

令和 5 年 4 月 26 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05471

研究課題名(和文) フッ素置換ヘリセンの特異な反応性と空間を介したフッ素原子の電子効果

研究課題名(英文) Unusual reactivities of fluorinated helicenes and the electronic effects of fluorine atoms through space

研究代表者

村瀬 隆史 (MURASE, Takashi)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：70508184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：末端がフッ素化された[7]ヘリセンは、光誘起Diels-Alder反応と光誘起二重フッ素原子移動を連続的に起こした。このドミノ光反応は、フッ素置換数と置換位置に依存した。ジエノフィル部位にフッ素原子が2個あることが、ドミノ光反応を進行させるための必要十分条件であった。上記の骨格変換は、光誘起二重フッ素原子移動後も続いた。光反応生成物は、シリカゲル上で転位し、芳香族求核置換反応を受けた。この連続的な骨格変換により、フッ素原子2個が脱離し、ジフルオロカルボニル化合物を与えた。ヘキサフルオロイソプロパノールも同じ変換を可能にし、求核剤として作用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ベンゼン環がらせん状に縮環したヘリセンは、縮環数が大きくなると、分子内でベンゼン環が積層する。この構造的特徴は、シクロパラフェニレンに代表される分子ナノカーボンには見られないものである。ヘリセンは、らせん構造に由来したキラリティーが特に注目される。しかし、2層目のベンゼン環やフッ素原子が、1層目のベンゼン環に接触することに注目すれば、湾曲したベンゼン環とフッ素置換の相乗効果による新たな性質が、フッ素置換ヘリセンで発現できる。本研究は、非平面 共役分子とフッ素の化学が融合した学際領域を創造し、分子空間を意識した反応開発や制御に寄与する。

研究成果の概要(英文)：Terminally fluorinated [7]helicenes underwent a photoinduced Diels-Alder reaction and a photoinduced double fluorine atom transfer. The number and pattern of fluorine substitution affected the photochemical domino reactions. The presence of two fluorine atoms at the dienophile terminal was necessary and sufficient for promoting the domino reactions. The above skeletal transformation continued after a photoinduced double fluorine atom transfer. On silica gel, the photoproduct underwent Wagner-Meerwein rearrangement followed by nucleophilic aromatic substitution. This sequential transformation resulted in elimination of two fluorine atoms, affording a difluorinated carbonyl compound. Hexafluoroisopropanol enabled the same transformation and served as a nucleophile.

研究分野：有機化学

キーワード：ヘリセン フッ素 ドミノ反応 Diels-Alder反応 光反応

1. 研究開始当初の背景

(1) 芳香環が湾曲した分子は、その構造の美しさのみならず、平面構造の分子とは異なる性質を期待できるため、構造と性質の相関に多くの関心が集まっている。特に、芳香環がらせん状に縮環したヘリセンの場合、その骨格構築は、「らせんを伸長」、「 π 共役系を拡張」、「ヘテロ原子を導入」、「複数のヘリセン構造を融合」に大別される。そのどれもが、らせん構造に由来する電子的・光学的特性と密接な相関があるため、重要な位置づけにある。

(2) 2015年、我々は[16]ヘリセンの合成に初めて成功し、40年ぶりに最長ヘリセンの記録を更新した(図1a; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6847)。3層構造をもつ[16]ヘリセンは、2層構造のヘリセンよりも芳香環が近接して積層することをX線結晶構造で示した。分子内で芳香環をさらに近接させる目的で、末端の芳香環をフッ素化して電子不足にしたF₄-[7]ヘリセンを合成した(図1b; *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 97)。積層する芳香環の重心間距離は、無置換[7]ヘリセンよりも0.1 Å短くなる。F₄-[7]ヘリセンは、紫外光照射で分子内Diels-Alder反応と前例のない二重フッ素転位反応を連続的に起こす。このように、ヘリセン骨格にフッ素置換基を導入することで、構造制御だけでなく、新反応(ドミノ光反応)の発見につながる。

