

令和 6 年 4 月 30 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14624

研究課題名（和文）汎用的フルベン - ベンゼン転位の実現

研究課題名（英文）Research Toward Fulvene-Benzene Rearrangement

研究代表者

菅 拓也 (Suga, Takuya)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：60777928

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：主に一電子酸化反応を利用して、フルベンを熱力学的に安定な異性体であるベンゼンに異性化させる研究を行った。その過程で、光・酸素と増感剤存在下でフルベンが速やかに反応し、環開裂を伴い3,3-ジアルキル-4,5,6,7-デヒドロオキセパノンという高い酸化数を持つ7員環化合物を与えることがわかった。これを環縮小させることによってベンゼンに誘導することを試みたが、良い結果は得られなかった。一方、アルコールのC-O結合を切断して炭素ラジカルを発生させ、これをスチレン誘導体と反応させて1:1成績体を得る反応や、エーテルのC-O結合をも切断する技術を新規に開発することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当初の目論見は残念ながら失敗に終わったが、フルベンの一電子酸化による異性化は現状では難しいという知見が得られた。原因の一つは、酸化条件下でのフルベンのポリマー化である。酸化剤や酸を加えるとポリマーが生成する様子がしばしば観察された。一方、アルコールから炭素ラジカルを発生させる試みについては、ヒドロキシ基を直接自在に利用する新規方法論を確立するとともに、エーテル結合への展開も示せた。

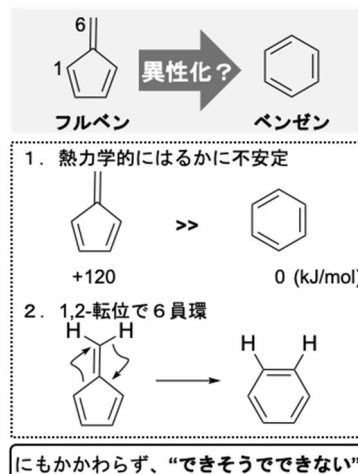
研究成果の概要（英文）：We attempted to isomerize fulvenes to more thermodynamically stable benzene derivatives, particularly through single-electron oxidation. On exposure to light, oxygen and some sensitizers, several fulvenes were found to form 3,3-dialkyl-4,5,6,7-dehydrooxepanone derivatives (7-membered ring) by skeletal editing. Further attempts were made to isomerize this to 6-membered ring. However, all efforts fell into a failure. Apart from this, we discovered a new method to directly activate hydroxy C-OH bonds to generate the corresponding carbon radicals. This method was applied to a radical coupling reaction with styrenes. Furthermore, this method was also able to activate a certain class of ether C-O bonds.

研究分野：有機化学

キーワード：フルベン ベンゼン ラジカル アルコール

1. 研究開始当初の背景

ペンタフルベン(以下フルベン)は分子式 C_6H_6 で表されるベンゼンの構造異性体であり、シクロペンタジエンからメチレン鎖が飛び出した構造を有する化学種である。フルベンの熱力学的・構造的性質に注目すると、フルベンは非芳香族であり、芳香族のベンゼンに比べると 120 kJ/mol 程度も熱力学的に不安定である。フルベンの C1 炭素が 1,2-転位するとベンゼンと同じ六員環構造になる。これらの性質から予想するに、フルベンは容易に対応するベンゼンに異性化しそうな思われる。ところが、実際にフルベンをベンゼンに異性化させることは極めて難しく、“できそうでできない”奇妙な反応である。

