

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03775

研究課題名(和文) 触媒的芳香環構築による官能性環状 共役分子の創製

研究課題名(英文) Creation of Functionalized Cyclic Pi-Conjugated Molecules by Catalytic Aromatic Ring Construction

研究代表者

田中 健 (Tanaka, Ken)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40359683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：カチオン性ロジウム(I)/H8-BINAP錯体触媒を用いたジインと対称電子不足内部アルキンとの段階的な化学および位置選択的[2+2+2]付加環化反応と、引き続き還元的芳香族化反応により、[8]シクロパラフェニレンオクタカルボキシレートおよび[6]シクロパラフェニレンテトラカルボキシレートの合成に成功した。そして、これらの化合物の構造とパッキング構造をX線結晶構造解析により明らかにした。また、完全分子間自己環化三量化反応による分岐型シクロパラフェニレンの前駆体の合成に成功した。さらに、様々な環状共役分子合成における鍵反応となる付加環化反応の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of [8]cycloparaphenylene octacarboxylate and [6]cycloparaphenylene tetracarboxylate was achieved by the stepwise chemo- and regioselective [2+2+2] cycloaddition reactions of diynes with symmetrical electron deficient internal alkynes using a cationic rhodium (I)/H8-BINAP catalyst and subsequent reductive aromatization. The structures and packing modes of these compounds were clarified by X-ray crystal structure analyses. In addition, we successfully synthesized a precursor of a branched cycloparaphenylene by the complete intermolecular homo-[2+2+2] cycloaddition reaction. Furthermore, we succeeded in developing the new cycloaddition reactions, which would be employed as a key reaction in the synthesis of various cyclic pi-conjugated molecules.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機合成化学

1. 研究開始当初の背景

世界初のシクロパラフェニレン (CPP) 合成は、クロスカップリング反応と引き続く芳香環化反応により2008年に達成された。すなわちJastiらは、シクロヘキサジエン架橋のL字形ユニットを用いたクロスカップリングと還元的芳香環化により、CPP合成に成功した。次いで2009年に伊丹らは、シクロヘキサン架橋のL字形ユニットを用いたクロスカップリングと酸化的芳香環化により、CPP合成に成功した。さらに2010年に山子らは、四角形構造をもつ白金四核錯体を經由するCPP合成法を開発した。しかし、これらの合成法では、芳香環への置換基導入位置がオルト位となりクロスカップリング反応の進行が妨げられ、「官能基」の導入が困難であった。一方、申請者は2003年に、カチオン性Rh/BINAP系錯体触媒が、末端アルキンの位置選択的完全分子間環化三量化反応に特異的に著しく高い触媒活性と選択性を示すことを世界で初めて見いだした。さらに、配位子としてH8-BINAPを用いると、2種類の異なるアルキンの化学および位置選択的完全分子間交差環化三量化反応が高選択的に進行することを見いだした。そして、この反応を化学および位置選択的半分子内交差環化三量化反応に展開することにより、パラシクロフェンの高選択的合成に成功した。そこで研究代表者は、この反応を利用して官能性CPP合成を着想した。そして、カチオン性Rh/H8-BINAP錯体触媒を用いると、2つのフェニル基と1つのシクロヘキサジエンル基で架橋されたジインとアセチレンジカルボン酸ジ t -ブチルエステルとの化学および位置選択的完全分子間交差環化三量化反応が室温で進行して[12]CPP前駆体が得られ、次いで還元的芳香環化すると4つの t -ブトキシカルボニル基をもつ[12]CPPが得られた。

2. 研究の目的

アームチェアカーボンナノチューブ (CNT) の最小構成単位であるシクロパラフェニレン (CPP) は、ベンゼン環がパラ位で繋がった環状構造をもつ高度に歪んだ π 共役分子であり、近年、合成法の開発と機能の解明が盛んに研究されている。これまでに開発された合成法は「芳香環と芳香環をパラ位で繋ぐ」方法であったため、芳香環への置換基導入位置がオルト位となり反応の進行が妨げられ、「官能基」の導入が困難であった。一方、申請者らは、独自の高活性かつ高選択的な遷移金属錯体触媒を用いた「芳香環を構築する」方法により、高度に歪んだ様々な芳香族化合物合成を達成しそれらを不斉合成へと展開してきた。本研究では、この申請者独自の触媒的芳香環構築反応を応用し、様々な官能性環状 π 共役分子の短段階合成および不斉合成を実現する。

