Dodecahedrane への途

田中 早苗*

Remembrance of Dodecahedrane

Sanae Tanaka*

The shape of dodecahedron is so symmetric that ancient Greek mathematicians and philosophers thought that dodecahedron is fundamental structure of universe.

Professor Sin'iti Kawai had another look from standpoint of organic chemistry. He thought that compounds of dodecahedron must be synthesized from $C_{20}H_{20}$ hydrocarbon. He gave it the name of dodecahedrane (DDH) and proposed the route of synthesis of this compound.

DDH was watched with interest chiefly in Europe and America after that. Bicyclo[3.3.0]octane derivatives (1958, Tanaka), triquinacene which had three cyclopentenes (1964, Woodward, 1967, T. T. Jacobson) and peristylane which had six cyclopentanes (1972, P. E. Eaton) were synthesized as intermediate compounds. C. A. Paquette completed the total synthesis of DDH (1983). Ring compounds such as fullerene, gas hydrate, etc. were synthesized later, and existence of DDH and its unit was confirmed in those compounds.

Key words: platonic solid, triquinacene, peristylane, fullerene, gas hydrate

はじめに

戦後十年近く経ち、わが国でも野副教授のヒノキチオールの研究が活発となり、名古屋大学の平田教授もウミホタルの発光成分の構造研究に着手され、ようやく活況を呈してきた。しかし、欧米ではステロイドの全合成が完成し、新しい抗生物質が続出する時代で、若い我々合成屋はどんなテーマを考えれば良いのか、野望に燃えると同時に、自信のない研究生生活を送っていた頃である。

数年間の合成結果を何とか研究論文とすることができるようになった筆者は、特別研究生の後期生であったある日、指導教授の川合先生に、本格的テーマをいただきたいと申し出た。先生は即座に“正五角十二面体を合成しよう”と言われた。その内容は以前から固まっていたもので、『ギリシャの数学者・哲学者が宇宙の基本構造と考えた正多面体のうち、正五角十二面体(1)は最も対称性の良い物質で、炭素と水素の原子モデルを用いれば、 $C_{20}H_{20}$ の炭化水素分子として形成できる。その名称を“Dodecahedrane”(以下 DDH と略称)としよう』とのことであった。6-7 年間実験を行ったが、成功せず、教授は停年となり、筆者もやがて当時わが国に設立された石油化学会社の技術開発部門に転出することとなり、

それまでの経緯を日化欧文誌に発表した¹⁾。その最後に『筆者の一人(川合)は個人的事情(停年)によりこの仕事は中断する。もし興味ある人は理論的に存在するであろう DDH の合成に努力されることを希望する』と付記した。

この希望に応じて最初にレポートを出したのは、ハーバート大学の Woodward 教授と日本人留学生の福永氏²⁾で、川合教授の提案後 4 年目のことであった。しかし、Woodward らは DDH の名称と構造式を採用しながら、我々の文献を引用せず、また川合教授の提案であることも言及しなかった。以後の研究者らもこれにならったために、DDH の提案者が川合教授であるとの外国文献(国内文献も)が現在まで現れていないことは大変遺憾である(1964 年に米国化学会誌に異議申し立てをしたが、学会誌としては、何もできぬと言う返事であった)。1975 年頃と記憶しているが、筆者が上京して、赤坂のホテル街を歩いていると、国際化学会議が開催中で、その中に Paquette 教授(米オハイオ大学教授、Woodward の弟子)により、“Synthesis of DDH”なる発表が行われていることを知り大変驚いた。1983 年に Paquette によりその全合成が完成した³⁾。川合教授の提案より 23 年後に夢の化合物が実在することが確認された。

近年、筆者はすべての職務を離れたので、当時の外国の学会の状況を調べてみたところ、この 23 年間には DDH の合成を目的とし、米、英、独、スウェーデン等

*

の約 10 大学の間で激烈な競争が行われて、“脂環化合物のエベレスト登山競争”と呼ばれる⁴⁾ 合成競争が行われていたようであり、論文も数十報が発表されていた。

川合教授は 1969 年 2 月 9 日ご逝去されたが、ご逝去以前に Woodward らのレポートは報告した。本論文において DDH 合成の経緯を説明する。また最近 fullerene やガスハイドレート等の新構造材において、DDH および類似物質がこれら新構造材の構成成分の主役の役割を果たしていることがわかってきたので、側面から見た化学史の概要を記述したい。