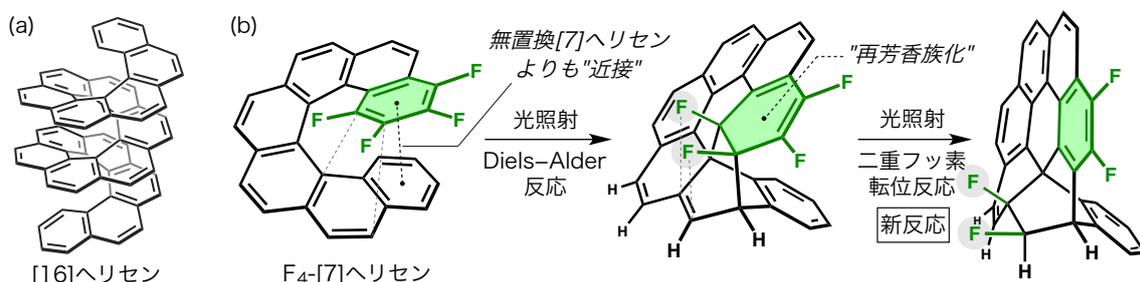


図1. (a) [16]ヘリセンの3層らせん構造. (b) F₄-[7]ヘリセンのドミノ光反応.

2. 研究の目的

(1) F₄-[7]ヘリセンはドミノ光反応を起こすのに対して、無置換[7]ヘリセンはドミノ光反応を起こさない。したがって、フッ素置換[7]ヘリセンのドミノ光反応は、フッ素置換数・位置に依存すると予想される。フッ素置換[7]ヘリセンがドミノ光反応を起こすための条件を明らかにする。

(2) F₄-[7]ヘリセンのドミノ光反応を発見した当初から、最終生成物の二重フッ素転位体がシリカゲル上で壊れることが分かっていた。したがって、シリカゲルを充填剤に用いたカラムクロマトグラフィーでは精製を行うことはできず、ポリスチレン架橋ゲルを充填剤に用いたりサイクル分取GPCで精製を行う必要があった。二重フッ素転位体がシリカゲル上でなぜ壊れるのか、どのような化合物に変換されるのか明らかにする。

3. 研究の方法

F₄-[7]ヘリセンのフッ素原子1個を水素原子に置き換えたF₃-[7]ヘリセンは、置換位置によって4種類存在する。これら全ての異性体をスチルベン誘導体の酸化的光環化で合成する(図2)。F₃-[7]ヘリセンのドミノ光反応性の有無に基づいて、さらにフッ素置換数を減らした[7]ヘリセンを設計し、ドミノ光反応を起こすために必要な最小のフッ素置換数を決定する。

フッ素置換数・位置が異なる種々の二重フッ素転位体をシリカゲルで処理する。生成物のX線構造に基づいて、シリカゲル上での反応機構を推定する。

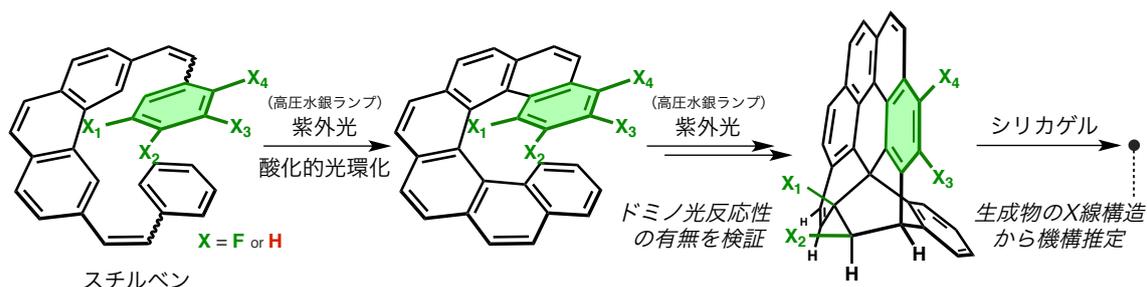


図2. スチルベン誘導体の酸化的光環化によるフッ素置換[7]ヘリセンの合成.