3. 研究の方法

本研究では、(1) 完全分子間交差環化三量化反応によるシクロパラフェニレン合成、(2) 段階的な完全分子間交差環化三量化反応によるシクロパラフェニレン合成、および(3) 完全分子間自己環化三量化反応による分岐型シクロパラフェニレン合成を検討する。そして、(9) 合成した官能性環状 π 共役分子の機能解明を検討する。また、シクロパラフェニレン合成に適用可能な新しい完全分子間交差環化三量化反応の開発も検討する。

4. 研究成果

カチオン性ロジウム(I)/H8-BINAP錯体触媒を用いたジインと対称電子不足内部アルキンとの段階的な化学および位置選択的[2+2+2]付加環化反応と、引き続き還元的芳香族化反応により、[8]シクロパラフェニレンオクタカルボキシレートおよび[6]シクロパラフェニレンテトラカルボキシレートの合成に成功した。そして、これらの化合物の構造とパッキング

構造をX線結晶構造解析により明らかにした。また、完全分子間自己環化三量化反応による分岐型シクロパラフェニレンの前駆体の合成に成功した。さらに、様々な環状π共役分子合成における鍵反応となる付加環化反応の開発にも成功した。具体的には、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた末端アルキンと不活性内部アルキンとの化学および位置選択的[2+2+2]付加環化反応、およびジインと環状アルケンとの不斉[2+2+2]付加環化反応の開発に成功した。そして、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた末端アルキンと不活性内部アルキンとの化学および位置選択的[2+2+2]付加環化反応を鍵反応に用いて、多官能性[12]シクロパラフェニレンの合成に成功した。

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 12 件)

- 1) Y. Aida, Y. Shibata, K. Tanaka*
Rhodium-Catalyzed Asymmetric [2+2+2] Cycloaddition of Unsymmetrical α,ω -Diyne with Acenaphthylene
J. Org. Chem. **2018**, *83*, 2617–2626. DOI: 10.1021/acs.joc.7b03042 査読有り
- 2) K. Tanaka*
Catalytic Enantioselective Synthesis of Planar Chiral Cyclophanes
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2018**, *91*, 187–194. DOI:10.1246/bcsj.20170346 査読有り
- 3) Y. Honjo, Y. Shibata,* E. Kudo, T. Namba, K. Tanaka*
Room Temperature Decarboxylative and Oxidative [2+2+2] Cycloaddition of Benzoic Acids with Alkynes Catalyzed by an

Electron-Deficient Rh(III) Complex
Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 317–321. DOI: 10.1002/chem.201703928 査読有り

4) S. Nishigaki, Y. Shibata, K. Tanaka*
Rhodium-Catalyzed Chemo- and Regioselective Intermolecular Cross-Cyclotrimerization of Non-Activated Terminal and Internal Alkynes
J. Org. Chem. **2017**, *82*, 11117–11125. DOI: 10.1021/acs.joc.7b02121 査読有り

5) N. Hayase, Y. Miyauchi, Y. Aida, Y. Shibata, K. Tanaka*
Synthesis of [8]Cycloparaphenylene Octacarboxylates via Rhodium-Catalyzed Stepwise Cross-Alkyne Cyclotrimerization
Org. Lett. **2017**, *19*, 2993–2996. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01231 査読有り

6) S. Nishigaki, M. Fukui, S. Kawauchi, H. Sugiyama, H. Uekusa, Y. Shibata, K. Tanaka*
Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Alternating Donor-Acceptor Cycloparaphenylenes
Chem. Eur. J. **2017**, *23*, 7227–7231. DOI: 10.1002/chem.201701547 査読有り

7) S. Nishigaki, Y. Miyauchi, K. Noguchi, H. Ito, K. Itami, Y. Shibata, K. Tanaka*
Macrocyclization by Rh-Catalyzed Cross-Cyclotrimerization of L-Shaped Diynes with Di-*tert*-butyl Acetylenedicarboxylate: Effect of Bent Linkers of Diynes
Eur. J. Org. Chem. **2016**, 4668–4673. DOI: 10.1002/ejoc.201600909 査読有り

8) Y. Aida, H. Sugiyama, H. Uekusa, Y. Shibata, K. Tanaka*

Rhodium-Catalyzed Asymmetric [2+2+2] Cycloaddition of a,w-Diynes with Unsymmetrical 1,2-Disubstituted Alkenes
Org. Lett. **2016**, *18*, 2672–2675. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01116 査読有り

