

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：35302

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2014

課題番号：21106004

研究課題名(和文)有機金属反応の集積化

研究課題名(英文)Compaction of Organometallic Reactions

研究代表者

折田 明浩(ORITA, Akihiro)

岡山理科大学・工学部・教授

研究者番号：30262033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 25,500,000円

研究成果の概要(和文)：ホルミルスルホンを原料に用いた集積化アセチレン合成法を発展させることで、高歪み型環状アセチレン(Sonheimer-Wong diyne)の合成法を確立した。本合成法は、ホルミルスルホンを原料に用い、アニオンの発生、炭素-炭素結合生成反応、官能基変換、二種類の脱離反応といった多くの素反応を含むが、中間体を単離精製することなくこれらの変換反応を実施することができた。本研究では様々な置換基を有するホルミルスルホンを合成し、これを原料に用いて、置換高歪み環状アセチレンを合成した。また、環状アセチレンの置換基が光化学的特性や渡環反応を含む反応性に及ぼす影響について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Highly strained cyclic acetylenes, Sonheimer-Wong diynes having various substituents on their benzene rings could be synthesized by one-pot treatment of the corresponding formylsulfones with diethyl chlorophosphate/lithium hexamethyldisilazide (LiHMDS) and lithium diisopropylamide (LDA). When a mixture of two types of formylsulfones bearing different substituents were subjected to this protocol, the unsymmetrically substituted Sonheimer-Wong diynes could be synthesized in a stepwise manner; the isolation of hetero-coupling vinylsulfone intermediates followed by their treatment with LDA. The UV-vis absorption spectra and cyclic voltammeteries of the substituted Sonheimer-Wong diynes were recorded. The electronic effect of substituents on the diynes was investigated in their click reaction and nucleophilic and electrophilic additions.

研究分野：有機化学

キーワード：環状アセチレン スルホン 脱離 ワンポット 求核付加 求電子付加

1. 研究開始当初の背景

我々はスルホンとアルデヒドを出発原料に用いたワンポット反応により芳香族アセチレンを合成する方法を確立した。本反応は炭素アニオンの発生、炭素-炭素結合生成反応、官能基変換、二種類の脱離反応を経て進行するが、ここに含まれる中間体を一切単離精製することなく実施することができる。我々は本手法を用いて、様々な共役系拡張分子の合成に成功した。

2. 研究の目的

Sondheimer-Wong diyne は比較的古くから知られている環状アセチレンであり、ここに含まれるアセチレンが大きな歪みを持つことから高い反応性を示すことが知られている。我々は **Sondheimer-Wong diyne** を原料に用いた求電子付加や求核付加反応を用いた渡環反応によりパイ共役系が拡張したジベンゾペンタレンの合成法を既に確立している。本研究ではベンゼン環上に置換基を有する **Sondheimer-Wong diyne** を自在に合成する方法論を確立する。また、芳香環上の置換基が **Sondheimer-Wong diyne** の光学特性や反応性に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

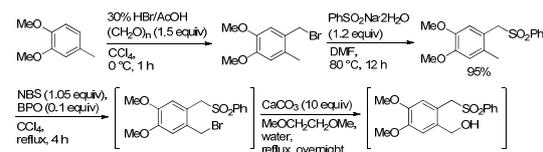
Sondheimer-Wong diyne はホルミルスルホンを出発原料に用いて合成されることから、入手が容易な化合物を出発原料に用いて、ベンゼン環上に置換基を有するホルミルスルホンの合成法を確立する。また、遷移金属触媒を用いた炭素-炭素結合生成反応により π 共役系を更に拡張できるようハロゲン置換ホルミルスルホンの合成も試みる。得られたホルミルスルホンを用いてワンポット反応により置換 **Sondheimer-Wong diyne** の合成を試みる。また、異なる置換基を有する 2 種類のホルミルスルホンを混合して反応を行い、**Sondheimer-Wong diyne** の前駆体であるビニルスルホン中間体を単離、これを改めて脱離反応に供することで、非対称に置換した **Sondheimer-Wong diyne** の合成にも応用する。一連の誘導体を合成した後に、電子求引基や電子供与基など置換基の電子的効果が光学的特性（紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトル）、電気化学的性質（酸化還元電位）に及ぼす影響やアセチレンへの付加反応に及ぼす影響を調査する。