4. 研究成果

(1) F₃-[7]ヘリセンのドミノ光反応

Diels-Alder 反応におけるジエノフィル部位にフッ素が 2 個ある場合は、ドミノ光反応が起きた (図 3)。しかし、F₄-[7]ヘリセンと比べて、反応の進行は遅くなった。一方、ジエノフィル部位にフッ素が 1 個しかない場合は、ドミノ光反応が全く起きなかった。したがって、ジエノフィル部位にフッ素が 2 個あることが、フッ素置換[7]ヘリセンがドミノ光反応を起こすための必要条件であった。

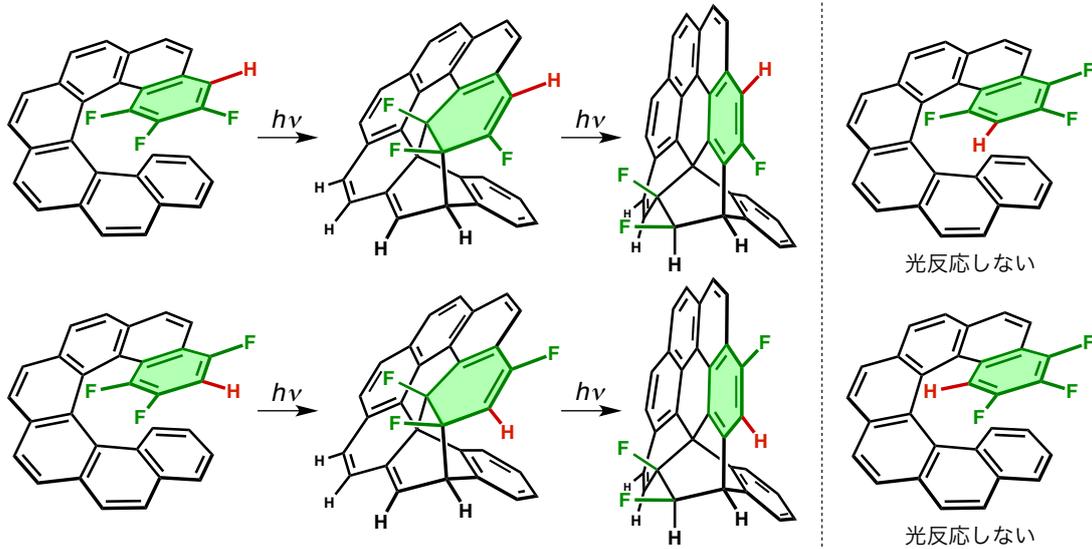


図 3. F₃-[7]ヘリセンのドミノ光反応.

(2) F₂-[7]ヘリセンのドミノ光反応

ジエノフィル部位にのみフッ素が 2 個ある F₂-[7]ヘリセンについても、ドミノ光反応性を調べた (図 4)。F₃-[7]ヘリセンよりも反応性は低下したが、F₂-[7]ヘリセンでもドミノ光反応が進行した。したがって、フッ素置換[7]ヘリセンがドミノ光反応を起こすためには、ジエノフィル部位にフッ素が 2 個あれば十分であることを証明した。

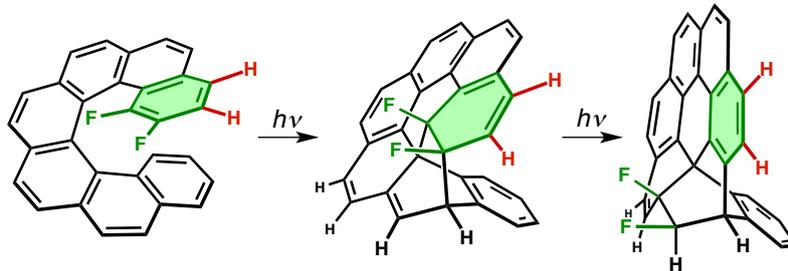


図 4. F₂-[7]ヘリセンのドミノ光反応.

F₂-[7]ヘリセンの構造は、X 線結晶構造解析で確認した。フッ素が 4 個ある F₄-[7]ヘリセンでは、末端のベンゼン環どうしでアレーン-パーフルオロアレーン (Ar^H-Ar^F) 相互作用が強く働いていたが、フッ素が 2 個に減少した F₂-[7]ヘリセンでは、Ar^H-Ar^F 相互作用が弱くなっていた。これに伴い、Diels-Alder 反応に関与する反応点間の距離も長くなっていた (図 5)。