9) Y. Miyauchi, Y. Shibata, K. Tanaka*
Synthesis of Functionalized Benzobarrelenes and Azabenzobarrelenes by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition
Chem. Lett. **2016**, *45*, 86–88. doi.org/10.1246/cl.150925 査読有り

10) Y. Aida, S. Tooriyama, Y. Kimura, H. Hara, Y. Shibata, K. Tanaka*
Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition-Aromatization of 1,6-Diynes with Cyclic Enol Ethers at Room Temperature
Eur. J. Org. Chem. **2015**, 132–138. DOI: 10.1002/ejoc.201501282 査読有り

11) Y. Miyauchi, K. Johmoto, N. Yasuda, H. Uekusa, S. Fujii, M. Kiguchi, H. Ito, K. Itami, K. Tanaka*
Concise Synthesis and Facile Nanotube Assembly of a Symmetrically Multi-Functionalized Cycloparaphenylene
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 18900–18904. DOI: 10.1002/chem.201504185 査読有り

12) A. Heya, T. Namba, J. Hara, Y. Shibata, K. Tanaka*
Cationic Rhodium(I)/BIPHEP Complex-Catalyzed Cross-Cyclootrimerization of Silylacetylenes and Unsymmetrical Electron-Deficient Internal Alkynes
Tetrahedron Lett. **2015**, *56*, 4938–4942. DOI:10.1016/j.tetlet.2015.06.096 査読有り

[学会発表] (計 35 件)

1) ロジウム触媒を用いた不活性末端アルキンおよび内部アルキンの分子間交差環化三量化反応の開発と多官能性シクロパラフェニレンの合成への応用 (口頭発表) ○西垣 柊平・柴田 祐・田中 健、2018/03/20–23 日本化学会 第 98 春季年会 (日本大学船橋キャンパス、千葉)

2) ロジウム触媒を用いたアルキンの環化三量化反応によるケージ型分子の合成 (口頭発表) ○早瀬 升彦・柴田 祐・田中 健、2018/03/20–23 日本化学会 第 98 春季年会 (日本大学船橋キャンパス、千葉)

3) Rhodium-Catalyzed Intermolecular Cross-Cyclootrimerization of Non-Activated Terminal and Internal Alkynes and Its Application to Synthesis of Symmetrically Multi-Functionalized Cycloparaphenylenes (ポスター発表) ○Shuhei Nishigaki, Yu Shibata, Ken Tanaka, 2018/03/03 International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society (東京工業大学、神奈川)

4) ロジウム触媒を用いたアルキンの段階的環化三量化反応によるシクロパラフェニレンの合成 (ポスター発表) ○早瀬 升彦・宮内 祐太・會田 侑正・杉山 晴紀・植草 秀裕・柴田 祐・田中 健、2017/10/17–19 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 (タワーホール船堀、東京)

5) ロジウム触媒を用いた末端アルキンと電子豊富内部アルキンとの環化三量化による多官能性シクロパラフェニレンの合成 (ポスター発表) ○西垣 柊平・柴田 祐・田中 健、2017/09/07-09 第 28 回基礎有機化学討論会 (九州大学伊都キャンパス)