4. 研究成果

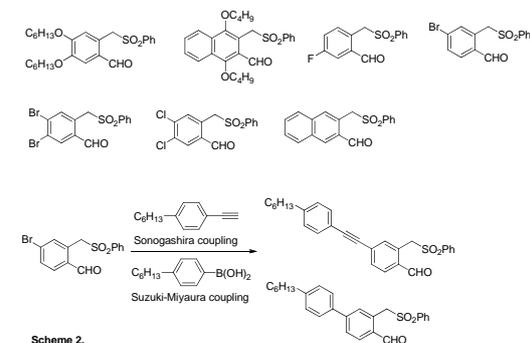
(1) ホルミルスルホンの合成

入手が容易なジメトキシトルエンを出発原料に用いて、プロモメチル化、スルホン化、プロモ化、ヒドロキシル化、酸化によりジメトキシ置換ホルミルスルホンを合成した (図 1)。同様の方法で他の置換基を有するホルミルスルホンも合成した (図 2)。臭化物を用いて末端アセチレンとの菌頭カップリングやホウ酸エステルとの鈴木宮浦カップリン

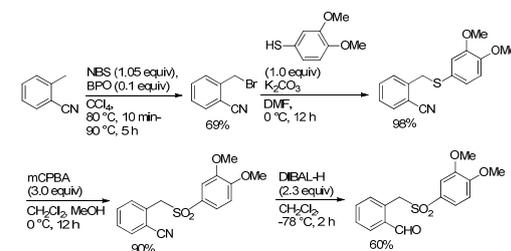
グを行った場合にはそれぞれ対応するパイ拡張ホルミルスルホンを得た。



Scheme 1.



Scheme 2.

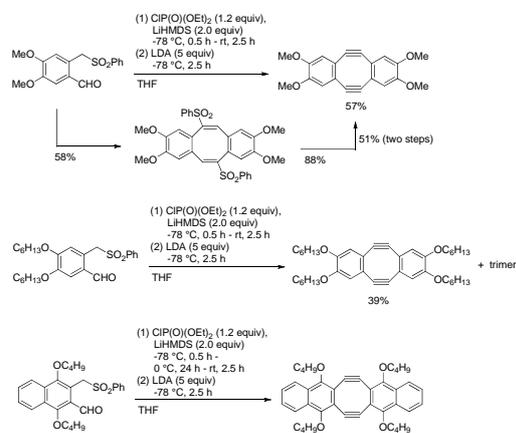


Scheme 3

ジメトキシフェニルスルホニル基を有するホルミルスルホンの合成法も確立した (図 3)。

(2) 環状アセチレンの合成

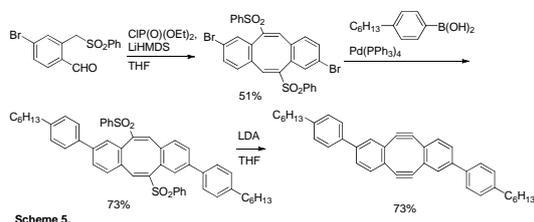
得られたホルミルスルホンを用いてワンポット反応を行い、対応する環状アセチレンの合成を試みたところ、ジメトキシ体およびジヘキシロキシ体が得られた (図 4)。ジブトキシナフタレン誘導体を用いて反応を行った場合には、目的とする環状アセチレンは得られなかった。



Scheme 4

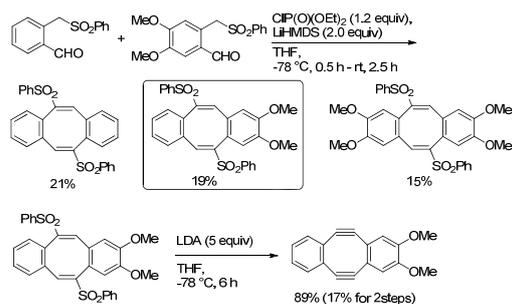
ハロゲン置換体を用いて反応を行った場合

には、ビニルスルホン中間体の生成は確認されるものの、脱離反応の際に複数の生成物の混合物を与えた。そこで、ハロゲン置換ビニルスルホン中間体を単離し、カップリング反応の後に脱離反応を行うことで、 π 共役系を拡張した環状アセチレンを得ることができた (図 5)。



