

平成21年 6月19日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750074

研究課題名（和文） 遷移金属触媒による含典型元素 π 共役系の構築研究課題名（英文） Transition Metal Catalyzed Synthesis of π -Conjugated Systems Having Main Group Elements

研究代表者

松田 学則 (MATSUDA TAKANORI)

東京理科大学・理学部応用化学科・講師

研究者番号：80359778

研究成果の概要：

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	0
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	420,000	3,720,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：シロール、シラフルオレン、閉環メタセシス、ヒドロシリル化、ベンゾシロール、ベンゾフラン、フラン

1. 研究開始当初の背景

表示ディスプレイの大画面化に伴い、大量の資源を消費する従来のブラウン管から、軽量・薄型ディスプレイが主流になってきている。電圧をかけると発光する物質を利用した電界発光ディスプレイは低電力で高い輝度が得ることができ、視認性、応答速度、寿命、消費電力等の点でブラウン管よりも優れている。このため、優れた有機電界発光 (EL) 素子の開発に向けた研究が盛んに行われている。

典型的な有機 EL 素子は、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の3層からなっているが、正孔輸送材料に比べ電子輸送材料の開発は著しく遅れているため、1) 高い電子親和性、

2) 化学的安定性、3) 電気化学的安定性、4) アモルファス性、5) 高い電子移動度、6) ホールブロック特性を持った電子輸送能の高い材料の探索が国の内外を問わず精力的に行われている。

2. 研究の目的

ヘテロールとは最大二重結合を持つ5員環ヘテロ環化合物の総称である。とりわけ、13~16族典型元素を構成要素とするヘテロールはその特異な電子的性質から、有機エレクトロニクスの分野で注目を集めており、実際にヘテロールを π 電子系として取り込んだ有機 EL や有機トランジスタの開発も行われている。

この中でも、シロール（シラシクロペンタジエン）は $\sigma^*-\pi^*$ 共役由来の特異な電子構造から期待されている電子輸送材料である。実用化段階にあるシロールの合成はジアルキニルシランの還元的カップリングにより達成されている。しかし、これまでに開発されたシロール生成反応のほとんどが強還元性または強塩基性条件下でアニオンを発生させて行う反応であるため、あらかじめ基質に導入できる官能基に制限があることが難点であった。シロール環に様々な官能基を導入してそのポテンシャルを最大限に引き出すためには、還元剤も塩基も用いない温和な条件下でシロールを生成することができる新たな合成法の開発が強く求められていた。

そこで、本研究においては、比較的穏和な条件下で進行する遷移金属触媒反応の特色を活かしたシロール骨格の新しい合成法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

ジイン、ケイ素架橋ジエン、ケイ素架橋エンイン、2-アルキニルフェノールなどの原料基質を合成し、各種遷移金属触媒存在下で反応させた。得られた生成物は、適切な方法で単離、精製し、各種分析装置で同定を行った。

4. 研究成果

(1) カチオン性ルテニウム触媒 ($[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$) 存在下、1,2-ジクロロエタン中室温下において1,4-ジフェニル-1,3-ブタジインにジフェニルシランを反応させたところ、二重 $trans$ -ヒドロシリル化反応が進行し、1,1,2,5-テトラフェニルシロールを51%収率で与えた。一方、ヒドロシリル化剤として9-シラフルオレンを用いたところ、対応するスピロ型シロールが80%収率で得られた。非対称1,4-ジアリール-1,3-ブタジインやヘテロアリール置換1,3-ジインなども本反応に用いることができ、それぞれ対応するシロールを与えた。また、シロールをモノマーとする鈴木-宮浦カップリングからはシロール部位を主鎖に持つ共重合体が得られた。

(2) ジメチル(1-フェニルビニル)(2-ビニルフェニル)シランを Grubbs 第1世代触媒存在下、トルエン中 80°C で加熱したところ、閉環メタセシスが進行し、2-フェニル-1-シラインデンが17%収率で与えた。一方、Grubbs 第2世代触媒を用いたところ、反応効率が劇的に向上し、定量的に閉環メタセシス生成物が得られた。また、本閉環メタセシス反応は Schrock 触媒によっても進行した。ケイ素架橋ジエンの閉環メタセシスによるシロール合成は様々な置換基および官能基を持つ基質に適用でき、従来法では合成が困難であった多置

