

ボウル型共役炭素化合物“スマネン”の実用的合成



研究ノート

櫻井 英博*

A First and Practical Synthesis of Sumanene

Key Words : Fullerene, Corannulene, Sumanene, Practical Synthesis, Bowl-to bowl Inversion

1. はじめに

サッカーボール構造を有する C_{60} を始めとしたフラーレン化合物は、その特異な構造より多くの物理学者、化学者の注目を集めていたが、最近はこちらが特に電子材料などにおける次世代材料として有望視されており、最も基本的な構造を有する C_{60} の大量生産技術が開発されたことも相まって、近年精力的に研究が行われている物質群のひとつである。しかしながら、これらフラーレン類は、先述した C_{60} や、 C_{70} など極く一部の化合物しか入手が容易ではなく、将来的により高性能な材料を設計しようとする際、その出発物質の貧困さが限界となることが予想される。そこで、非平面共役系炭素骨格自体を有機合成化学の手法を用いて自由自在に合成することができれば、以上の問題点を一挙に解決し、既存のフラーレン化合物群にとらわれない新規な材料設計を可能にすると期待される。

一方、フラーレンの部分構造を有するボウル型共役炭素化合物も、単なるフラーレン類のモデル化合物してのみならず、新規フラーレン類の出発原料として、またそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質群の基本骨格として、その重要性はますます高まりを見せている。 C_{60} の基本部分骨格として、 C_5 対称構造を有するCorannuleneは古く1966年に最初の合成例が報告され、¹⁾最近では実験室レベルでの大量合成も可能になっている。²⁾これに対し、

C_3 対称構造を有するSumanene(1)³⁾は、3ヶ所のベンジル位を有する構造であり、これらのベンジル位には対応するカルボカチオン、カルバニオン、ラジカル、カルベンといった様々な反応活性種を発生することができ、これらを経由することにより多種多様な置換基を導入することが可能である。したがって、反応点が全て低活性な芳香環であるCorannuleneに比べ、誘導化の多様性の面で有利であると期待される。しかしながら、現在まで様々な試みが行われているにもかかわらず、Sumaneneの合成は未だ達成されていない。そこで本研究においては、Sumaneneの初合成を目標に研究を行った。

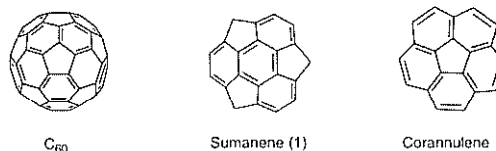


図 1

2. 背景

これまでSumaneneが合成されなかった最大の理由は、その歪みの大きさにある。Corannuleneのボウルの深さが 0.89 \AA であるのに対し、Sumaneneの深さは約 1.15 \AA であると見積もられている。⁴⁾したがって、平面構造を有する芳香族化合物より誘導す

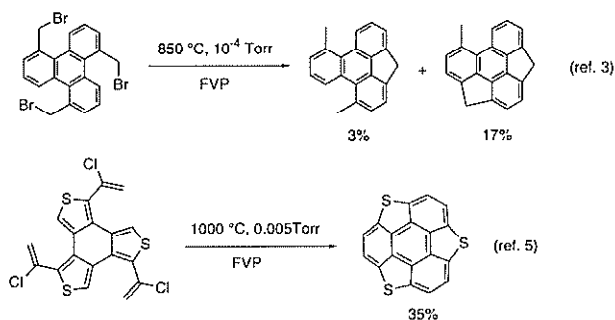
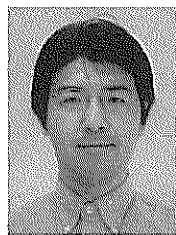


図 2



* Hidehiro SAKURAI
1965年12月生
1994年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了
現在、大阪大学・大学院工学研究科・物質化学専攻、講師、博士(理学)、有機化学
TEL 06-6879-7414
FAX 06-6879-7414
E-Mail hsakurai@chem.eng.osaka-u.ac.jp