なお DDH の合成については、Eaton 教授(シカゴ大学)の総説 Towards Dodecahedrane⁵⁾ がある。

1. 川合教授の提案とその合成ルート

川合教授の合成ルートは次のような野心的なものであった。

Cyclononatrione-1,4,7 とプロモホルムとを縮合して tricyclodecatriene (2) とし、2 を二分子会合させて dodecahedranehexanol (3) とし、脱水、還元によって DDH (1) へ導こうとするものであった。まず 9 員環はいわゆる中環状体で、閉環がかなり困難である。次に cyclononatrione とプロモホルムとの縮合も困難である。それで、さらに反応性に富むと考えられる ethyl cyclononatrione-2,3,6,8-tetracarbonylate の合成⁶⁾ も考えたが実行には至らなかった。そこで 5 員環 2 個の接続合成を考え、ドイツの古い文献⁷⁾ を参照して、ナトリウムエトキシド触媒によりクロラルとマロン酸エステルから 4 を高収率で製造するとの報告を追試して、生成物の構造を確認した⁸⁾。これを出発物質として側鎖のカルベトキシ基を利用して 5 員環を形成するルートである。DDH はすべて *cis* 結合であると考えられたが、当時どんな方法で立体規制を行えばよいかの考えはなく、ただ時間とエネルギーをかけて実行することだけを考えていた。その途中で筆者の環境が変わり、新設の石油化学会社に転ずることとなった。

2. Woodward のルート²⁾

Woodward は 5 員環が 4 つの農薬の原料 (5) を用いて、5 員環 3 個の triene (triquinacene) (6) とした。6 を二量化して DDH とすることを試みたが、DDH の合成には成功していない。

3. Eaton の合成ルート⁹⁾

Eaton は 5 員環 4 個を横に結合した bisenone (7) から、さらに 5 員環 2 個を加えた peristylene (8) を合成し、これにシクロペンタンで蓋をしようと考えたが、これも成功しなかった。これらの方法では DDH の 5 員環 12 個

が *cis, syn, cis* で接続しており、多数の立体異性体が存在するため、純粋の複合環状体を合成するのは無理があると思われる。

Woodward と Eaton はともに見事な設計図を描いたが両者とも最終目的は達していない。球状化合物は今まで合成されたことの少ない分野であり、立体化学的問題でも未知な点が多かった。

4. DDH の全合成

DDH の完全合成に成功したのは Paquette³⁾ の次のルートのみである。

成功の原因は出発物質として反応性に富む 10 を選んだことであるが、途中の段階は筋肉労働の見事な積み重ねである。まずは見事な合成ルートを観賞していただきたい。20 数段階で全収率約 0.1% で成功を収めた。

DDH は融点 450 °C の無色結晶である。

DDH 関連の文献を調査していたとき、偶然ダイヤモンドのモデル炭化水素 adamantane (9) ($C_{10}H_{16}$) を Prelog が 1941 年に複雑なルートで合成したことを知った。その後 Schleyer が塩化アルミニウムを用い、高収率で tetrahydrodicyclopentadiene を adamantane に異性化する方法を発見し、これが 1970 年代のアダマンタン化学の時代を現出することになった。

DDH の合成も観賞するだけの合成方法では発展性がない。今後異性化法のような新しい合成法の出現を期待したい。

5. Fullerene の出現

DDH の全合成は、夢の化合物の完全合成と言う点で偉大な業績であった。別の見方をすれば、初めての球状構造体の合成であった。6 員環だけの縮合体は平面か、またはトンネル状の棒状体しか形成できないが、5 員環を混在させれば、環状の中空体として閉環することを実証した。