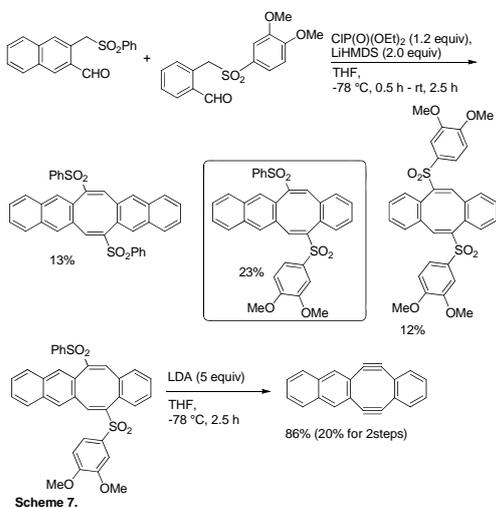
Scheme 5.

(3) 非対称置換環状アセチレンの合成
二種類のホルミルスルホンを用いて環化反応を行い、非対称に置換したビニルスルホンを合成した。この反応では、統計学的分布に従った 3 つの生成物の混合物が得られたが、極性の差を用いて、非対称環化体を比較的容易に単離することができた (図 6)。これを脱離反応に供することで非対称置換した環状アセチレンを合成した。



Scheme 6.

フェニレンナフテン誘導体の合成はジメトキシフェニルスルホン置換ホルミルスルホンを用いて行った (図 7)。

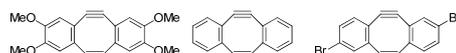


Scheme 7.

(4) 置換環状アセチレンの安定性評価

置換基が環状アセチレンの安定性に及ぼす影響を調査した。PM3 レベルで歪みを見積もったところ、環状アセチレンは置換基に関係なく 34 kcal/mol の歪みエネルギーを持つことが分かった。また、電気化学的手法を用いて酸化還元電位を測定したところ、ベンゼン環上の置換基の電子的効果が反映され、電子供与基は酸化を、電子求引基は還元を受けやすくすることが示された (図 8)。

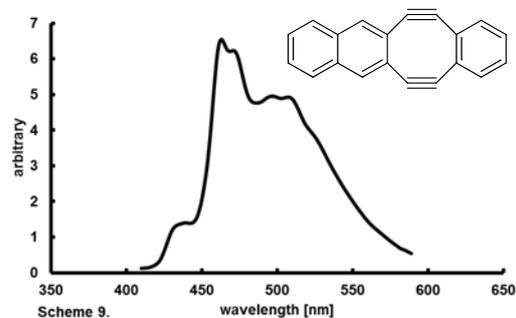
B3LYP/6-31G(d) レベルで環状アセチレンの HOMO, LUMO level を計算したところ、電気化学的手法で求めた酸化還元電位と類似の置換基効果が観測された。これらの結果から、ハロゲン置換した環状アセチレンは LUMO level が低く塩基の求核付加を受けやすいために単離精製に至らなかったと考えられる。



$E_{\text{red}}^{1/2}$ [V(vs Fc/Fc ⁺)]	-1.83	-1.95	-2.38
LUMO [eV]	-1.83	-1.95	-2.38
$E_{\text{ox}}^{1/2}$ [V(vs Fc/Fc ⁺)]	+0.44	+1.10	
HOMO [eV]	-5.17	-5.44	-5.76

Scheme 8.

