

有機合成からのナノサイエンスへの貢献～ ナノ(バッキー)ボウルとナノクラスターに関する研究



研究室紹介

櫻井 英博*

Nanoscience from Organic Synthesis:
Science of Nano(Bucky)bolws and Nanoclusters

Key Words : Buckybowl, Nanoclusters, Organic Synthesis, Nanoscience

1. はじめに

我々の研究室では、有機合成化学の観点からナノサイエンスに貢献することを旗印に、現在幾つかのプロジェクトを進めているが、本稿ではその中でも、ナノカーボンに関連した湾曲状共役有機化合物「バッキーボウル」の科学と、金属ナノクラスター触媒の科学について、これまでの成果を簡単に紹介したい。

2. バッキーボウル (ナノサイズカーボンボウル) の科学

新しい炭素同素体として注目を集めたフラレンや、グラフェン骨格との組み合わせであるカーボンナノチューブに代表される物質群の特徴として、 sp^2 炭素で構成される骨格が非平面構造を有しており、三次元に展開した π 電子共役構造に由来する独特な性質や物性が期待されることが挙げられる。フラレンの部分構造、あるいはカーボンナノチューブのキャップ構造に相当するお椀型芳香族化合物「バッキーボウル」¹⁾も、フラレン/ナノチューブのモデル化合物としてのみならず、これらのボトムアップ合成の出発材料として、さらにお椀構造に由来した特異な物性が期待されることが古くから興味の対象となってきた。バッキーボウル分子のうち、 C_3 対称を有する「スマネン」は歪んだ構造と活性

ベンジル位を有する構造から、従来の平面芳香族化合物を出発とする手法では合成が不可能とされてきた。我々は、芳香族化合物から無理矢理曲げて作る従来法とは逆転の発想で、立体構造を有する sp^3 炭素を利用してお椀構造を始めに構築し最後に芳香化するという戦略を用いることで、市販試薬からわずか3～4工程でスマネンの合成を達成した²⁾。

実際にスマネン誘導体が合成可能になったことで、様々なユニークな特性が明らかになっている。バッキーボウルの溶液中での特徴的な動的挙動のひとつに、お椀の凹面と凸面が反転する「ボウル反転」が挙げられる。これは非対称の π 面が相互交替することを意味しており、他の刺激応答性部位との組み合わせによりセンサーや分子マシンの素子としての応用が期待される³⁾。また、スマネン誘導体の多くは、結晶状態においてお椀が積み重なったような垂直カラム状構造を有することが見出された(図1)⁴⁾。これは他のバッキーボウルや通常の平面状芳香族化合物では見られない特徴である。この結果、スマネンは結晶状態においてカラム方向に異方的なn型半導体特性を発現する⁵⁾。特別な官能基やヘテロ原子のない単純な炭化水素でn型半導体特性を示す小分子はあまり例がなく、電子材料への応用が大きく期待されている。



* Hidehiro SAKURAI

1965年12月生
東京大学大学院理学系研究科化学専攻
博士課程修了(1994年)
現在、大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 教授 博士(理学) 有機化学
TEL: 06-6879-4591
FAX: 06-6879-4593
E-mail: hsakurai@chem.eng.osaka-u.ac.jp

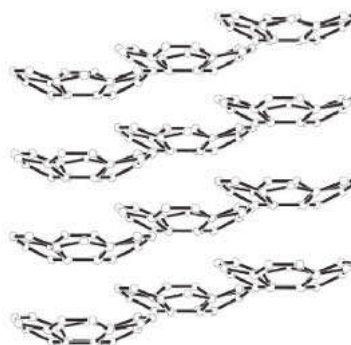


図1. スマネンの結晶構造(カラム状積層構造)

一方、湾曲した π 曲面の外側と内側で性質がどのように異なるか、古くから興味の対象となってきたが、置換スマネンの立体科学が超共役効果の凹凸面の違いで制御されている事を明らかにした。これは湾曲した π 共役系におけるスルーボンド相互作用の外側と内側の違いを明らかにした初めての例である(図2)⁶⁾。

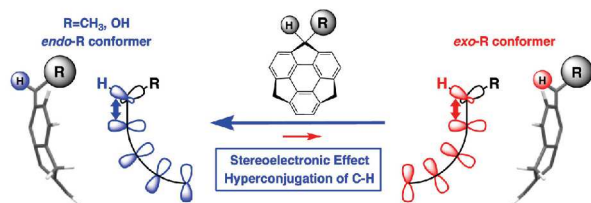


図2. 湾曲 π 面の外側と内側で異なる立体電子(超共役)効果

複素環化合物がその構造的電子的特徴により、材料科学の分野で極めて広い研究対象となっているのと同様、バッキーボウルの炭素骨格の一部をヘテロ原子に置換したヘテロバッキーボウルは多くの興味を集めてきた。特に窒素を含むアザバッキーボウルは機能性材料開発の上でも極めて重要な課題であるが、炭素骨格バッキーボウルよりさらに歪んだ深いボウル構造となるために、合成はさらに困難となる。含窒素バッキーボウルの最初の例として、窒素原子を外縁6員環に C_3 対称に導入したトリアザスマネンの合成を達成した(図3)。本化合物は窒素の位置に由来したキラリティを有しており、結晶構造もそのキラリティを反映したヘリカル構造になることは興味深い⁷⁾。