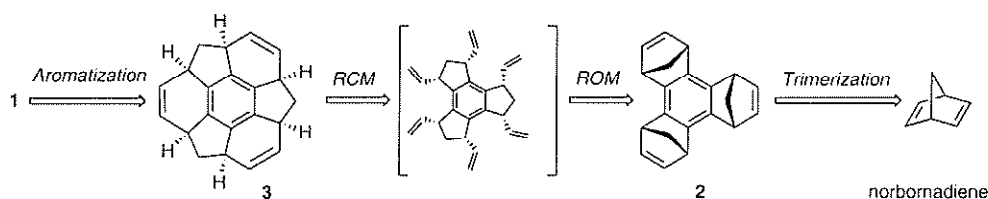


図3 逆合成スキーム

る場合、その歪みエネルギーを獲得するのは非常に困難である。実際、スマネンよりボウルの深さが小さい(約0.66 Å)硫黄誘導体の場合は図2に示したように瞬間真空熱分解法により合成が達成されている一方、⁵⁾スマネンは同様の手法によっても合成できず、環化が1ヶ所ないしは2ヶ所しか進行しない。³⁾

3. 合成計画

このように、歪みの大きな共役化合物は、通常の平面構造を有する共役化合物を出発とするルートは適切とはいえず、全く新たな発想で合成ルートを考える必要がある。そこで、3次元構造を有している飽和炭化水素誘導体を用いて、ボウル状構造をあらかじめ構築しておき、最後に酸化反応による芳香族化を行えば、各段階において無理なく歪みエネルギーを獲得できるのではないかと考えた。その逆合成スキームを図3に示す。

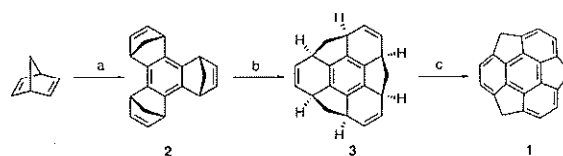
この合成計画における最も重要な中間体が、スマネンに6ヶ所水素を付加した化合物2である。対称に6ヶ所飽和部位を導入することによって、3次元ボウル状構造を無理なく構築することが可能となると期待され、またこの化合物は脱水素反応により最終的にスマネンに導く事ができると考えた。このヘキサヒドロスマネン2は、3に示すベンゾトリス(ノルボルナジエン)と橋架け構造の炭素-炭素2重結合の位置異性体にある。そこで、近年開発された、遷移金属触媒によるメタセシス反応を用いれば、この2重結合の架け替えは可能ではないかと考えた。また、3は形式的にノルボルナジエンの3量化で合成できると思われた。

4. 結果

実験は、筆者が阪大に赴任した2000年4月より開始したが、結局第1ステップが成功するまでに2年近く費やすこととなった。はじめのベンゾトリス(ノルボルナジエン)3は、有機銅化合物を中間に経由することにより、当初の計画通り、安価で容易に

入手可能なノルボルナジエンより直接1段階で合成することに成功した。

以後の反応は、ほぼ計画通りの結果が得られた。すなわち、第2ステップであるオレフィンメタセシス反応は、ルテニウム触媒を用い、また重合反応などの副反応を抑えるためにエチレン雰囲気下反応を行うことにより、予期したとおりのオレフィンの架け替え反応が進行し、目的の2を得ることができた。最後に芳香化反応は、DDQを酸化剤として用いることにより、収率70%でスマネンを初めて合成することに成功した。特筆すべきは、安価な原料であるノルボルナジエンよりわずか3工程で合成できること、ならびにこれら全ての工程が、通常の実験室で行うことができる非常に穏やかな反応条件であることである。これは図2に示したように、一般に高歪み化合物合成には瞬間真空熱分解法などの特殊な条件が必要であるのとは対照的である。このことは、本反応ルートが容易にスケールアップが可能であることを意味している。



