

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620027

研究課題名(和文) 分子内三重閉環メタセシスによる縮合多環ヘテロアヌレン類の合成法の開発

研究課題名(英文) Preparation of polycyclic hetero-annulenes by intramolecular triple metathesis

研究代表者

坂本 健吉 (Sakamoto, Kenkichi)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：50187035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では新規に発案した分子内三重閉環メタセシス反応を用いて、中心にヘテロ原子を有する縮合多環ヘテロアヌレン類の合成を目標に研究を行った。ヘテロ元素としてケイ素を取り上げ、原料化合物としては合成が容易なトリス(2-ヘキサ-1,5-ジエニル)シランおよび環ひずみにより高い反応性が期待されるトリス(1-シクロブテニル)シランを合成した。これらの化合物は分子内でメタセシス反応を3回繰り返すことにより目的化合物であるシラフェナレン骨格の前駆体を与えると期待される。

本研究により二種の原料化合物の合成法を確立することができた。現在、各種の触媒を用いたメタセシス反応を検討している。

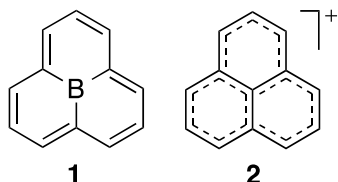
研究成果の概要(英文)：The aim of this project is development of novel synthetic method of tricyclic heteroatom-centered annulenes by intramolecular triple ring-closing metathesis. Tris(2-hexa-1,5-dienyl)silanes and tris(1-cyclobutenyl)silanes are employed as promising precursors of silaphenalene derivatives via sequential intramolecular metathesis. The metathesis of these compounds in the presence of various Grubbs catalysts is now in progress.

研究分野：有機ケイ素化学

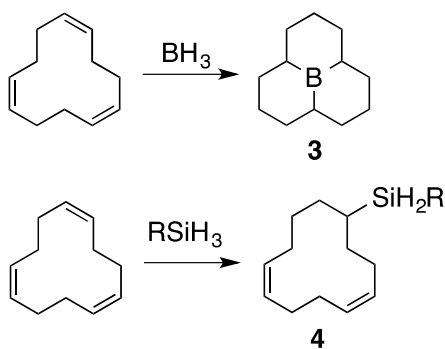
キーワード：分子内閉環メタセシス 縮合多環ヘテロアヌレン シクロブテニルシラン グラブス触媒 シュロック触媒 ヘテロフェナレン

1. 研究開始当初の背景

フェナレニルは非結合性分子軌道をもつ奇交互炭化水素であり、カチオン、ラジカル、アニオンと電荷の異なる三つの状態がとれるなど特異な電子的特性を有するため多方面から関心を集めてきた。また、フェナレニルカチオン **2** と等電子構造をもつボラフェナレン **1** も非線形光学材料など、機能性材料としての可能性を秘めているため、数多くの理論化学的な研究が行われている。

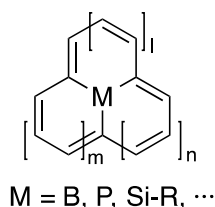


しかし、**1** の合成的な研究例は皆無である。飽和の縮合多環式ボランの合成法としても、シクロドデカトリエンに対する三重ヒドロホウ素化により **3** が生成する反応が 50 年前に報告されているのみである。また、同じ基質とトリヒドロシランの反応では多環式化合物は得られず、モノヒドロシリル化生成物 **4** しか得られず、ホウ素の場合に得られたような三環式化合物の生成は確認されていない。このように従来手法では中央にヘテロ原子を有する縮合多環アヌレン骨格の構築は非常に困難であり、全く新しいアイデアが必要とされる。

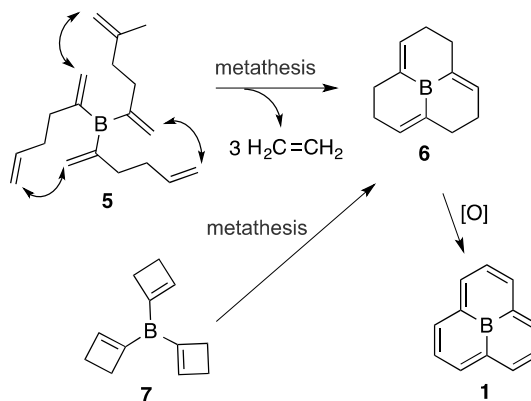


2. 研究の目的

本研究ではボラフェナレン **1** のように中心にヘテロ原子を有する新規な縮合三環式共役化合物を系統的に合成し、その物性の解明を行う。中心に配するヘテロ元素としては、ホウ素のほか、リン、ケイ素、スズなどを検討する。一般式を下に示す。