換シロールも得ることができた。得られた1-シラインデンの中には極めて高い蛍光量子収率を持つもの(2-フェニル: 83%, 2-(2-ナフチル): 96%)があった。

(3) Buchwald型ホスフィン配位子を持つカチオン性金触媒存在下、ジクロロメタン中室温下においてアリルジメチル(2-ペンチニルフェニル)シランを反応させたところ、分子内 $trans$ アリルシリル化が進行し、3-アリル-1,1-ジメチル-2-プロピルベンゾシロールを97%収率で与えた。アルキン末端置換基としてアルキル基、エステル基、アルキニル基、アリール基、ハロゲンが適用可能であり、対応するベンゾシロールを良好な収率で与えた。また、アリル基をメタリル基、クロチル基、シクロヘキセニル基などに変えても反応が進行した。同様の条件下、分子内 $trans$ アリルゲルミル化によりベンゾゲルモール誘導体も得られた。

(4) 2-フェニルエチニルフェノールを $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ と rac -BINAP から調製した触媒存在下、トルエン中 80°C で加熱したところ、分子内環化反応が進行し、2-フェニルベンゾフランが75%収率で得られた。10 等量のアクリロニトリルの存在下、THF 中 80°C でこの反応を行うと、中間体のベンゾフランロジウム種の電子不足アルケンへの1,4-付加が進行し、3-(2-フェニルベンゾフラン-3-イル)プロパンニトリルを75%収率で与えた。アクリロニトリルやメチルビニルケトンなどの電子不足アルケンも同様に反応し、対応する生成物を与えた。また、イソシアナートやホルムアルデヒドなどのカルボニル求電子剤も本反応に適用可能であった。分子内にあらかじめ求電子的な反応点を組み込んだ基質の反応では、連続的な酸素-炭素/炭素-炭素結合生成によって3環性、4環性のベンゾフラン誘導体が得られた。

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7件)

① Takanori Matsuda, Masanori Shigeno, and Masahiro Murakami, Palladium-Catalyzed Sequential Carbon-Carbon Bond Cleavage/Formation Producing Arylated Benzolactones, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5219-5221, 有

② Takanori Matsuda, Sho Kadowaki, Yoshiyuki Yamaguchi, and Masahiro Murakami, Gold-catalysed intramolecular $trans$ -allylsilylation of alkynes forming 3-allyl-1-silaindenes, *Chem. Commun.* **2008**, 2744-2746, 有

③Takanori Matsuda, Yoshiyuki Yamaguchi, and Masahiro Murakami, Synthesis of Silole Skeletons via Metathesis Reactions, *Synlett* **2008**, 561–564, 有

④ Takanori Matsuda, Tomoya Tsuboi, and Masahiro Murakami, Rhodium-Catalyzed Carbonylation of Spiropentanes, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12596–12597, 有

⑤ Takanori Matsuda, Masanori Shigeno, and Masahiro Murakami, Asymmetric Synthesis of 3,4-Dihydrocoumarins by Rhodium-Catalyzed Reaction of 3-(2-Hydroxyphenyl)cyclobutanones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12086–12087, 有

⑥ Takanori Matsuda, Sho Kadowaki, and Masahiro Murakami, Ruthenium-Catalyzed Double trans-Hydrosilylation of 1,4-Diarylbuta-1,3-dienes Leading to 2,5-Diarylsiloles, *Chem. Commun.* **2007**, 2627–2629, 有

⑦Takanori Matsuda, Masanori Shigeno, Yohei Maruyama, and Masahiro Murakami, Rhodium-Catalyzed Reactions of Cyclobutanones with Alcohols and Amines Forming Esters and Amides, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 744–745, 有

[学会発表] (計 14 件)

①松田学則、藤崎陽介、坪井智也、村上正浩、ロジウム触媒による o -アルキニルフェノールの環化反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009/03/28, 日本大学理工学部船橋キャンパス

②松田学則、浅井太郎、金触媒によるアリアルボロン酸のホモカップリング反応, 日本化学会第 89 春季年会, 2009/03/29, 日本大学理工学部船橋キャンパス

③ Takanori Matsuda, Masanori Shigeno, Masaomi Makino, and Masahiro Murakami, Asymmetric Construction of Quaternary Carbon Centers by Rhodium-Catalyzed Enantioselective C–C Bond Cleavage, 5th Symposium on Chemical Approaches to Chirality, 2008/12/01, Tokyo, Japan

④松田学則, ロジウム触媒による炭素–炭素結合切断反応の合成化学的利用, 日本化学会第 88 春季年会, 2008/03/27, 立教大学 池袋キャンパス

⑤重野真徳、松田学則、村上正浩, パラジウム触媒によるシクロブタンの炭素–炭素結合切断を経由するラクトン合成, 日本化学会第 88 春季年会, 2008/03/27, 立教大学 池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校
および立教池袋中学校・高等学校

⑥山口善之、松田学則、村上正浩, アルキンの分子内アリアルニル化によるシロール誘導体の合成, 日本化学会第 88 春季年会, 2008/03/26, 立教大学 池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校

⑦呉屋剛、松田学則、村上正浩, 遷移金属触媒によるジインの環化異性化反応, 日本化学会第 88 春季年会, 2008/03/26, 立教大学 池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校

⑧ Masanori Shigeno, Takanori Matsuda, and Masahiro Murakami, Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Lactones by Enantioselective C–C Bond Cleavage of Cyclobutanones, The 9th Youngnam–Kinki Joint Symposium on Organometallic Chemistry, 2008/01/25, Kyoto, Japan

⑨Takanori Matsuda, Sho Kadowaki, Yoshiyuki Yamaguchi, and Masahiro Murakami, Synthesis of Siloles by Ruthenium-Catalyzed Double trans-Hydrosilylation of 1,3-Diynes, 2007/11/2, Miyagi, Japan

⑩重野真徳、松田学則、村上正浩, ロジウム触媒による 3-(2-ヒドロキシフェニル)シクロブタンからの 3,4-ジヒドロクマリンの不斉合成, 第 54 回有機金属化学討論会, 2007/10/27, 広島大学東広島キャンパス

⑪ Masanori Shigeno, Takanori Matsuda, Masahiro Murakami, Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Lactones by Intramolecular Addition/Ring-Opening of Phenols to Cyclobutanones, The Fourth International Symposium on Integrated Synthesis, 2007/09/23, Shiga, Japan

⑫山口善之、松田学則、村上正浩, 閉環メタセシス反応によるシロール骨格の合成, 第 24 回有機合成化学セミナー, 2007/09/12, 淡路夢舞台国際会議場

⑬ Takanori Matsuda, Tomoya Tsuboi, and Masahiro Murakami, Synthesis of (±)- β -Cuprenone via Rhodium-Catalyzed Carbonylation of Spiropentane, 14th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS14), 2007/08/03, Nara, Japan

⑭Takanori Matsuda, Masanori Shigeno, Tomoya Tsuboi, Masaomi Makino, and Masahiro Murakami, Synthesis of Sesquiterpenes via Rhodium-Catalyzed Carbon–Carbon Bond Cleavage, International Conference on Asymmetric Organocatalysis, 2007/05/29, Shiga, Japan

[図書] (計 1 件)

Michinori Suginome, Takanori Matsuda, Toshimichi Ohmura, Atsushi Seki, and Masahiro Murakami, Mingos, D. M. P., Crabtree, R. H., Ojima, I., Eds.; Elsevier: Oxford, 2007; Vol. 10, pp 725–787.

[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
松田 学則 (MATSUDA TAKANORI)

研究者番号：80359778

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：

(7) ○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

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 10 件)
- ① 学振太郎、半蔵門一郎、学振花子、論文名、掲載誌名、巻、最初と最後の頁、発表年 (西暦)、査読の有無
 - ② 学振太郎、論文名、掲載誌名、巻、最初と最後の頁、発表年 (西暦)、査読の有無
 - ③ 学振花子、論文名、掲載誌名、巻、最初と最後の頁、発表年 (西暦)、査読の有無

- [学会発表] (計 5 件)
- ①
 - ②
 - ③

- [図書] (計 2 件)
- ①
 - ②

[産業財産権]

○出願状況 (計□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◇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

http://○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○

6. 研究組織

(1) 研究代表者

学振 太郎 (GAKUSHIN TARO)
○○大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：

(2) 研究分担者

学振 花子 (GAKUSHIN HANAKO)
○○大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：

学振 次郎 (GAKUSHIN JIRO)
○○大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：

学振 三郎 (GAKUSHIN SABURO)
○○大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：

(3) 連携研究者

学振 四郎 (GAKUSHIN SHIRO)
○○大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：