Conditions: a) BuLi, *t*-BuOK, BrCH₂CH₂Br, THF, -78 °C to -45 °C then CuI, rt. b) cat. (PCy₃)₂RuCl₂=CHPh, CH₂=CH₂, toluene, -78 °C to rt. c) DDQ, toluene, 110 °C

図4

各種スペクトルデータによると、スマネンは溶液中でC₃対称の構造をとっており、例えば¹H-NMRでは3種類、¹³C-NMRでは4種類のシグナルしか観測されない。

このようなボウル状化合物の興味深い動的挙動のひとつに、bowl-to-bowl inversionが挙げられる。図1で示したCorannuleneは室温付近において極めて早いinversionを起こし、その活性化エネルギーは10.2kcal/mol(-64°C)と求められている。^{6,7)}一方、スマネンは、計算化学者による予測によると活

性化エネルギーは16.9kcal/molであり、室温付近でゆっくりとinversionする程度の剛直性を有していると推測されていた。⁸⁾そこで、実際に合成したスマネンを用いて、温度可変NMR測定によってbowl-to-bowl inversionの活性化エネルギーを求めたところ、その値は19.6kcal/mol(140°C)であり、室温付近ではほぼ剛直な構造を保っているが、室温以上ではゆっくりとinversionが進行する程度のフレキシビリティを有していることがわかった。このことは、室温以下においてはconcave面とconvex面を識別することができるため、例えばフラーレンの内面、外面にそれぞれ対応するモデルの構築が可能であり、また室温以上においては、その動的挙動を利用した機能分子設計が可能となると期待される。

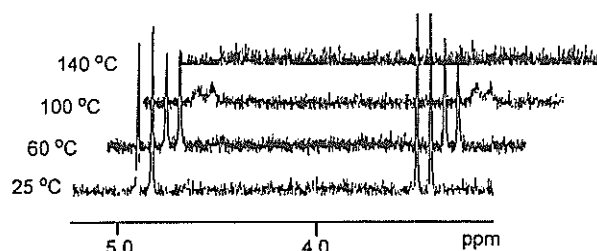


図5 温度可変NMRにおけるベンジルプロトンシグナルの変化

5. 結 論

以上述べてきたように、我々はこれまで達成されていなかったスマネンの合成に世界に先駆けて成功した。今回の合成経路は、極めて短経路かつ実験室レベルの極めて穏やかな条件で達成したことから、工業化も可能である。また、本研究で用いた手法は、単にスマネンの合成にとどまらず、広く高歪み共役

化合物合成の一般的手法として用いることが可能である。はじめにも述べたように、スマネンは容易に化学修飾が可能であることから、今後本研究を足がかりとして、非平面 π 共役化合物に関する研究が大いに発展するものと期待される。

6. 最 後 に

以上の研究は、大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻・平尾俊一研究室において行われたものです。また実験に携わってくれた川上峰規、大光太朗の両君には深く感謝の意を表します。

7. 参 考 文 献

- 1) W.E.Barth and R.G.Lawton, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 380(1966).
- 2) A.Syguła and P.W.Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 6323(2000).
- 3) G.Mehta, S.R.Shah, and K.Ravikumar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1006.
- 4) G.N.Sastry, E.D.Jemmis, G.Mehta, and S.R.Shah, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1993, 1867.
- 5) K.Imamura, K.Takimiya, Y.Aso, and T.Otsubo, *Chem. Commun.*, 1999, 1859.
- 6) L.T.Scott, M.M.Hashemi, and M.S.Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1920(1992).
- 7) A.Borchardt, A.Fuchicello, K.V.Kilway, K.K.Baldrige, and J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1921(1992).
- 8) U.D.Priyakumar and G.N.Sastry, *J. Phys. Chem. A*, 105, 4488(2001).