その頃無定形炭素に周波線、レーザー線を照射すると多くの中空型分子が形成され、fullerene と呼ばれる一群の炭素同素体が発見された。 C_{60} (11) はサッカーボール型、 C_{70} (12) はラグビーボール型でその他 C_{82} 、カーボンナノチューブ型等がある。これらの発見者 (H. W. Kroto, R. E. Smalley, W. Kratschmer) は 1994 年度のノーベル化学賞を受賞した。

Fullerene は炭素の同素体であるが、DDH の 12 の頂点を五角錐として切り離すと C_{60} となる。

DDH は炭化水素であるが、構造的には炭素同素体の fullerene と類似している。Fullerene のチューブ状部分を除いた周辺部分の構造は、五角十二面体 (1) と十四面体 [五角 12 面体 1 個と六角 2 個よりなる] (13) と十六面

Chart 1

体 [5角12面体1個と6角4個よりなる](14)の3つの多面体構造で形成されている。このように合成法や性質の全く異なる二群の物質(dodecahedraneとfullerene)の構造が類似していることは、ギリシャの哲学者の宇宙構造論(5角12面体が物体の基礎構造体であるとの説)と対応するものかも知れない。

6. ガスハイドレート^{10, 11)}

最近メタン・エタン・プロパン・ブタン・二酸化炭素等のガスが、多数の水分子が作る籠状化合物の空隙部分に包接された結晶状態で発見され、ガスハイドレートと呼ばれている。この空隙部の大きさは直径が3.9–6.7 Åと見積もられ、鉱物学者によってfullereneと類似の水籠状態が考えられ、包接化合物の安定構造が説明されて、合成、実測されるようになった。炭素と酸素の原子

価角, 原子間距離が近似していることから水の多分子がfullerene 類似の籠状体を形成できるとしている。一定の空隙を保持するための籠状化合物に2種あり, I型構造(15)は[DDH(1)2個, (13)6個]よりなり空隙径は5.2 Åである。II型構造(16)は[DDH(1)16個, (14)8個]よりなり, 空隙径は6.9 Åである。メタン・エタンはI型包接体を, プロパン, ブタン, 二酸化炭素, 硫化水素はII型包接体を形成するとされている。水分子46個に対して8個のメタン分子が取り込まれたメタンハイドレートの分子式は $\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ である。[水1ℓについて217ℓ(155g)のメタンガスが含まれている]

メタンハイドレートは陸に近い水深約500m以深の海底下に分布していることが測定されている。わが国周辺では北海道周辺や南海トラフの北側大陸斜面に分布している。南海トラフのメタンガス貯蔵量は9兆 m^3 で、

Fullerene の3種類のかご状構造

ハイドレート結晶の単位構造

Chart 2

わが国消費量の100年分以上に相当する。

世界分布を見ても環太平洋の沈み込み帯の海溝陸側斜面、大西洋・日本海・オホーツク海などの大陸斜面など40箇所以上にメタンハイドレートが分布している。その量は既存の石油・ガスに匹敵すると言われている。

昨年からわが国では御前崎付近でメタンハイドレートの試掘・採鉱が行われており、将来のエネルギー資源として利用されることが期待される。

メタンハイドレートは全く予期されなかった新資源であり、どんな利用方法が確立されるか確定しないが、わが国にとって初めての自己資源であり、期待も大きい。環境問題の主役となっている二酸化炭素を、ハイドレートとして中海底に貯蔵し、ここでメタン還元菌により、これをメタンハイドレートに還元することができれば、C-リサイクルが進展されることになる。将来の夢として誠に楽しい夢である。

1989年6月海洋科学技術センターの潜水調査船“しんかい2000”は、沖縄の海底1633mにおいて、シャベット状の二酸化炭素のハイドレートを発見した。火山性の二酸化炭素が地下から噴出し、100気圧程度の高圧下にハイドレートを形成したと推測されている。発見地点から十数km離れた地帯はメタンハイドレートの堆積地として知られている。メタンハイドレートと二酸化炭素ハイドレートが近接地で発見されたことから、両者の成因に関連があることも予想される。

おわりに

最近ドデカヘドランと言う単語がわが国でも聞かれるようになった。この語は日本製の化学名であり、上のような経緯で約50年前に生まれたものであることをご理解いただければ幸いである。