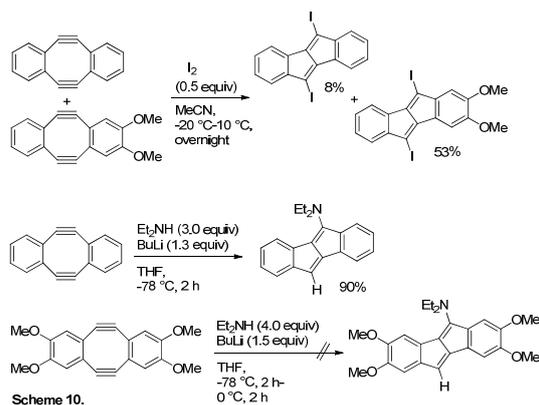
紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、 π 共役系の拡張に伴ってスペクトルの長波長化が観測された。また、ナフテン誘導体では蛍光スペクトルが観測された (図 9)。



Scheme 9.

(5) 環状アセチレンの反応性

ここで合成した環状アセチレンは置換基の電子的効果を大きく受けることから、電子供与基置換体は求電子付加反応を受けやすく、求核付加反応を受けにくいことが予想される。そこで、ヨウ素の付加反応を行ったところ、メトキシ置換体が無置換体よりも高い反応性を示した。一方、リチウムアミドの付加反応では、メトキシ置換体よりも無置換体の方が高い反応性を示した (図 10)。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 31 件)

- (1) F. Xu, L. Peng, K. Shinohara, T. Morita, S. Yoshida, T. Hosoya, A. Orita, J. Otera, "Substituted 5,6,11,12-tetrahydridibenzo [a,e]cyclooctenes: Syntheses, Properties and DFT Studies of Substituted Sondheimer-Wong Diynes", *J. Org. Chem.*, 査読有, 2014, 79(23), 11592-11608.
DOI: 10.1021/jo502248p
- (2) F. Xu, L. Peng, K. Wakamatsu, A. Orita, Junzo Otera, "Nucleophilic Substitution in 16 π -Antiaromatic System: Synthesis of Heteroatom-substituted Dibenzopentalenes", *Chem. Lett.*, 査読有, 2014, 43(10), 1548-1550.
DOI: 10.1246/cl.140583
- (3) L. Peng, F. Xu, K. Shinohara, A. Orita, J. Otera, " Selective Deprotection of Me₃Si-/Ph₂P(O)-protected Arylalkynes: Methyl Grignard Reagent-promoted Dephosphorylation of Ph₂P(O)-protected Alkynes ", *Chem. Lett.*, 査読有, 2014, 43(10), 1610-1612.
DOI: 10.1246/cl.140579
- (4) L. Peng, F. Xu, Y. Suzuma, A. Orita, J. Otera, "One-Pot Transformation of Ph₂P(O)-Protected Ethynes: Deprotection Followed by Transition Metal-Catalyzed Coupling", *J. Org. Chem.*, 査読有, 2013, 78, 12802-12808.
DOI: 10.1021/jo402176w
- (5) S. Kawai, A. Sadeghi, F. Xu, L. Lifan, R. Pawlak, T. Glatzel, A. Willand, A. Orita, J. Otera, S. Goedecker, E. Meyer, "Obtaining Detailed Structural Information about Supramolecular Systems on Surfaces by Combining High-Resolution Force Microscopy with ab Initio Calculations", *ACS Nano* 査読有, (2013), 7(10), 9098-9105.
DOI: 10.1021/nn403672m
- (6) S. Toyota, D. Mamiya, R. Yoshida, R. Tanaka, T. Iwanaga, A. Orita, J. Otera, "Efficient

Synthesis of 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene Derivatives by Integration of Sonogashira Coupling and Double-Elimination Reactions" *Synthesis* 査読有, (2013), 45(8), 1060-1068.
DOI: 10.1055/s-0032-1316867

(7) F. Xu, L. Peng, A. Orita, J. Otera, "Dihalo-Substituted Dibenzopentalenes: Their Practical Synthesis and Transformation to Dibenzopentalene Derivatives", *Organic Letters*, 査読有, (2012), 14(15), 3970-3973.
DOI: 10.1021/ol3017353

(8) X. Yang, S. Kajiyama, J.-K. Fang, F. Xu, Y. Uemura, N. Koumura, K. Hara, A. Orita, J. Otera, "Synthesis and Properties of Anthrylene-Substituted Phenyleneethynylene Dyes Having Amino/Cyano Group(s) and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cells", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, (2012), 85(6), 687-697.
DOI: 10.1246/bcsj.20110390