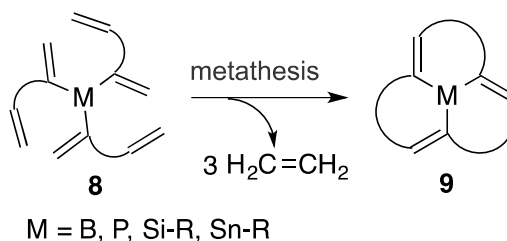
化合物 **1** の合成法として、分子内三重閉環メタセシス法を新規に開発し、その適応範囲や限界を評価する。これは下図に示すようにトリ(2-ヘキサ-2,5-ジエニル)ボラン **5** を分子内で三重に閉環メタセシスさせることにより、三環式骨格 **6** を一段階で構築し、その酸化により **1** を得る方法である。また、トリ(1-シクロブテニル)ボラン **7** を閉環-閉環メタセシスさせる方法についても検討する。後者は環歪みの大きなシクロブテン環を反応部位に採用しており、高い反応性が期待される。



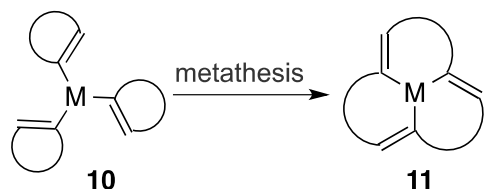
分子内多重メタセシスによる多環式化合物の合成例は多く、最近でもケクレンの同族体であるセブチュレンやフラレーンの部分骨格であるスマネンの合成例がある。しかし、分子内多重メタセシス反応を多環式ヘテロ環化合物の構築に応用した例はない。ここでは環員数を変えたり、中心となるヘテロ元素をケイ素やリン、スズなどに置き換えた化合物についても同様の合成反応を検討し、多様な縮合多環ヘテロアヌレン類の合成法として確立させる。

3. 研究の方法

分子内三重閉環メタセシス反応により縮合三環式骨格の構築を行うため、まず、下式に示すケイ素、スズ、ホウ素、あるいはリンなどのトリ(2-アルカ- α,ω -ジエニル)型化合物 **8** の合成法を確立する。次いで、Grubbs 触媒などを用いて閉環メタセシス反応を行い、縮合三環式骨格 **9** を構築する。さらに硫黄やセレンや、DDQ を用いた脱水素化を行い、目的物である縮合三環式共役化合物の合成を達成する。



また、同様に、トリ(1-シクロアルケニル)型の化合物 **10** の合成法の確立と、その分子内メタセシスの条件を探る。



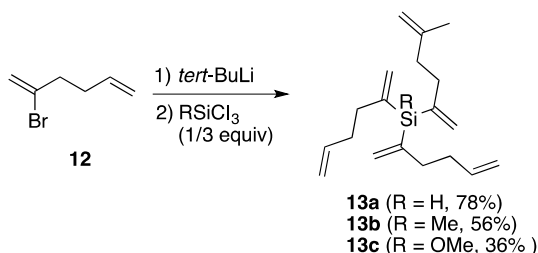
M = B, P, Si-R, Sn-R

また、これらの実験的研究と共に **15** のような多環式化合物における芳香族性について超芳香族安定化エネルギー法を用いた研究を行う。この芳香族性の評価法は多環式化合物において特に有用な手法であり、さらなる新規化合物の設計指針となり得るものである。

4. 研究成果

始めに鍵となる原料化合物 **8** や **10** の合成を行った。中心となるヘテロ原子としてホウ素、リン、ケイ素、スズをえらび、**8** および **10** の合成を検討したところ、ケイ素化合物がもっともよい結果を与えた。そこで本研究では、中心元素をケイ素にした化合物について集中的な調査を行った。

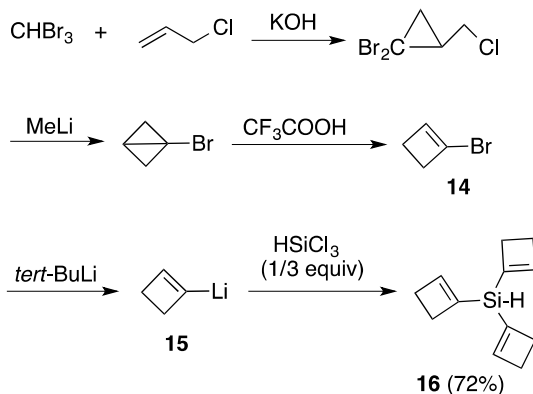
下に化合物 **8** に相当するケイ素化合物 **13** の合成法を示す。文献既知の方法で合成した **12** を *tert*-ブチルリチウムでリチオ化し、1/3 当量のトリクロロシラン類と反応させることにより **13** を得ることができた。ケイ素上の置換基が水素の **13a** は 78% の収率で得られたが、立体障害が若干大きいメチル体 **13b** の収率は 56% であった。また、メトキシ体 **13c** の収率は 36% とさらに低下したが、これは四置換体が副生してしまったためである。



