位の導入とバッキーボール/金属ナノ粒子コンポジットの形成

をすべて解決することが必要であり、その類例さえ報告例がなく、実現可能性は未知数である。そこで本さきがけ研究においては、これらの実現へ向けて有機化学的手法を用いて検討を行った。

2. 研究成果

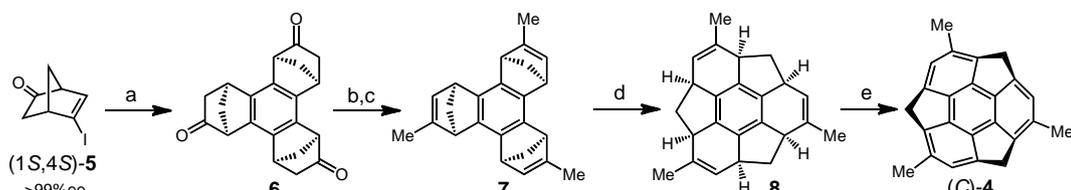
2-1. 半球バッキーボールのキラリティ制御を含めた立体選択的合成手法の開発

本研究にさきだち、 C_3 対称基本バッキーボールであるスマネン(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ールのキラリティ制御が可能である。



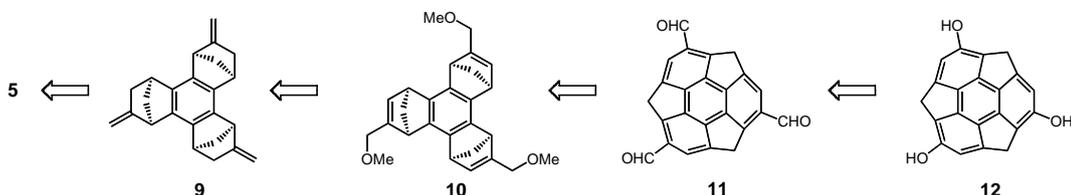
Reagents and conditions: a) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to -45 °C then CuI, rt. 7% yield (*syn: anti* = 1:3). b) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to -45 °C then Bu₃SnCl, rt. c) Cu(2-C₄H₃SCO₂), -20 °C to rt. 47% yield (2 steps; *syn: anti* = 1:3) d) cat. [P(C₆H₁₁)₃]₂RuCl₂=CHPh, CH₂=CH₂,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

そこで、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、はじ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。

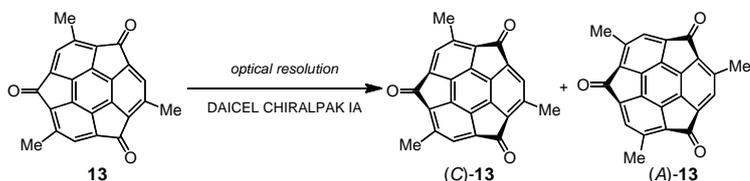


Reagents and conditions: (a) Pd(OAc)₂ 5 mol%, PPh₃ 10 mol%, Bu₄NOAc 1000 mol%, Na₂CO₃, MS 4 Å, 1,4-dioxane, 100 °C, 2 h, 55%; (b) NaN(SiMe₃)₂ 350 mol%, (2,6-diMePhO)₂P(O)Cl 350 mol%, P(O)(NMe₂)₃ 350 mol%, THF, -80 °C, 75%; (c) Pd(OAc)₂ 5 mol%, PCy₃HBF₄ 10 mol%, MeMgI 400 mol%, THF, 40 °C, 2 h, 72%; (d) 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的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、既存的手法を用いて様々な官能基へと変換可能であるため、形式的に半球キラルバッキーボウル合成が実現可能となったといえる。



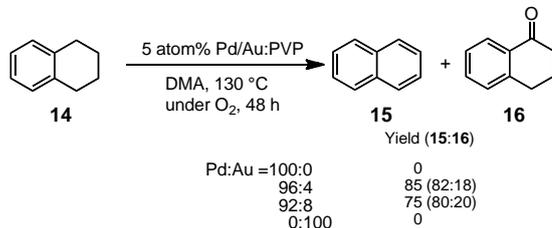
また、スマネンの3カ所のベンジル位も炭素鎖延長に重要な位置であり、これらを全て酸素酸化したトリメチルスマネントリオン(13)を合成したところ、これがキラルカラムによって光学分割可能であることを見出した。以上より、「不斉合成」「光学分割」という、キラリティ制御に不可欠な2種の手法をバッキーボウル合成においても獲得することができた。