(9) X. Yang, D. Matsuo, Y. Suzuma, J.-K. Fang, F. Xu, A. Orita, J. Otera, S. Kajiyama, N. Koumura, K. Hara, "Ph₂P(O) Group for Protection of Terminal Acetylenes", *Synlett*, 査読有, (2011), (16), 2402-2406.
DOI: 10.1055/s-0030-1261223

(10) X. Yang, J.-K. Fang, Y. Suzuma, F. Xu, A. Orita, J. Otera, S. Kajiyama, N. Koumura, K. Hara, "Synthesis and Properties of 9,10-Anthrylene-substituted Phenyleneethynylene Dyes for Dye-sensitized Solar Cell", *Chemistry Letters*, 査読有, (2011), 40(6), 620-622.
DOI: 10.1246/cl.2011.620

(11) D. Matsuo, X. Yang, A. Hamada, K. Morimoto, T. Kato, M. Yahiro, C. Adachi, A. Orita, J. Otera, "Fluoro-Substituted Phenyleneethynylenes: Acetylenic n-type Organic Semiconductors", *Chemistry Letters*, 査読有, (2010), 39(12), 1300-1302.
DOI: 10.1246/cl.2010.1300

(12) J.-K. Fang, D.-L. An, K. Wakamatsu, T. Ishikawa, T. Iwanaga, S. Toyota, S.-i. Akita, D. Matsuo, A. Orita, J. Otera, "Synthesis and Spectroscopic Study of Phenylene-(poly)ethynylenes Substituted by Amino or Amino/Cyano Groups at Terminal(s): Electronic Effect of Cyano Group on Charge-transfer Excitation of Acetylenic π -Systems", *Tetrahedron*, 査読有, (2010), 66(29), 5479-5485.
DOI: 10.1016/j.tet.2010.05.016

(13) A. Orita, S. Tanabe, T. Ono, J. Otera, "Fluorous Surface-Active Distannoxane Catalysts", *Adv. Synth. Catal.*, 査読有, 2010, 352, 1419-1423.
DOI: 10.1002/adsc.201000130

(14) 折田明浩, 大寺純蔵, "マイクロリアクターを利用した機能性有機化合物の合成", *高分子*, 査読無, 2010, 59, 593-594.

<http://main.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobu2010/kobu1008.html>

(15) 折田明浩, "フッ化アルキル基を有するルイス酸の合成とそれを用いた触媒反応", *Organometallic News*, 査読無, 2010, 2-7. http://www.kinka.or.jp/om/omnews_archive/2010_01.html

(16) S. Toyota, R. Azami, T. Iwanaga, D. Matsuo, A. Orita, J. Otera, "Chemistry of Anthracene-Acetylene Oligomers. XIV. Convenient Synthesis of Anthrylethyne by Double Elimination Reaction from Aldehydes and Sulfones", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, (2009), 82(10), 1287-1291. DOI: 10.1246/bcsj.82.1287

(17) G. Mao, A. Orita, L. Fenenko, M. Yahiro, C. Adachi, J. Otera, "Blue Emitting Fluorophores of Phenyleneethynylene Substituted by Diphenylethenyl Terminal Groups for Organic Light-Emitting Diodes", *Materials Chemistry and Physics*, 査読有, (2009), 115(1), 378-384. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.12.015

(18) R. Qiu, G. Zhang, X. Xu, K. Zou, L. Shao, D. Fang, Y. Li, A. Orita, R. Saijo, H. Mineyama, T. Suenobu, S. Fukuzumi, D.-L. An, J. Otera, "Metallocene Bis(perfluoroalkanesulfonate)s as Air-Stable Cationic Lewis Acids", *Journal of Organometallic Chemistry*, 査読有, (2009), 694(9-10), 1524-1528. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.12.057

〔学会発表〕(計86件)

(1) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis of Substituted Sondheimer Dienes by Invoking Double Elimination Protocol of Sulfones", The Ninth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-9), 2014.11.14-15, Awaji, Japan