このように原料となる **13** の合成法を確立することが出来た。そこで、各種の触媒をもちいて、**13** の分子内三重開環メタセシス反応を検討した。しかし、期待した反応は全く進行しないことが分かった。これは目的物が三置換オレフィンであり、メタセシス反応には不利であるためと考えられる。

そこでより反応性が高いと予想される化合物 **16** を用いることにした。**16** の合成ではシクロブテニルリチウム **15** が必要となるため、始めにシクロブタノン为原料とするシャピロ反応による調製を試みたが良い結果は

得られなかった。そこで文献既知の方法で合成したプロモシクロブテン **14** を *tert*-ブチルリチウムでリチオ化することにより **15** の調製を行った。これを 1/3 当量のトリクロロシランと反応させることにより良い収率で **16** を得ることに成功した。



現在、**16** を用いた分子内三重開環-閉環メタセシス反応を検討中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Koichi Natori, Taizo Iwayama, Osamu Yamabe, Yuichi Kitamoto, Hiroshi Ikeda, Kenkichi Sakamoto, Tetsutaro Hattori, and Sotaro Miyano Photoracemization of Blestriarene C and Its Analogs, *Chirality*, **27**, 479–486 (2015). DOI: 10.1002/chir.22447. 査読有

Kenkichi Sakamoto, Naoko Nishina, Toshiaki Enoki, and Jun-ichi Aihara, Aromatic Character of Nanographene Model Compounds, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 3014–3025 (2014). DOI: 10.1021/jp5017032. 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

岡 祥平、坂本 健吉、トリシリルシクロドデカトリエンの合成と反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日～27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

杉野 拓実、坂本 健吉、1-シクロブテニルシランの合成と反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日～27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

埴谷 開人、坂本 健吉、シクロプロペノンの異常な Peterson および Wittig 反応、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日～27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

楊 文博、坂本 健吉、アルキル置換オリゴシレタンの合成と性質、日本化学会第 96

春季年会、2016年3月24日～27日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

川崎 貴之、坂本 健吉、ジキノニルジシラン誘導体の合成と反応、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日～27日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

杉野 拓実、坂本 健吉、Preparation and reactions of 1-cyclobutenylsilanes、環太平洋国際化学会議2015、2015年12月15日～20日、米国ハワイ州ホノルル市

岡 祥平、坂本 健吉、Preparation and some reactions of trithiocyclododecatriene、環太平洋国際化学会議2015、2015年12月15日～20日、米国ハワイ州ホノルル市

坂本 健吉、川崎 貴之、河部 千香、渡辺 貴大、Synthesis, properties, and reactions of quinone-fused siloles、環太平洋国際化学会議2015、2015年12月15日～20日、米国ハワイ州ホノルル市

川崎 貴之、坂本 健吉、Preparation and reactions of oxygen-functionalized dibenzodisilacyclohexadiene、環太平洋国際化学会議2015、2015年12月15日～20日、米国ハワイ州ホノルル市

楊 文博、坂本 健吉、Synthesis, properties, and reactions of oligosilanes、環太平洋国際化学会議2015、2015年12月15日～20日、米国ハワイ州ホノルル市

埴谷 開人、坂本 健吉、Reactions of di-tert-butylcyclopropanone with Peterson and Wittig reagents、環太平洋国際化学会議2015、2015年12月15日～20日、米国ハワイ州ホノルル市

埴谷 開人、坂本 健吉、ジ-tert-ブチルシクロプロペノンと各種メチレン化剤との反応、日本化学会第95春季年会、2015年3月26日～29日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

坂本 健吉、仁科 直子、相原 惇一、超芳香族安定化エネルギーを用いた多環式芳香族炭化水素分子の芳香族性パターン、第8回有機 π 電子系シンポジウム、2014年11月21日～22日、レイクサイド入鹿（佐賀県佐賀市）

坂本 健吉、仁科 直子、相原 惇一、超芳香族安定化エネルギーを用いたナノグラフェンモデル化合物の芳香族性パターン、第25回基礎有機化学討論会、2014年9月7日～9日、東北大学川内北キャンパス（宮城県仙台市）

川崎 貴之、渡邊 貴大、坂本 健吉、強い分子内電荷移動相互作用を示すキノン縮環型シロールの合成と物性、第18回ケイ素化学協会シンポジウム、2014年10月17日～18日、ラフォーレ那須（栃木県那須郡那須町）

常盤 真美、坂本 健吉、強両末端にカルボキシフェニル基などを有する直鎖オリゴシランの合成と光物性、第18回ケイ素化学協会シンポジウム、2014年10月17日～18日、ラフォーレ那須（栃木県那須郡那須町）

坂本 健吉、Synthesis and Properties of Quinone-Fused Siloles as Silicon Mimics of Hippusudoric Acid、The 17th International Symposium on Silicon Chemistry（第17回ケイ素化学国際会議）、2014年8月3日～8日、ベルリン工科大学（ドイツ、ベルリン市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 健吉 (SAKAMOTO, Kenkichi)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：50187035