2-2. 金属ナノ粒子を用いたグラフェンの触媒化学的低温(液相)成長法の開発

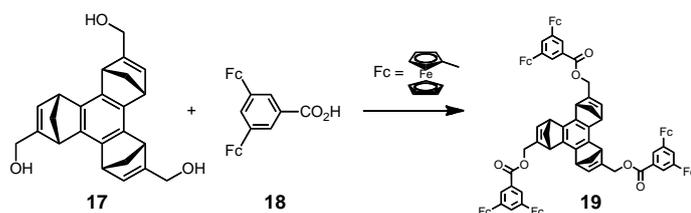
バッキーボウルの立体構造を保ったまま、グラフェンの成長過程を化学的に実現するためには、触媒に「脱水素酸化芳香環化」と「カルベン、あるいはカルビンの挿入/重合反応」の2つの素反応に対する活性があり、かつその活性温度が、炭素結合の異性化を伴わない低温下(300度以下、できれば250度以下)である必要がある。そのためには異種金属の混合クラスター触媒

が有効であると考え、各素過程について好適な触媒系の探索を行った。その結果、パラジウム／金合金系で、顕著な脱水素酸化芳香環化活性の低温化が観測された。すなわち、DMA 溶液中130度において、通常パラジウム触媒、あるいは金触媒それぞれ単独では脱水素酸化芳香環化活性を示さないが、パラジウムに対しわずかに金をドーブした触媒においては高活性で酸化反応が進行し、8割以上の選択性で脱水素酸化芳香環化が進行することを見出した。



2-3. バッキーボウル先端へのグラフェン伸張反応に対するトリガー部位の導入とバッキーボウル／金属ナノ粒子コンポジットの形成

半球バッキーボウルの立体情報をグラフェン成長触媒中心に伝達するためには、共有結合であらかじめバッキーボウルと触媒前駆体(トリガー部位)を連結し、低温でコンポジットを形成させる必要がある。現段階では半球バッキーボウル、グラフェン成長触媒ともに開発途中の段階なので、モデル分子として、同様に剛直なカップ型形状の分子を用い、ナノ粒子触媒の前駆体としてフェロセンを選び、合成法の開発並びにナノチューブの生成をCVD条件を用いて確認することにした。その結果、カップの同一方向に6個のフェロセン部位を配置した化合物19より、CVD条件(MgO担持, CH₄ガス, 750 °C, 10 min)で、CNTの生成を確認することができた。



3. 今後の展開

以上述べてきたように、ナノチューブのキャップ構造に相当する半球バッキーボウルの合成法に関しては研究が進捗し、C₃対称の分子に関しては、ほぼ自在な構造が構築できる段階に近づいてきた。あとは他の対称性骨格の構築法であるが、C₃対称モチーフからの非対称化についてはそれなりに道筋が立ってきている。

C₃対称骨格についてはアメリカのグループによって研究が先行し、逐次合成によるナノチューブ合成の試みが行われているが、現段階では極めて限られた構造構築にしか対応できないと予想される。一方、我々の研究は残念ながらナノチューブ合成までの適用に関しては未だ道半ばであるが、原理的には我々の手法はあらゆるキラリティのナノチューブを合成できるはずである。それを実現するためには、炭素骨格の異性化が進行しない低温でのグラフェン成長触媒の開発が急務であり、今後も検討を続けていきたい。

有機化学としての成果としては、やはりバッキーボウルの自在合成に近づいたのは非常に大きい。本研究課題とは直接関係がないが、バッキーボウルはそのお椀構造に由来する様々な特異な性質を有しており、例えば電子輸送能、リン光発光材料などの電子、光有機材料としての応用や、ボウル反転やボウル回転などの動的挙動を利用した分子マシン、分子スイッチなどへの応用などが期待されている。また基礎科学としても、π電子系の曲率を自在に制御でき、かつ修飾可能な終端構造を有する分子として、貴重なサンプルを提供する。今回の研究成果により、バッキーボウルの化学を大きく進展させる土台を築くことができた。

最後に、本さがけ領域に参加したお陰で、様々な研究者と知己になることができた。1～3期生問わず、様々な議論、実際の共同研究を進めることができ、今後の研究に非常に有益であると確信する。