(2) ○Akihiro Orita 他, "Selective Deprotection of Me₃Si-/Ph₂P(O)-protected Ethynes", 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat-2014), 2014.10.26-29, Nara, Japan

(3) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis of Substituted Sondheimer Dienes", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), 2014.10.19-21, Uji, Japan

(4) ○折田明浩 他, 「メチルグリニャール試薬を利用したホスホリル保護末端アセチレンの脱保護」, 第61回有機金属化学討論会, 2014.9.23-25, 九州大学 福岡

(5) Akihiro Orita, ○Lifen Peng 他, "One-pot Transformation of Ph₂P(O)-protected Ethynes: Deprotection/Transition Metal-catalyzed Coupling", Institute for Chemical Research International Symposium 2014, 2014.3.10-12, Uji, Japan

(6) Akihiro Orita, ○Feng Xu 他, "Dihalo-Substituted Dibenzopentalenes: Their

Practical Synthesis and Transformation to Dibenzopentalene Derivatives", Institute for Chemical Research International Symposium 2014, 2014.3.10-12, Uji, Japan

(7) ○Akihiro Orita 他, "Ph₂P(O): A New Protecting Group for Terminal Acetylenes", The 8th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), 2013.11.29-12.1, Nara, Japan

(8) Akihiro Orita, ○Lifen Peng 他, "One-pot Ph₂P(O)-Deprotection/Sonogashira Coupling", The 8th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), 2013.11.29-12.1, Nara, Japan

(9) ○折田明浩, "簡略化アセチレン合成法の開発、および本法を利用した機能性有機材料開発への展開", 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 第149回IBBセミナー, 2013.11.22, 東京

(10) ○折田明浩 他, "Ph₂P(O):末端アセチレンの新規保護基", 第30回有機合成化学セミナー, 2013.9.17-19, 倉敷

(11) ○折田明浩 他, "新規保護基(Ph₂P(O))を用いたアセチレン合成", 第60回有機金属化学討論会, 2013.9.12-14, 東京

(12) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis of Dihalo-substituted Dibenzopentalenes and Their Transformation to Dibenzopentalene Derivatives", 6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2013.9.3-6, Hsinchu, Taiwan

(13) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis of Dihalo-substituted Dibenzopentalenes and Their Transformation to Dibenzopentalene Derivatives", 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), 2013.7.28-8.2, Taipei, Taiwan

(14) ○Akihiro Orita 他, "Ph₂P(O): A New Protecting Group for Terminal Acetylenes", 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), 2013.7.28-8.2, Taipei, Taiwan

(15) Akihiro Orita, ○Lifen Peng 他, "Ph₂P(O) Group for Protection of Terminal Acetylenes", Nagotyia Symposium 2013, 2013.5.23, Nagoya, Japan

(16) Akihiro Orita, ○Feng Xu 他, "Dihalo-Substituted Dibenzopentalenes: Their Practical Synthesis and Transformation to Dibenzopentalene Derivatives", Nagotyia Symposium 2013, 2013.5.23, Nagoya, Japan

(17) ○折田明浩 他, "末端アセチレンの新規保護基 Ph₂P(O)基を用いたフェニレンエチニレン合成", 日本化学会第93春季年会, 2013.3.22-25, 立命館大学, 滋賀

(18) Akihiro Orita, ○Feng Xu 他, "Dihalo-Substituted Dibenzopentalenes: Their Practical Synthesis and Transformation to Dibenzopentalene Derivatives", 2012 ハロゲン利用ミニシンポジウム(第5回臭素化学