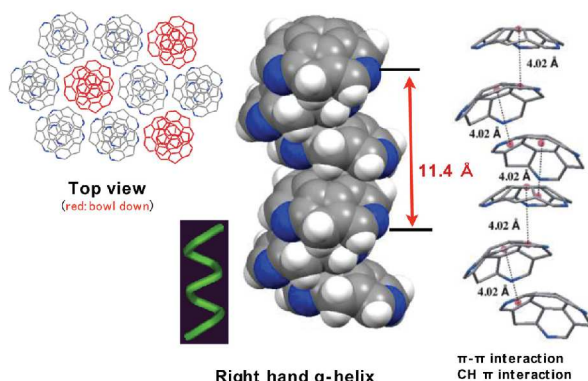


図3. トリアザスマネンの結晶構造

3. 金属ナノクラスター触媒の科学

バルクの金が化学的に極めて不活性であるのに対し、ナノメートルサイズのコールドスターが、特に酸化触媒として極めて活性であることが報告されて以来⁸⁾、他の金属には見られない特徴を有していることもあり、金属酸化物担持金触媒の研究が精力的に行われている。金コールドスター自身の触媒としてのポテンシャルを精査する目的で、金属酸化物担持体を用いず、有機高分子で保護した金ナノコールドスターを研究対象とした。その結果、金ナノコールドスターのアルコール酸化への触媒活性がサイズ依存적であり、それがコールドスターの電子密度に依存することを明らかにした^{9,10)}。また高分子マトリクスと金属コールドスターの組み合わせが新たな金属触媒デザインの指針になる可能性に着目し、刺激応答性高分子による、有機溶媒を用いない再利用システムの構築¹¹⁾、キトサンマトリクスを活用した選択的カップリング反応の開発¹²⁾などにも成功している。このような金ナノコールドスターの独特な触媒特性は基礎学問としての面白さのみならず、環境調和型触媒開発の意味でも興味深い。さらに高分子マトリクスの種類やモルフロジーによって反応制御が可能であるという事実は、従来の錯体触媒や固相担持触媒とは異なる全く新しい触媒デザインの概念が生まれてくる可能性がある。

2種以上の金属が合金を形成した時に、それぞれ単独の金属よりも触媒活性の向上が見られる場合があることはよく知られているが、元の金属では全く見られない活性が発現する場合があることを見出した。例えば、Au/Pd合金の場合、それぞれ単独の金属では実現できない低温での炭素-塩素結合の活性化¹³⁾が可能である事を見出し、低温でのUllmannカップリング反応等への応用に成功している(図4)。これらの事実は従来の金属では実現できなかった反応が合金を用いることで解決できることを意味して

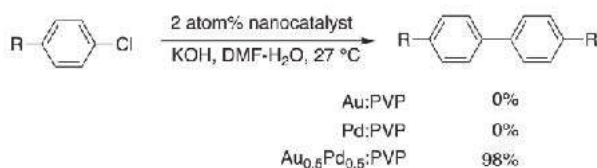


図4. 室温でのAu/Pd合金コールドスターによるクロロベンゼンのUllmannカップリング反応

おり、いわば現代の錬金術として大きな可能性を秘めている。

4. おわりに

最後に、バッキーボウルの研究は、東京大学、大阪大学、分子科学研究所の3研究機関にわたる共同研究者、および海外を含む多くの外部共同研究者によって行われました。またクラスター触媒の研究は主として分子科学研究所のメンバーと、同様に多くの外部共同研究者によって支えられてきました。また科学研究費補助金、JST（さがけ、ACT-C）、NEDO など、多くのサポートをいただきました。ここに深謝致します。

5. 文献

- 1) S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 122.
- 2) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, 301, 1878.
- 3) B. B. Shrestha, S. Karanjit, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **2014**, 86, 747.
- 4) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11580.
- 5) T. Amaya, S. Seki, T. Moriuchi, K. Nakamoto, T. Nakata, H. Sakane, A. Saeki, S. Tagawa, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 408.
- 6) S. Higashibayashi, S. Onogi, H. K. Srivastava, G. N. Sastry, Y.-T. Wu, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7314.
- 7) Q.-T. Tan, S. Higashibayashi, S. Karanjit, H. Sakurai, *Nat. Commun.* 3:891 doi: 10.1038/ncomms1896 (2012).
- 8) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- 9) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9374.
- 10) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7086.
- 11) S. Kanaoka, N. Yagi, Y. Fukuyama, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12060.
- 12) R. N. Dhital, A. Murugadoss, H. Sakurai, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 55.
- 13) R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, S. Karanjit, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20250.