恩師川合真一教授により提示されたDDHは与えられた筆者の手には負えなかったが、23年後に諸外国学者の協力によって完成し、夢を楽しむことができた。DDHの完成がfullereneに続き、ガスハイドレートにまで関連づけたのは筆者の思い過ごしかも知れないが、新しいエネルギー問題・環境問題解決のため、是非そこまで発展してもらいたいと思うのである。

最後にこの大きなテーマを提示された川合真一教授について紹介しておきたい。川合教授は東北大学真島教授の下で助教授をされた後に、昭和の初め新設された東京文理科大学(後東京教育大学、現筑波大学)の有機化学教授として赴任され、昭和31年まで在任された。教授の人生には化学の前と後がある。化学以前は小中高校生の頃の蝶の採集であり、台湾の阿里山から北海道の大雪山まで歩かれ、発見された新種は東北大学の生物学教室と東京大学の昆虫教室に保管されている。化学ではエゴノールの研究で、日本化学会賞(真島賞)を得ておられる。化学の後は停年後バラ栽培に従事され、米国ポートランドのバラコンクールで新種“あけぼの”によってグ

ランプリを得られた。わが国から国際的バラ技術が生まれた最初である。

川合教授は著名な日本画家川合玉堂画伯の長男であられたためか、科学と芸術の両方の DNA に恵まれ、常に美しい色、美しい形をもつものに興味をもたれた。一切の名利を追わず、ひたすら美しいロマンを追求された化学者として、教えを受けた我々弟子の中に常に生き続けておられる。

川合先生から与えられたテーマの解決に筆者は答えられず、50年の歳月を要して国際的な協力によりピリオッドが打たれた。しかもその成果は当初の予想より格段に広い分野に及んでいることを報告したこの一文を先生の御霊前に捧げ、不肖な弟子の報告としたい。

(2002年8月20日受理)

文 献

- 1) S. Kawai, S. Tanaka, K. Terai, M. Tezuka, T. Nishiwaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 669 (1960)
- 2) R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem.*

Soc., **86**, 3162 (1964)

- 3) L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5546 (1983)
- 4) P. Grubmuller, Ph. D. Dissertation, Friedrich-Alexander-Univ., Erlangen-Nurnberg, West-Germany, 1979
- 5) P. E. Eaton, *Tetrahedron*, **35**, 2189 (1979)
- 6) S. Kawai, S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 674 (1960)
- 7) G. Schroeter, *Ann.*, **426**, 1 (1922)
- 8) S. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5264 (1958)
- 9) P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1014 (1972)
- 10) 石油学会資源講演会メタンハイドレートの展望 (1995.3.17)
- 11) 松本良, 奥田義久, 青木豊, メタンハイドレート, 日経サイエンス社 (1994)

PROFILE

田中早苗

〔経歴〕 1946年9月東京文理科大学化学科卒業
特別研究生 助手 講師 理学博士。1958-81年三菱油化(株)技術開発研究所長 技師長。1981-92年東海大学工学部工業化学科教授。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕Tel.

次 号 予 定

巻 頭 言

初夢と矢印.....富岡 清

総説および総合論文

環境低負荷型新規除草剤ピラフルフェンエチルの創製と開発.....三浦 友三ら
 η^3 -アレニル/プロパルギル錯体の新しい化学.....生越 専介ら
カルボン酸エステルのボロンアルドール反応.....安孫子 淳
ユズリハアルカロイドの特異な環骨格と生合成経路.....小林 淳一ら
制御された一酸化窒素(NO)ドナーの構造設計大和田智彦ら
ゲアニジン型キラル補助剤.....石川 勉

ラ ウ ン ジ

脳神経保護薬 E 2050 探索における不斉四級炭素構築法の開拓:

酵素による光学分割と転位反応を用いた不斉合成.....山本 昇ら

十 字 路

プロトックス阻害剤.....三浦 友三
スピンサチュレーショントランスファー.....生越 専介
ユズリハアルカロイド.....小林 淳一
アンカップリング.....大和田智彦

新しい合成, ほか