談話会年会), 2012.11.30, 岡山
(19) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis of Dihalo-substituted Dibenzopentalenes and Their Transformation to Dibenzopentalene Derivatives", the 4th Asian Conference on Organic Electronics", 2012.12.19-21, Yamagata, Japan
(20) Akihiro Orita, ○Lifen Peng 他, "Ph2P(O) Group for Protection of Terminal Acetylenes", 2012 ハロゲン利用ミニシンポジウム(第5回臭素化学談話会年会), 2012.11.30, 岡山
(21) ○Akihiro Orita 他, "Ph2P(O) Group for Protection of Terminal Acetylenes", 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2012.11.12-16, Kyoto, Japan
(22) ○Akihiro Orita, "Synthesis of acetylenic dyes and their application to dye-sensitized solar cell", 1st Okayama Symposium on Interplay between Material Science and Organic Synthesis, 2012.11.7-8, 岡山
(23) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis of Dihalo-substituted Dibenzopentalenes and Their Transformation to Dibenzopentalene Derivatives", Cambodian Malaysian Chemical Conference 2012, 2012.10.19-21, Siem Reap, Cambodia
(24) ○Akihiro Orita 他, "Ph2P(O): A New Protecting Group for Terminal Acetylenes", Cambodian Malaysian Chemical Conference 2012, 2012.10.19-21, Siem Reap, Cambodia
(25) ○許鋒, 折田明浩 他, "アミノ基およびシアノ基を有するアントリレン置換フェニレンエチニレンの合成と色素増感型太陽電池への応用", 第23回基礎有機化学討論会, 2012.9.19-21, 京都
(26) 折田明浩, ○彭麗芬 他, "Ph2P(O): 末端アセチレンの新規保護基", 第23回基礎有機化学討論会, 2012.9.19-21, 京都
(27) Akihiro Orita, ○Lifen Peng 他, "Ph2P(O) Group for Protection of Terminal Acetylenes" 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics, 2012.9.3-7, Fukuoka, Japan
(28) Akihiro Orita, ○Yoshinori Suzuma 他, "Synthesis of Fluoro-substituted Phenyleneethynyls and Their Application to Organic Semiconductors", 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics, 2012.9.3-7, Fukuoka, Japan
(29) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis of Acetylenes by Combination of Sonogashira Coupling and Double Elimination Protocol of β -Substituted Sulfone", 95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, 2012.5.26-30, Calgary, Canada
(30) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis of Fluoroalkyltin Clusters and Their Applications to Carbon-Carbon Forming Reactions", 95th

Canadian Chemistry Conference and Exhibition, 2012. 5.26-30, Calgary, Canada
(31) 折田明浩, ○鈴間喜教 他, "新規アセチレン保護基(Ph2P(O))を用いた菌頭カップリング", 日本化学会第92春季年会, 2012.3.25-28, 横浜
(32) ○折田明浩, "スルホンの二重脱離反応を用いたアセチレンの合成とそれを利用した有機材料開発", 有機合成化学協会中四国支部ミニシンポジウム 2011 in 愛媛, 2011.12.2, 松山
(33) 折田明浩, ○鈴間喜教 他, "ベンゼン環上をフッ素で置換したフェニレンエチニレンの合成とその光学および電気化学的特性", 2011年日本化学会西日本大会, 2011.11.12-13, 徳島
(34) 折田明浩, ○Xu Feng 他, "9,10-アントリレンを有するフェニレンエチニレンの合成と色素増感型太陽電池への応用", 2011年日本化学会西日本大会, 2011.11.12-13, 徳島
(35) ○折田明浩 他, "新規アセチレン保護基(Ph2P(O))を用いた菌頭カップリング", 第100回有機合成シンポジウム, 2011.11.10-11, 東京
(36) ○Akihiro Orita 他, "Synthesis and Properties of 9,10-Anthrylene-substituted Phenyleneethynylene Dyes for Dye-sensitized Solar Cell", 10th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2011.10.13-17, Beijing, China
(37) ○Akihiro Orita, "Fluoro-substituted phenyleneethynyls; acetylenic n-type organic semiconductors" A. 10th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2011.10.13-17, Beijing, China

[産業財産権]

○取得状況 (計 2件)

名称: アセチレン化合物およびそれを含有している有機半導体材料

発明者: 折田明浩 他

権利者: 同上

種類: 特許

番号: WO 2011/087130

出願年月日: 2011. 1. 18

取得年月日: 2011. 7. 21

国内外の別: 国際

6. 研究組織

(1) 研究代表者

折田 明浩 (ORITA, Akihiro)

岡山理科大学・工学部 教授

研究者番号: 30262033