4. 自己評価

はじめに、3年半という研究期間ではとても完結するとは思えない内容にも拘らず、採択していただいた総括はじめアドバイザーの先生方に感謝します。

なるべくその理想に少しでも近づけるように努力したつもりではある。しかしながら、専門分野である有機合成化学の研究課題で想定以上の難題が山積していたため、最終年度によやく目的分子の合成に近づける結果となってしまったのが誤算だった。従って、実際のナノチューブ合成の試験はモデル分子でのみとなってしまった。また、吾郷先生など領域内の共同研究先にサンプル提供するには少し遅いタイミングとなってしまった。しかしながら、研究は今後も続けられるので、遅まきながら、ナノチューブのキラリティ制御実現へ向けて進めていきたい。

以上のように、必ずしも期待していただけの成果を得たとは言いがたいが、これまで誰も提案していなかった方法論について、その可能性を示す程度のことではできたのではないか。本研究開始前までは、大前提である半球バッキーボウルの合成ですらまだ未達成だったところが、現段階では、一部の半球バッキーボウルについてはエナンチオマーが合成できるレベルまで到達した。少しでも実現へ向けて近づけたことを評価したい。また、最近になって有機合成化学者がナノチューブなどのカーボンマテリアル合成に参入し始めている。今回の研究がその契機のひとつとなったのだとしたら、それは望外の喜びである。

5. 研究総括の見解

キラリティ制御を含めた単一組成単層カーボンナノチューブの自在合成という困難な実現に向け、ナノチューブ先端構造である「バッキーボウル」を基盤としたボトムアップ製造技術の開発に果敢にチャレンジした。その結果、 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)の不斉合成に成功し、バッキーボウルのエナンチオマー(光学異性体)合成に関する初の例とした意義は大きいと言える。また本スマネンのメチル基部位に対して、ホルミル基やヒドロキシ基を有する変換合成を実現することで、様々な官能基への変換を可能とし、半球キラルバッキーボウル合成への実現可能性を導いた。さらにベンジル位を酸素酸化させたトリメチルスマネントリオンを合成し、これがキラルカラムにより光学分割可能であることを見出すことで、「不斉合成」「光学分割」という、キラリティ制御に不可欠な2種類の手法をバッキーボウル合成において実現させたことは、難易度が高いバッキーボウルの自在合成へと近づけた研究者努力を高く評価したい。なお当初目標のナノチューブ合成までの適用に関しては残念ながら道半ばであるが、炭素骨格の異性化が進行しないグラフェン成長触媒の開発に対しても活性の低温化を観測したことなど、課題解決に向けたデータの一部が見え始めていることより、今後も引き続き独創的なアイデアと聡明な英知により、今後のブレークスルーを目指して頑張ってもらいたい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

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

Lett. **2011**, *40*, 122-128.

(2)特許出願

なし

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

招待講演(バッキーボウル関連のみ 18 件)

1. **Hidehiro Sakurai**, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl”, 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers and 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhenjiang, China, October 2008. (Invited Lecture)
2. **Hidehiro Sakurai**, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl”, Okazaki Conference 2009, Okazaki, February 2009. (Invited Lecture)
3. **Shuhei Higashibayashi, Hidehiro 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 (ICMFC-1), Singapore, Singapore, July 2010. (Invited Lecture)
4. **Hidehiro 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 2010. (Keynote Lecture)
5. **Hidehiro Sakurai**, “Synthetic Strategy to Construct C₃ Symmetric Buckybowls, Bowl-shaped Aromatic Compounds”, National Organic Symposium Trust XIV Organic Chemistry Conference, Goa, India, December 2010. (Invited Lecture)

解説記事等

1. **櫻井英博**, “無機化学と有機化学をつなぐ新しい「炭素」化合物”, *化学と教育*, **55**(12), 606-609 (2007).
2. **櫻井英博**, “バッキーボウルの将来展望”, **櫻井英博**, *機能材料*, **29**(1), 46-51 (2009).
3. **櫻井英博**, **佃達哉**, “ポリビニルピロリドン保護金ナノクラスターの触媒活性”, *有機合成化学協会誌*, **67**(5), 517-528 (2009).
4. **櫻井英博**, “有機合成における金属クラスター触媒”, *化学工業*, **60**(7), 553-558 (2009).
5. **櫻井英博**, “おわん型芳香族化合物「バッキーボウル」の合成”, *化学工業*, **60**(11), 849-854 (2009).