- 6) ロジウム触媒を用いた非対称 α, ω -ジインとアセナフチレンとの不斉[2+2+2]付加環化反応 (ポスター発表) ○會田 侑正・柴田 祐・田中 健、2017/09/07-09 第 28 回基礎有機化学討論会 (九州大学伊都キャンパス)
- 7) ロジウム触媒を用いた[2+2+2]環化三量化反応による多官能性[8]シクロパラフェニレンの合成 (ポスター発表) ○早瀬 升彦・宮内 祐太・會田 侑正・杉山 晴紀・植草 秀裕・柴田 祐・田中 健、2017/09/07-09 第 28 回基礎有機化学討論会 (九州大学伊都キャンパス)
- 8) Synthesis and Physical Properties of Multi-Functionalized Cyclo-paraphenylenes via Rhodium-Catalyzed Cyclotrimerization of Alkynes (Poster Presentation) ○ Shuhei Nishigaki, Miho Fukui, Haruki Sugiyama, Hidehiro Uekusa, Susumu Kawauchi, Yu Shibata, Ken Tanaka, 2017/07/23-28 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA17) (Stonybrook Univ., NewYork, USA)
- 9) Rhodium-Catalyzed Asymmetric [2+2+2] Cycloaddition of α, ω -Diyne with Acenaphthylene (Poster Presentation) ○ Yukimasa Aida, Yu Shibata, Ken Tanaka, 2017/07/23-28 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA17) (Stonybrook Univ., NewYork, USA)
- 10) Development of Rhodium-Catalyzed Asymmetric [2+2+2] Cycloaddition Reactions (学術賞受賞講演) ○ Ken Tanaka, 2017/03/16-19 日本化学会 第 97 春季年会 (慶應義塾大学、神奈川)
- 11) ロジウム触媒を用いた 1,6-ジインとアセナフチレンとの不斉[2+2+2]付加環化反応 (口頭発表) ○會田 侑正・柴田 祐・田中 健、2017/03/16-19 日本化学会 第 97 春季年会 (慶應義塾大学、神奈川)
- 12) ロジウム触媒を用いたアルキンの環化三量化による多官能性[8]シクロパラフェニレンの合成 (口頭発表) ○早瀬 升彦・宮内 祐太・會田 侑正・柴田 祐・田中 健、2017/03/16-19 日本化学会 第 97 春季年会 (慶應義塾大学、神奈川)
- 13) ロジウム触媒によるアルキンの環化三量化を用いた多官能性シクロパラフェニレンの合成、構造、および光学特性 (口頭発表) ○西垣 柊平・福井 実穂・杉山 晴紀・植草 秀裕・柴田 祐・田中 健、2017/03/16-19 日本化学会 第 97 春季年会 (慶應義塾大学、神奈川)
- 14) ロジウム触媒を用いたアルキンの環化三量化による官能基化されたシクロパラフェニレンの合成と物性 (口頭発表) ○西垣 柊平・宮内 祐太・福井 実穂・杉山 晴紀・植草 秀裕・柴田 祐・田中 健、2016/09/01-03 第 27 回基礎有機討論会 (広島国際会議場)
- 15) ロジウム触媒を用いたアルキンの環化三量化による官能基化されたシクロパラフェニレンの合成 (口頭発表) ○西垣 柊平、宮内 祐太、福井 実穂、柴田 祐、田中 健、2016/05/14 第 71 回 有機合成化学協会関東支部シンポジウム (東京農工大学小金井キャンパス)
- 16) 芳香環構築による高歪み芳香族化合物の合成 (第 26 回万有福岡シンポジウム、招待講演、九州大学) ○田中 健、2016/04/23

17) ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応による官能基化ベンゾバレレンの合成 (口頭発表) ○宮内 祐太・柴田 祐・田中 健、2016/03/24-27 日本化学会 第 96 春季年会 (同志社大学、京都)

18) ロジウム触媒によるアルキンの環化三量化および還元的芳香族化による官能基化されたシクロパラフェニレンの合成(口頭発表) ○西垣 柊平・宮内 祐太・福井 実穂・柴田 祐・田中 健、2016/03/24-27 日本化学会 第 96 春季年会 (同志社大学、京都)

19) Synthesis, properties, and structure of functionalized cycloparaphenylene (Poster) ○ Yuta Miyauchi ・ Ken Tanaka, 2015/12/15-20 Pacifichem 2015 (Hawaii、USA)

20) 芳香環構築による高歪み芳香族化合物の合成 (有機合成化学協会東海支部総合講演会、招待講演、名古屋大学) ○田中 健、2015/12/12

21) C3 対称シクロパラフェニレンヘキサカルボン酸エステルの合成と自己集合特性 (口頭発表) ○宮内祐太・藤井慎太郎・上本紘平・安田伸広・伊藤英人・伊丹健一郎・植草秀裕・木口学・田中 健、2015/9/24-26 第 26 回基礎有機化学討論会 (愛媛大学)

22) Rhodium-Catalyzed Intermolecular Alkyne Cyclotrimerization Route to a Functionalized Cycloparaphenylene (口頭発表) ○Yuta Miyauchi, Shintaro Fujii, Kohhei Johmoto, Nobuhiro Yasuda, Hideto Ito, Kenichiro Itami, Hidehiro Uekusa, Manabu Kiguchi, and Ken Tanaka, 2015/9/7-9 第 62 回有機金属化学討論会 (関西大学)

23) 高歪み芳香族化合物の合成:芳香環構築によるアプローチ (有機合成化学協会関西支部夏期セミナー、招待講演、大阪科学技術センター) ○田中 健、2015/9/2

[図書] (計 0 件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

ホームページ等

<http://www.apc.titech.ac.jp/~ktanaka/www/Home.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 健 (TANAKA, Ken)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号: 40359683

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし