

平成 30 年 5 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13688

研究課題名(和文) 拡張 共役系分子の革新的合成法の開発

研究課題名(英文) Development of Innovative Synthetic Methods for Extended pi-Conjugated Molecules

研究代表者

新谷 亮 (SHINTANI, Ryo)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：50372561

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)：ケイ素架橋 共役有機化合物は、有機材料としての利用が期待されているが、従来の合成法ではアクセス可能な分子骨格に大きな制限があった。本研究では、ロジウム触媒を用いた新たな合成戦略「縫合反応」を実現し、キノイド型縮環オリゴシロールの新規合成およびその物性評価について成果を得た。本研究で合成した化合物群は共役長が伸びるほどHOMOの準位とともにLUMOの準位も上昇するという特異な現象を示し、量子化学計算によって、これら化合物の末端構造がその重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、これら化合物の化学還元によるラジカルアニオンおよびジアニオン種の合成および構造・物性評価についても成果を挙げた。

研究成果の概要(英文)：Silicon-bridged pi-conjugated compounds are expected to be useful in materials science, but accessible structures were limited based on the existing synthetic methods. In this research program, a new synthetic strategy, rhodium-catalyzed stitching reaction, was realized, and quinoidal fused oligosiloles were newly synthesized. These compounds exhibited higher HOMO and LUMO levels with longer pi-conjugation, and the origin of this unusual trend was elucidated by theoretical calculations. In addition, chemical reduction of these compounds was also achieved to give the corresponding radical anions and dianions, and their structures and physical properties were successfully examined.

研究分野：有機合成化学

キーワード：拡張 共役化合物 縫合反応 ロジウム触媒 有機ケイ素化合物

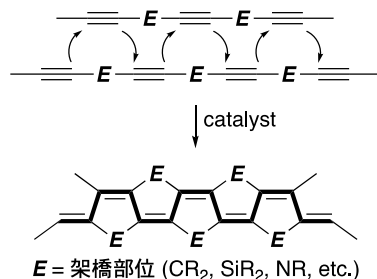
1. 研究開始当初の背景

拡張π共役有機化合物は、その広がった電子系に由来して特異な電子的または光学的性質を示すことがあり、とくに有機材料の分野において幅広く応用が期待されている。これまでも様々な拡張共役分子の設計・合成・応用などに関する研究が成されてきたが、合成の方法および効率の観点から見ると実用レベルに達している報告例は驚くほど少なく、アクセス可能な分子骨格についても大きな制限がある状態であった。

共役系を拡張していく手法の一つとして、フルオレンやジベンゾシロールに見られるように、隣接する電子系を架橋部位によって同一平面上に固定し共役系を広げる架橋型共役分子の利用が挙げられる。しかしながら、従来の合成では、文字通り予め用意した共役化合物を架橋していくアプローチがよく用いられ、合成可能な骨格に大きな制約がある上、共役系を拡張する際に逐次的な多段階反応を要することになる。したがって、拡張共役化合物の研究分野においてブレークスルーをもたらすには、この問題を解決する新たな分子設計と革新的な高効率合成法の開発が急務となっていた。

2. 研究の目的

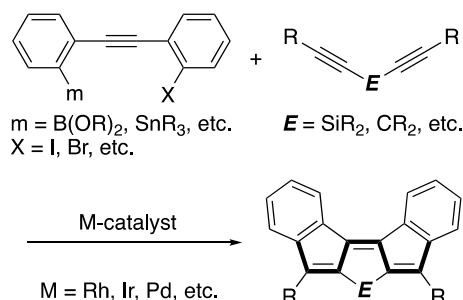
上記のような背景のもと、本研究では新たな機能性材料開発への展開を念頭に、遷移金属触媒反応を用いた新規拡張共役化合物の設計・合成に関する研究を行い、これまでにない化合物群を迅速に合成する手法の開発を目的とする。具体的には、比較的合成が容易な予め架橋された化合物から成る2種類の前駆体を用い、遷移金属触媒によって縫い合わせるように一挙に複数の炭素-炭素結合を形成させて共役系を構築する新しい手法「縫合反応」を提案する(下図)。これにより、従来法ではアクセス困難な拡張共役有機化合物が容易に合成できるようになり、多様な骨格・置換基を持つ化合物合成への展開も可能となる。また、収斂性や原子効率に優れた合成プロセスの開発にもつながり、本研究の学術的な新規性は非常に高く、ここで得られる成果は有機合成化学のみならず、構造有機化学や有機材料化学などの関連分野への波及効果も大きいものと期待される。



3. 研究の方法

今回の研究目的を達成するためには、拡張

共役系構築法として想定している新しい合成戦略の実現が鍵となる。そこでまずは、比較的単純なモデル化合物を用いてコンセプトの実証に取り組む。具体的には、下式に示すような基質の組合せを用い、4つの炭素-炭素結合を形成しながら一挙に拡張共役系を組み上げる反応についての検討から行う。用いる触媒金属としては、想定される反応機構の素反応として含まれる、酸化的付加、還元的脱離、トランスメタル化、アルキン挿入の能力において定評のあるロジウム、イリジウム、パラジウムなどを中心に検討する。

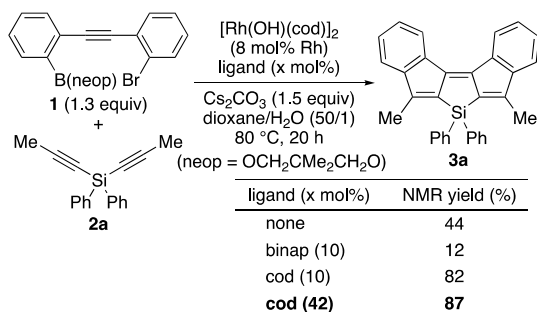


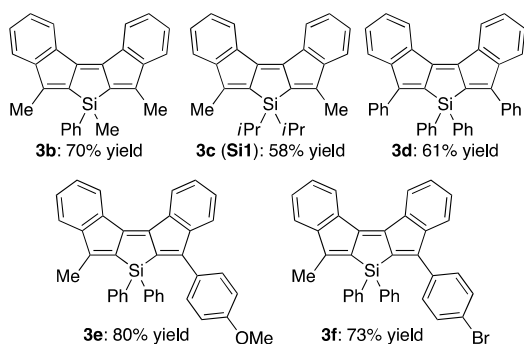
上記のコンセプトを実証した後は、その知見をもとに、様々な拡張共役化合物の設計および合成に関して研究を行い、得られる化合物については、その立体構造や熱安定性、電子的あるいは光学的性質などの物性を測定・評価することにより、新規拡張共役化合物の有用性を明らかにする。これらの研究を通じて、これまでに合成できなかった有用な新規拡張共役化合物群へのアクセスを可能とすることで、本研究の目的を達成する。

4. 研究成果

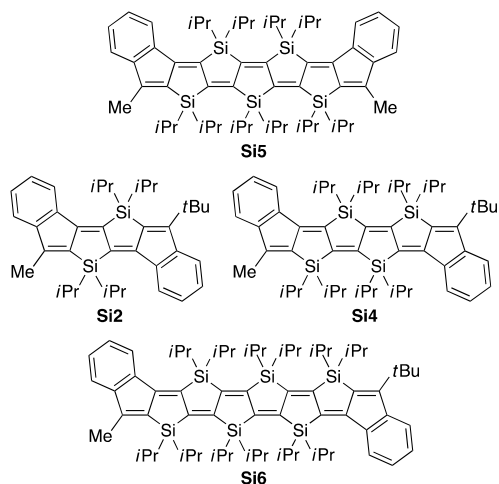
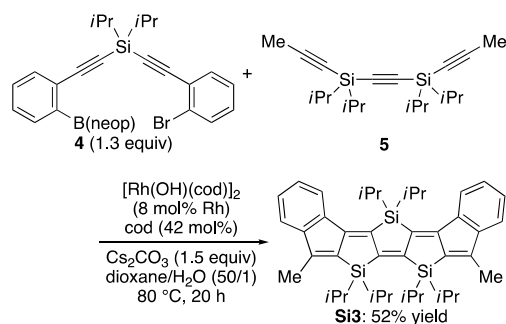
まず初めに、本研究で提案する合成戦略である「縫合反応」によって新たなケイ素架橋共役化合物であるキノイド型縮環オリゴシロールの合成を実現するため、最も単純な基質の組合せである化合物1と2aとの反応によるジインデノシロール3aの合成について検討を行った。その結果、ロジウム/シクロオクタジエン触媒存在下、ロジウムに対して過剰量のシクロオクタジエンを添加することにより、4つの炭素-炭素結合形成を経る目的の反応が効率よく進行することを見出し、化合物3aを高収率で得ることに成功した(下式)。

また、この反応条件を用いることで、置換





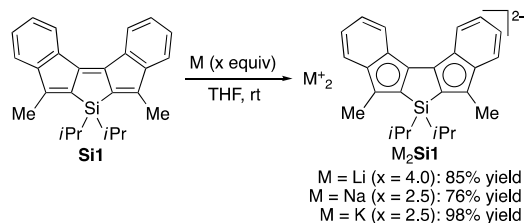
基の異なるいくつかのジエンデノシロール **3** が同様に効率よく得られることも分かり (上図) より長い基質の組合せである化合物 **4** と **5** から 6 つの炭素 - 炭素結合を形成させて、3 つのケイ素を含むキノイド型縮環オリゴシロール **Si3** を合成することにも成功した (下式)。さらに、量論量のロジウムを必要とするものの、5 つのケイ素を含む生成物 **Si5** を合成することもできた (下図)。また、基質の組合せを適切に変えるとともに反応条件を精査することにより、2, 4, 6 個のケイ素を含む類縁体 **Si2**, **Si4**, **Si6** についても合成を行った。



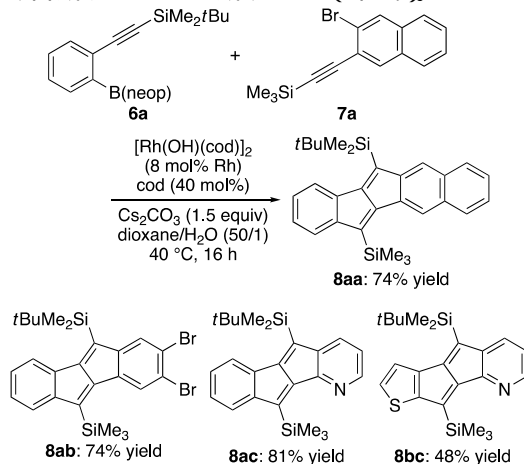
得られた化合物の大半については単結晶 X 線構造解析を行うことで、これらの分子構造を確認した。また、**Si1-Si6** の紫外可視吸収スペクトルにおいて、>400 nm におけるモル吸光係数がシロールの数が増えるに従って大きくなるとともに、最大吸収波長もこの順に長くなることが分かった。さらに、サイクリックボルタンメトリーによってこれら一

連の化合物の電気化学測定を行い、共役長が伸びる順に予想通り酸化電位が低下 (HOMO の準位が上昇) することが分かったが、一方還元電位については、予想に反してこの順に低下 (LUMO の準位が上昇) するという結果が得られ、これらのキノイド型縮環オリゴシロールが一般的な拡張共役化合物には見られない電子的性質を示すことが明らかとなった。また、DFT 計算によってもこの特異な傾向が支持される結果を得ており、その起源についても計算化学的に検討を行い、分子の末端構造の寄与が大きいということが分かった。

また、今回合成が可能となったキノイド型縮環オリゴシロールは可逆な 2 電子還元を受け、アルカリ金属を還元剤とすることで対応するジアニオンを合成・単離することに成功した (下式)。1 電子還元体であるラジカルアニオンについても合成できており、これらアニオン種の構造はいずれも単結晶 X 線構造解析で明らかにしている。さらに、これらの化合物の性質について、理論と実験の両面から検証し、一連のジアニオン化合物については、対カチオンによってその挙動が異なるという興味深い結果も見出している。



上記の結果に加え、今回開発したロジウム触媒による縫合反応は、キノイド型縮環オリゴシロールの合成ばかりでなく、反芳香族性を示すジベンゾ [*a, e*] ペンタレン類の選択的な合成法としても利用できることを見出し、従来法ではアクセスが容易ではなかった非対称のジベンゾ [*a, e*] ペンタレン **8** を効率よく合成することに成功した (下式)。



以上のように本研究では、新しい合成戦略のもと、ロジウム触媒を用いた「縫合反応」を開発し、これまでにないケイ素架橋共役化合物の合成や非対称ジベンゾ [*a, e*] ペンタレンの効率的合成を達成した。また、得られ

たケイ素架橋 共役化合物については、特異な電子的性質を見出し、その起源についても明らかにすることができた。今後のさらなる研究によって、より広範な拡張 共役化合物へのアクセスを可能とする合成法の開発が期待され、新たな機能性分子創製への展開が促進されるものと考えられる。

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4件)

新谷 亮、飯野 亮、野崎京子、Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction: Convergent Synthesis of Quinoidal Fused Oligosiloles, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、138 巻、2016、3635-3638、DOI: 10.1021/jacs.6b00082

高橋京佑、伊藤慎庫、新谷 亮、野崎京子、Selective Synthesis of Unsymmetric Dibenzo[a,e]pentalenes by Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction, *Chem. Sci.*, 査読有、8 巻、2017、101-107、DOI: 10.1039/c6sc04560j

新谷 亮、三澤奈々、津田知拓、飯野 亮、藤井幹也、山下晃一、野崎京子、Synthesis of Quinoidal Fused Oligosiloles by Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction and Theoretical Investigation of Their Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、139 巻、2017、3861-3867、DOI: 10.1021/jacs.7b00344

高野 遼、新谷 亮、深澤愛子、山口茂弘、中林耕二、大越慎一、野崎京子、Structures and Physical Properties of Chemically Reduced Diindenosiloles and Their π -Extended Derivatives, *Organometallics*, 査読有、36 巻、2017、2646-2653、DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00260

[学会発表](計12件)

飯野 亮、ロジウム触媒を用いた縫合反応による新規キノイド型縮環オリゴシロールの合成、日本化学会第 96 春季年会、2016 年、同志社大学(京都)

高橋京佑、Rh-Catalyzed Stitching Reaction Leading to Unsymmetric Pentalene Derivatives、日本化学会第 96 春季年会、2016 年、同志社大学(京都)

新谷 亮、ロジウム触媒を用いた縫合反応による新規キノイド型縮環オリゴシロールの合成および物性、第 109 回有機合成シンポジウム、2016 年、東京工業大学(東京)

高橋京佑、Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction Leading to Unsymmetric Dibenzo[a,e]pentalenes、20th International Symposium on

Homogeneous Catalysis、2016 年、京都テルサ(京都)

高橋京佑、ロジウム触媒を用いた縫合反応による非対称ジベンゾ[a,e]ペンタレン誘導体の合成と物性評価、第 27 回基礎有機化学討論会、2016 年、広島国際会議場(広島)

高橋京佑、ロジウム触媒を用いた縫合反応による非対称ジベンゾ[a,e]ペンタレン誘導体の合成、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016 年、タワーホール船堀(東京)

津田知拓、縫合反応によるキノイド型縮環オリゴシロールの合成および物性探索、日本化学会第 97 春季年会、2017 年、慶應義塾大学(神奈川)

高野 遼、キノイド型縮環オリゴシロールの化学還元およびその構造と物性、日本化学会第 97 春季年会、2017 年、慶應義塾大学(神奈川)

新谷 亮、Synthesis of Quinoidal Fused Oligosiloles by Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction and Theoretical Investigation of Their Properties、Spanish-Japanese Symposium on Modern Synthetic Methodology、2017 年、Gijón (Spain)

津田知拓、Synthesis of Quinoidal Fused Oligosiloles by Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction and Theoretical Investigation of Their Properties、第 64 回有機金属化学討論会、2017 年、東北大学(宮城)

新谷 亮、ロジウム触媒を用いた縫合反応によるキノイド型縮環オリゴシロールの合成および物性、第 37 回有機合成若手セミナー、2017 年、同志社大学(京都)

池田 翔、ロジウム触媒を用いた 1,5-ジイン類の縫合型重合反応による新規共役高分子化合物の合成、日本化学会第 98 春季年会、2018 年、日本大学(千葉)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新谷 亮 (SHINTANI, Ryo)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号：5 0 3 7 2 5 6 1

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()