

ナノメートルスケールのお椀と粒に関する研究

大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻 教授

櫻井英博

1. はじめに

平成 26 年 4 月に縁あって大阪大学に戻ることになり、大阪との深い関わりを感じずにはいられない。小職の育ちは仙台であるが、実は出生地は大阪市であり、また平成 12 年から 4 年間、講師・助教授として工学研究科にお世話になった。その後、岡崎の分子科学研究所で 10 年過ごした後、再びお世話になることになった次第である。その間には法人化もあり大阪大学も大きく様変わりしたが、変わらないものもまた多い。

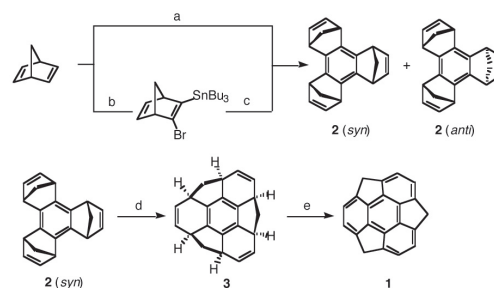
さて、今回小職の最近の研究を紹介させていただく機会をいただき、現在研究室の大きな 2 つの柱であるナノメートルサイズの「お椀」と「粒」の話を取り上げたい。小職のバックグラウンドは有機合成化学である。すなわち、有機化学的アプローチによってナノサイエンスにどう貢献するか、といった観点で研究を進めている。

2. バッキーボウルの科学 (ナノサイズのお椀)

2.1. C_3 対称バッキーボール「スマネン」の合成とバッキーボウルの化学の創成

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、これらは特に電子材料などにおける次世代材料として注目を集めている。これらの炭素材料の多くは物理的な手法で調製されており、将来的により高機能な材料をデザインする際に、テーラーメイド的手法、すなわち化学的なボトムアップ調製法の開発も必要となることが予想される。そこで、非平面共役炭素骨格自体を有機合成的手法で自在に合成することができれば、既存材料にとらわれない自由な材料設計が可能となる。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から、古くから興味の対象となってきたが、一般に合成は困難とされてきた。お椀型芳香族化合物であるバッキーボウルのうち、 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²⁾。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初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 (図 1)³⁾。



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-C₄H₉SCO₂)₂, -20 °C to rt, 47% yield (2 steps; syn: anti = 1:3) d) cat. (PCy₃)₂RuCl₂=CHPh, CH₂=CH₂, toluene, -78 °C to rt, 24 h, 30% yield. e) DDQ, toluene, 110 °C, 3 h, 70% yield.

図 1. スマネンの最初の合成法 (2003 年)

本手法はそのシンプルさと戦略の高い一般性から高い評価を受けた。また本論文をきっかけに、多くの有機合成化学者が同様な物理有機化学の分野に参入し、次々とユニークな化合物を生み出すきっかけとなった点でも、本論文のインパクトの大きさを物語っている。特に、飽和炭化水素骨格を前駆体として利用した三次元 π 骨格構築手法は、シクロパラフェニレンなど多くの合成で応用されている。

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りつつある。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、他のユニットとの組み合わせによりセンサーや分子マシンのユニットとしての応用が期待されるが、実際に様々な誘導体が入手できるようになったことで、その実測値が求められただけでなく、反転エネルギーを予測するための最適な計算モデルも明らかにすることができたため、今後の分子デザインにとって大きな情報となっている⁴⁾。

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2)⁵⁾。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⁶⁾。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。さらに最近では、通常は垂直カラム構造を形成しないコラスレン誘導体においても、置換基を工夫する事で同様なカラム構造を形成し、スマネンを凌駕する電子移動特性を発現する事も見出している⁷⁾。このようにバッキーボウルの科学は、合成化学によって実際に化合物を入手可能にすることで初めて新たな展開が生み出される典型例として挙げることができる。

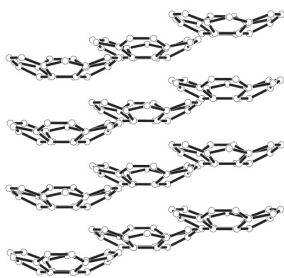


図2. スマネン誘導体の多くはカラム状積層構造を形成する。

2.2. 湾曲した π 共役系分子に関する基礎研究

通常の精密有機合成を駆使した三次元芳香族化合物の本合成手法は、湾曲した π 共役系分子に関する様々な未解決課題の解決にも繋がっている。例えば、バッキーボウルなどの湾曲した π 共役分子は、その三次元構造に由来した不斉構造が可能であるが、不斉 sp_3 炭素からお椀不斉への不斉転写を利用することにより、お椀不斉を制御した光学活性バッキーボウルの不斉合成を初めて達成した(図3)⁸⁾。また、バッキーボウルの特徴的な動的挙動である「ボウル反転」がラセミ

化に相当することに着目し、光学活性バッキーボウルのラセミ化速度の測定を用いたボウル反転エネルギー測定法の開発にも成功している⁹⁾。

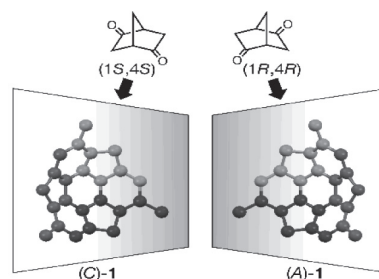


図3. 不斉合成によるキラルバッキーボウルの作り分け

一方、湾曲した π 曲面の外側と内側の性質の違いは古くから興味の対象であるが、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4)¹⁰⁾。

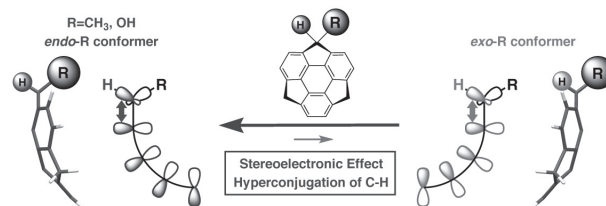


図4. 湾曲 π 面の外側と内側では立体電子(超共役)効果が異なる

2.3. 含窒素バッキーボウルの合成

複素環化合物がその構造的電子の特徴により、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。さらにヘテロバッキーボウルの合理的合成戦略が確立すれば、将来的なフラーレンやナノチューブの位置選択的ヘテロ原子導入(ドーピング)技術に繋がるため、極めて重要であるが、実際の合成は極めて困難である。先駆的な研究としては硫黄原子を架橋部に導入したトリチアスマネンの合成例があるが、炭素-炭素結合より長い炭素-硫黄結合が導入されることによりボウルは浅く、またその熱的安定性により従来の熱分解法による合成が可能であった¹¹⁾。その他架橋部にケイ素¹²⁾・スズ¹³⁾などが導入されたスマネン誘導体が合成されたが、それらはいずれもほぼ平面に近い構造である。一方、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、これまでいくつかのアプローチが報告されているものの、すべて失敗に終わっている。

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が達成された(図5)。本化合物は窒素の位置に由来したキラリティを有している。合成経路は、窒素原子導入に由来する高い歪みと反応性の制御を考慮する必要があるが、ノルボルナン骨格を有する光学活性ラクタム化合物を出発物質とし、先に開発したパラジウムクラスターを用いたハロアルケンの環化三量化反応、アミドメタセシス反応、低温での酸化芳香環化反応により、初めての合成を達成した¹⁴⁾。このキラリトリアザスマネンは窒素原子の効果によってスマネンより深いお椀構造、極めて高いボウル反転エネルギーを有し、室温付近ではラセミ化せず安定な不斉構造を持つことを明らかにしている。本化合物を用いた展開研究はこれからであるが、ピリジンの電子特性を生かした電子材料への応用だけでなく、ピリジン窒素の塩基性や配位能を利用した金属錯体、超分子/MOF化学への展開、さらには不斉合成触媒など、多方面での発展が期待されている。

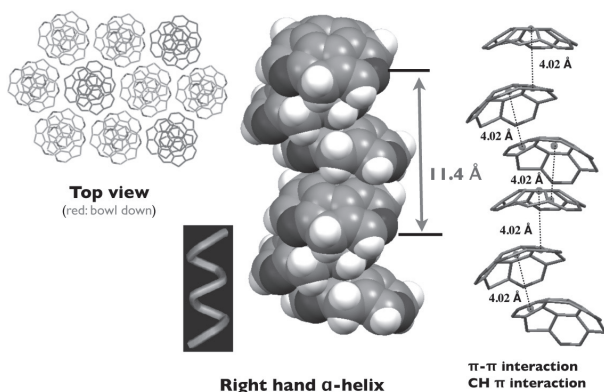


図5. トリアザスマネンの結晶構造：ボウルキラリティに対応してヘリカルカラム状構造を形成する。

3. 金属ナノクラスター触媒の科学 (ナノサイズの粒)

3.1. 高分子保護擬均一系金ナノクラスター触媒におけるサイズ/マトリクス効果、新反応探索

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金クラスターが、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¹⁵⁾、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。金クラ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クラスターをサイズ選択的に調製し、金ナノクラスターのアルコール酸化への触媒活性がサイズ依存的であり、それがクラスターの電子密度に依存することを明らかにした^{16,17)}。

また高分子マトリクスと金属クラ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(図6)¹⁸⁾、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¹⁹⁾などにも成功している。

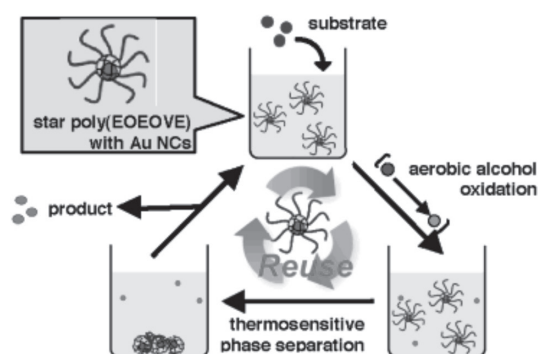


図6. 温度応答性高分子を保護マトリクスとして用いた、擬均一系金クラスター触媒の有機溶媒フリー再利用システム

また、有機合成的観点から金クラスター触媒の可能性について探索し、その結果、金クラスターが水や空気存在により形式的なルイス酸活性を獲得するという、従来型のルイス酸触媒とは全く異なる特性を有していることを見出し、アミンやアルコールのオレフィンへの付加反応等、様々な新反応の開発に成功している(図7)²⁰⁾。

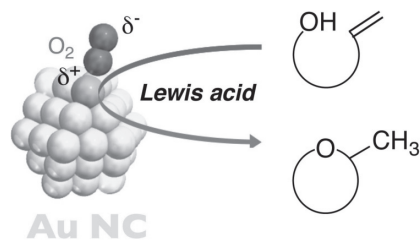


図7. 酸素吸着によってはじめて発現する金クラスター触媒のLewis酸活性

このような金ナノクラ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ォロジーによって反応制御が可能であるという事実は、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。

3.2. 合金クラスター触媒による新反応探索

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こと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面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²¹⁾や、これまで報告例のない、メタセシス型の炭素-ホウ素結合の活性化²²⁾など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。例えば、クロロベンゼンを用いるUllmannカップリング反応は、不活性な炭素-塩素結合の活性化を2段階経る反応であるため一般的には高温での反応が必要であり、これまで室温付近で達成された例はなかった。もちろん、単独の金触媒、パラジウム触媒では反応は進行しない。ところが、Au/Pd合金触媒では室温でも反応が速やかに進行し、ほぼ定量的にカップリング生成物を与えることを見出した(図8)。

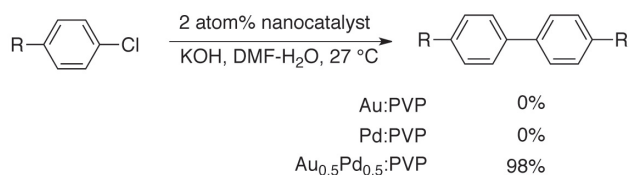


図8. 室温でのクロロベンゼンのUllmannカップリング反応。金クラスターやパラジウムクラスターでは全く反応が進行しないが、Au/Pd合金では定量的に反応が進行する。

密度汎関数法を用いた計算科学によって詳細に反応機構を解析した結果、金とパラジウムの金属が協同的に酸化的付加および炭素基と塩素の金属表面上へのスピルオーバーを極めて低エネルギー状態で引き起こすことが鍵反応となっていることがわかった。そのため、従来の金属錯体触媒では全く進行しない新奇な反応プロセスが可能となっている(図9)²³⁾。

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

以上、2つの研究テーマについて紹介させていただいたが、多くの読者にとっては全く異なる分野の研究に見えるかもしれない。しかしこの両テーマを取り上げるようになったきっかけは、学生時代や博士研究員

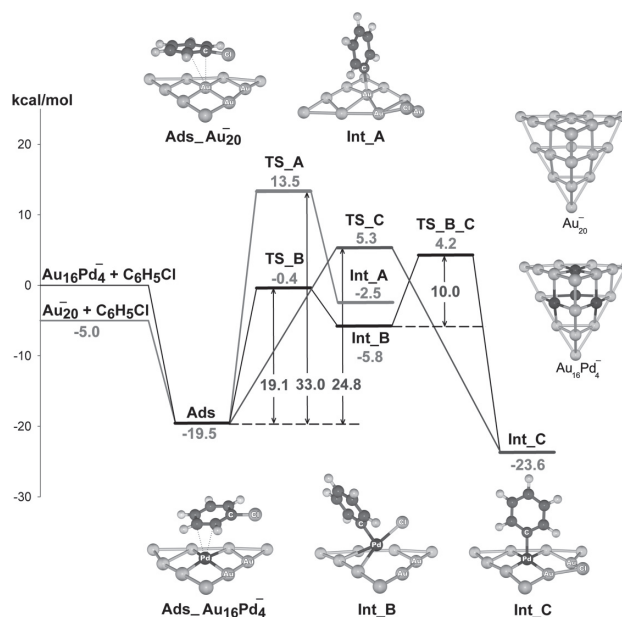


図9. DFT計算による金属表面へのクロロベンゼンの酸化的付加過程の解析。金表面では反応は進行しないが、金/パラジウム合金表面では酸化的付加/スピルオーバー過程が効率よく進行することを示唆している。

時代にまで遡る、大昔のちょっとしたアイデアにある。すなわち、当時はフラーレンやカーボンナノチューブの発見が相次いだ頃で、有機化合物と同じ炭素骨格で形成していることから、有機化学者にとっても非常に魅力的な物質群に映ったのは間違いない。もちろん、有機化学的にこれらの物質群を作るのは容易ではなく、いまだにきちんとした形では実現していないのであるが(フラーレンやナノチューブの修飾という意味では有機化学は大活躍しているのはご存知の通り)、小職もその例に漏れず、バッキーボール研究はフラーレンの化学合成にその端を発しており、また金属クラスター研究の直接の発端は、その当時分子研助教授だった佃達哉先生からの共同研究の呼びかけによるものではあるが、やはりバッキーボールを出発とするカーボンナノチューブ合成触媒の開発を念頭に置いたものであった。このように、現在はそれぞれ独自に発展しているテーマではあるが、それでも最近では双方の知見が相乗効果となった研究例も現れてきており、当初の目論見とは随分と離れてしまっているようには見えないものの、いつかはひとつの非常に大きな分野として融合していくことを密かに期待している。

最後に、バッキーボールの研究は、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（さきがけ、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。今後は大阪大学のメンバーも含めて更なる発展を目指していきます。

<参考文献>

(紙面の関係上、主として筆者らの文献を中心に引用した)

- 1) S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 122.
- 2) G. Mehta, S. R. Shah, K. Ravikumar, *Chem. Commun.* **1993**, 1006.
- 3) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878.
- 4) B. B. Shrestha, S. Karanjit, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 747.
- 5) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11580.
- 6) 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.
- 7) B. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11385.
- 8) S. Higashibayashi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8592.
- 9) S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. N. Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 450.
- 10) S. Higashibayashi, S. Onogi, H. K. Srivastava, G. N. Sastry, Y.-T. Wu, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7314.
- 11) K. Imamura, K. Takimiya, Y. Aso, Y. T. Otsubo, *Chem Commun* **1999**, 1859.
- 12) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J Am Chem Soc.* **2009**, *131*, 14192.
- 13) M. Saito, T. Tanikawa, T. Tajima, T. J. D. Guo, S. Nagase, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 672.
- 14) Q.-T. Tan, S. Higashibayashi, S. Karanjit, H. Sakurai, *Nat. Commun.* 3:891 doi: 10.1038/ncomms1896 (2012) .
- 15) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- 16) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9374.
- 17) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086.
- 18) S. Kanaoka, N. Yagi, Y. Fukuyama, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12060.
- 19) R. N. Dhital, A. Murugadoss, H. Sakurai, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 55.
- 20) H. Sakurai, I. Kamiya, H. Kitahara, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2005.
- 21) R. N. Dhital, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 630.
- 22) R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, S. Karanjit, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20250.
- 23) B. Boekfa, E. Pahl, N. Gaston, H. Sakurai, J. Limtrakul, M. Ehara, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22188.

(学界)