

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		C_3 対称曲面 π 共役系拡張バッキーボウルの合成			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis of C_3 symmetric curved π -extended buckybowls			
研究氏 代表 者	カカナ CC	姓)ヒガシバヤシ	名)シュウヘイ	研究期間 B	2009 ~ 2010 年
	漢字 CB	東林	修平	報告年度 YR	2011 年
	ローマ字 CZ	Higashibayashi	Shuhei	研究機関名	自然科学研究機構分子科学研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		自然科学研究機構分子科学研究所・助教			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>(1)Pd 触媒を用いたノルボルネン誘導体の環化三量化による syn-トリス (ノルボルネノ) ベンゼン誘導体の選択的合成 置換スマネン、トリアザスマネンの重要合成中間体である syn-トリス (ノルボルネノ) ベンゼン誘導体の合成法として、Pd 触媒を用いたノルボルネン誘導体の環化三量化法を開発し、種々の置換様式を有する syn-トリス (ノルボルネノ) ベンゼン誘導体を合成した。</p> <p>(2)キラルバッキーボウルのキラル HPLC による光学分割 ボウル反転運動がラセミ化プロセスに対応するキラルバッキーボウルにおいて、置換基の導入によってボウル反転運動によるラセミ化を止め、キラル HPLC によって光学分割が可能であることを示した。また、置換基の調節により高いボウル反転エネルギーを有するキラルバッキーボウルを合成して遅いラセミ化を実現し、キラル HPLC による光学分割に成功した。</p> <p>(3)種々の置換スマネン合成を可能とするスマネン合成法の開発 従来、困難であった種々の C_3 対称置換スマネン誘導体の選択的合成法を開発した。即ち、syn-トリス (ノルボルネノ) ベンゼン誘導体から開環/閉環オレフィンメタセシス反応、酸化的共役化を鍵段階として、C_3 対称トリホルミルスマネンを選択的に合成した。ホルミル基は官能基変換が容易で種々の置換スマネン誘導体への変換が可能である。</p> <p>(4) π 共役系拡張 C_3 対称置換スマネンの合成 トリホルミルスマネンを合成共通中間体としてホルミル基の各種縮合反応によって π 共役系を拡張し、エトキシカルボニルエテニル基、置換アリールエテニル基を有する置換スマネン誘導体の合成に成功した。</p> <p>(5)C_3 対称キラル置換トリアザスマネンの不斉合成 これまで報告例のなかった窒素原子を共役おわん骨格内に有するアザバッキーボウルの不斉合成に初めて成功した。即ち、光学活性なアザノルボルネン誘導体の Pd 触媒による環化三量化、アミドメタセシス、酸化的共役化によって C_3 対称トリス (メタンスルフェニル) トリアザスマネンの不斉合成に成功した。</p>					
キーワード FA	バッキーボウル	スマネン	キラル	アザバッキーボウル	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Optical resolution of chiral buckybowls by chiral HPLC							
	著者名 ^{GA}	Shuhei Higashibayashi, et al.	雑誌名 ^{GC}	Chem. Lett.					
	ページ ^{GF}	646-647	発行年 ^{GE}	2	0	1	0	巻号 ^{GD}	39
雑誌	論文標題 ^{GB}	Stereoselective cyclotrimerization of enantiopure idonorborenenes catalyzed by Pd nanoclusters for C ₃ or C _{3v} symmetric syn-tris(norbornene)benzene							
	著者名 ^{GA}	Shuhei Higashibayashi, et al.	雑誌名 ^{GC}	J. Org. Chem.					
	ページ ^{GF}	4626-4628	発行年 ^{GE}	2	0	1	0	巻号 ^{GD}	75
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

(1)Pd-catalyzed syn-selective cyclotrimerization for syn-tris(norborneno)benzenes
Various substituted syn-tris(norborneno)benzenes were synthesized by Pd-catalyzed cyclotrimerization of norbornene derivatives.

(2)Optical resolution of chiral buckybowls
Optical resolution of chiral buckybowls was achieved by freezing bowl inversion or by lowering bowl inversion energy with introduction of substituents.

(3)Versatile selective synthesis for various C₃ symmetric substituted sumanenes
C₃ symmetric triformylsumanene was selectively synthesized from syn-tris(norborneno)benzene featuring ring-opening/closing olefin metathesis, oxidative aromatization. Triformylsumanene can be a versatile intermediate for various substituted sumanenes.

(4)Synthesis of π -extended C₃ symmetric substituted sumanenes
 π -extended C₃ symmetric substituted sumanenes were synthesized from triformylsumanene through various condensation of the formyl groups.

(5)Enantioselective synthesis of C₃ symmetric chiral triazasumanenes
First enantioselective synthesis of azabuckybowl was achieved. C₃ symmetric chiral tris(methanesulfonyl)triazasumanene was enantioselectively synthesized featuring Pd-catalyzed cyclotrimerization of azanorbornene, amide metathesis, and oxidative aromatization