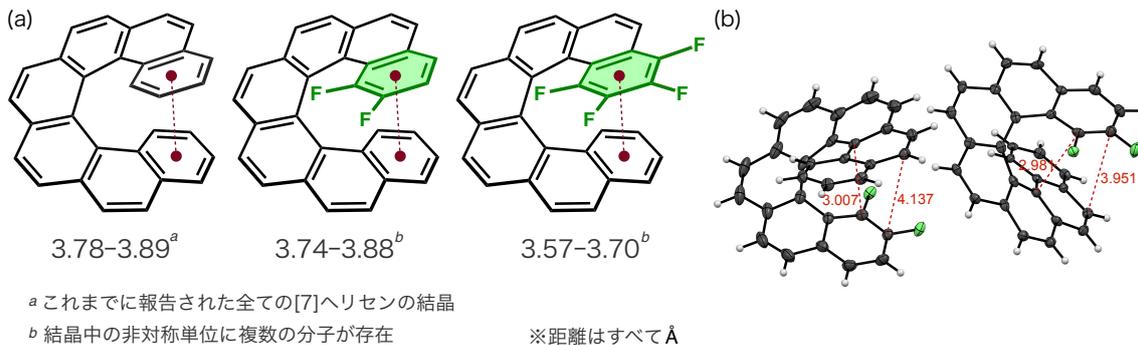


図 5. (a) 末端で積層するベンゼン環どうしの重心間距離. (b) F₂-[7]ヘリセンの結晶構造.

(3) シリカゲル上での二重フッ素転位体の骨格変換

二重フッ素転位体 **1a** をシリカゲルで処理すると、フッ素が 2 個脱離して、新たにカルボニル基が導入された化合物 **3a** を収率 86% で得た (図 6)。**1a** のアリル位の C-F 結合は、超共役効果で他の C-F 結合と比べて長くなり、弱くなる。したがって、以下の機構で骨格変換が起きたと考えた。

- ① シリカゲル上で Si···F 相互作用と Si-OH···F 相互作用が協同的に働き、アリル位の C-F 結合を活性化する。
- ② Wagner-Meerwein 転位が起こり、ベンゾピレニウムカチオン **2a** が発生する。
- ③ カチオン中心に対してパラ位の炭素原子が、シリカゲル表面に吸着した水によって、芳香族求核置換反応を受ける。フッ素原子の電子求引的な誘起効果により、フッ素原子が直接結合した炭素が選択的に攻撃される。
- ④ HF が脱離し、カルボニル基が導入される。

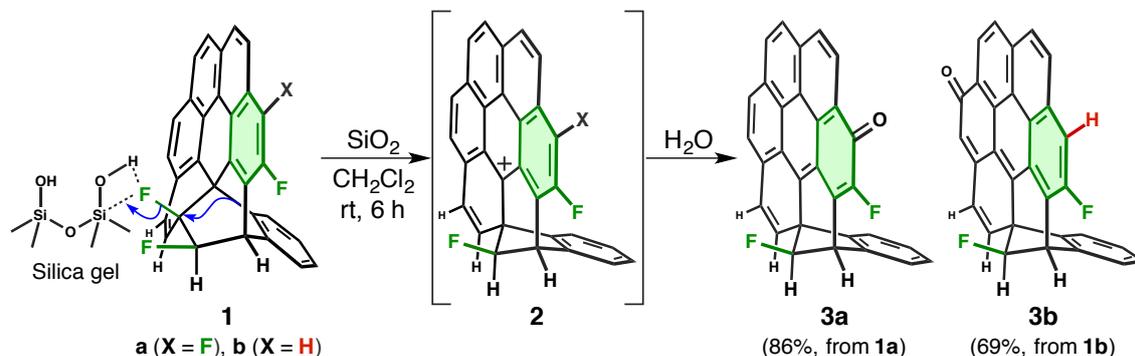


図 6. シリカゲル上での二重フッ素転位体 **1** の骨格変換。

二重フッ素転位体 **1b** をシリカゲルで処理すると、カルボニル基が異なる位置に導入された化合物 **3b** を収率 69% で得た。**1b** から **3a** は得られなかった。ベンゾピレニウムカチオン **2b** のカチオン中心に対してパラ位は 2 箇所あり、どちらの炭素原子にもフッ素原子は直接結合していない。したがって、隣接するフッ素原子が、芳香族求核置換反応の位置選択性に影響を与えた。

(4) HFIP 中での二重フッ素転位体の骨格変換

シリカゲル以外でも同様の骨格変換を起こせないか探索した。**1a** をヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) で処理すると、**3a** に加えて、HFIP が挿入された化合物 **4** も得た (図 7a)。**4** の X 線構造より、HFIP 部位の水素原子とベンゼン環上のフッ素原子が、分子内で水素結合を形成していた (図 7b)。HFIP は求核性が非常に低いアルコールであり、通常求核剤として働かないが、求電子性が非常に高いカチオンが存在している時のみ、求核剤として働くことが知られている。したがって、反応系中で求電子性が非常に高いベンゾピレニウムカチオン **2a** が発生していることを間接的に証明できた。

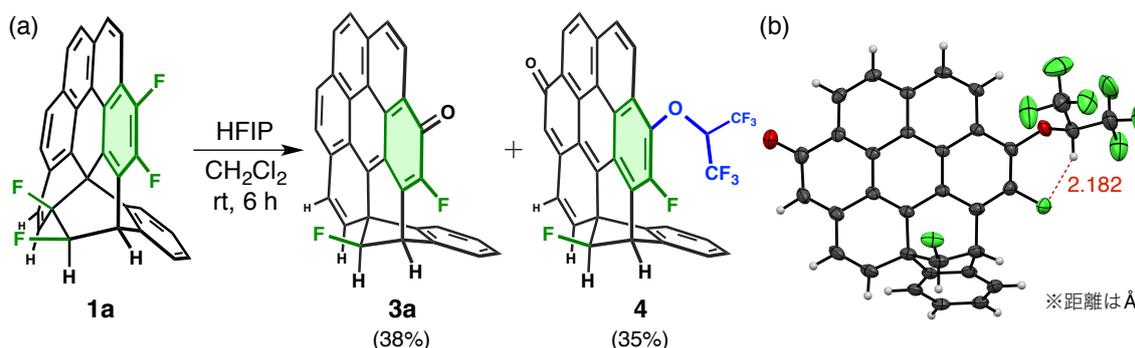


図 7. (a) HFIP 中での二重フッ素転位体 **1a** の骨格変換。 (b) HFIP 挿入体 **4** の結晶構造。

<総括>

F₄-[7]ヘリセンに含まれる 4 個のフッ素原子は同一のベンゼン環に置換しているが、ドミノ反応における個々の役割・ふるまいが異なる。光照射でフッ素原子が 2 個転位し、さらにシリカゲル上でフッ素原子が 2 個脱離する。フッ素置換[7]ヘリセンが示すユニークなドミノ反応の全貌が、本研究によって解明された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chikako Matsuda, Ryo Igarashi, Hiroshi Katagiri, Takashi Murase	4. 巻 28
2. 論文標題 Skeletal Transformation Triggered by C-F Bond Activation after Photochemical Rearrangement of Fluorinated [7]Helicenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202200132
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202200132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chikako Matsuda, Yuto Suzuki, Hiroshi Katagiri, Takashi Murase	4. 巻 16
2. 論文標題 Synthesis of Terminally Fluorinated [7]Helicenes and Their Application to Photochemical Domino Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 538-547
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.202001295	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Risa Suzuki, Yuto Uziie, Wataru Fujiwara, Hiroshi Katagiri, Takashi Murase	4. 巻 15
2. 論文標題 Columnar Stacking of Partially Fluorinated [4]Helicenes: C-H _F Interactions Change the Stacking Orientation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1330-1338
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.202000037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 村瀬 隆史
2. 発表標題 フッ素置換ヘリセンの特異な骨格変換と積層構造
3. 学会等名 群馬大学F-マテリアルプロジェクト第2回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Murase
2. 発表標題 Domino Transformation of Fluorinated [7]Helicenes Involving Fluorine Rearrangement and Elimination
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村瀬 隆史, 松田 千可子, 五十嵐 遼
2. 発表標題 フッ素置換[7]ヘリセンのドミノ光反応後に進行する骨格変換
3. 学会等名 第45回フッ素化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山形大学理学部 村瀬研究室ホームページ https://murase-lab.org
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------