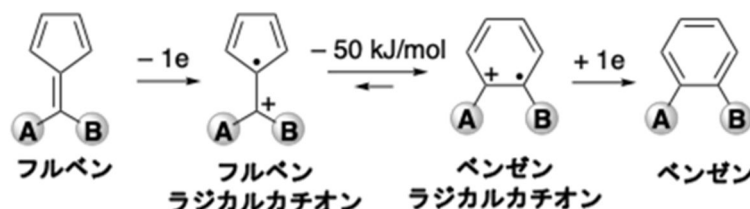


2. 研究の目的

本研究の目的は、このフルベン ベンゼン異性化反応を実現し、その潜在的な合成化学的有用性について模索することである。

3. 研究の方法

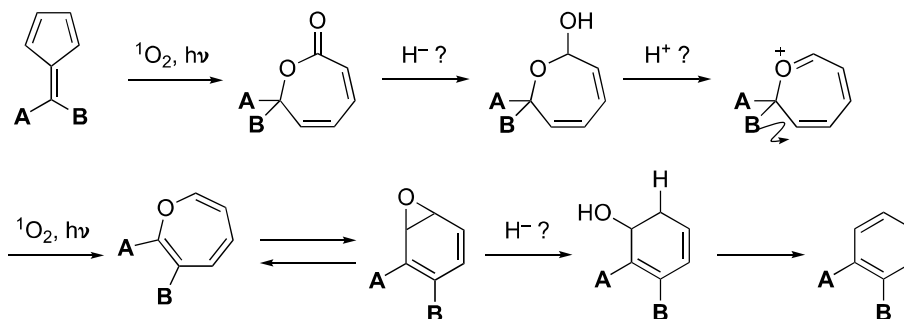
本研究の鍵は、フルベンラジカルカチオンの挙動である。いくつかの先行研究を統合すると、フルベンのラジカルカチオンはベンゼンのラジカルカチオンに異性化する可能性が示唆される。そこで、フォトドックス触媒や酸化剤によりフルベンを一電子酸化することによって、その異性化を惹起できるのではないかと予想した。



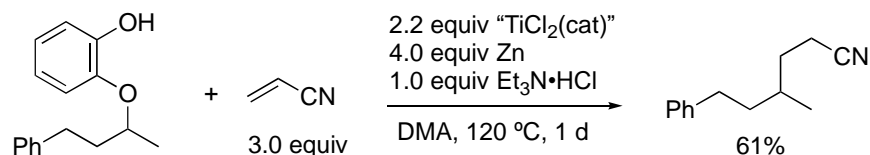
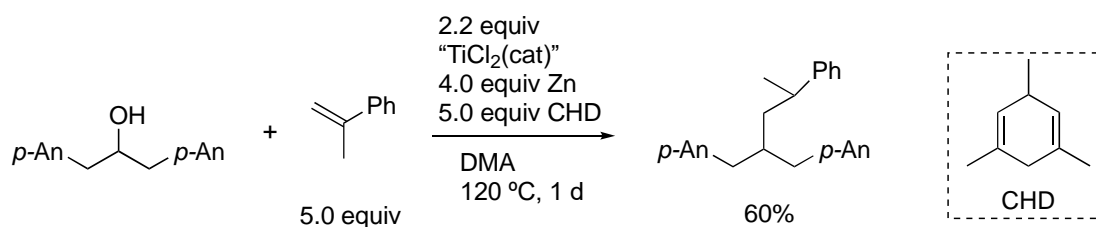
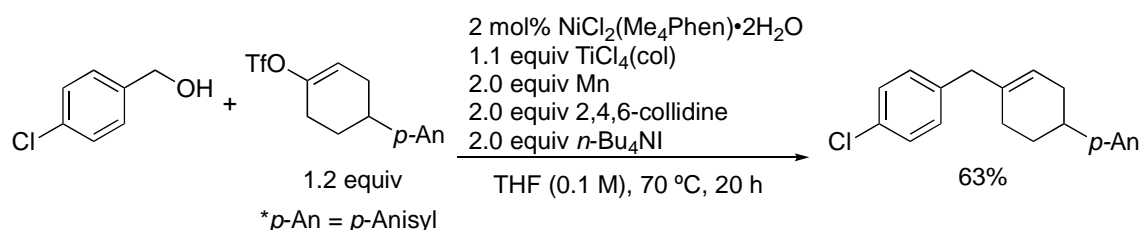
4. 研究成果

種々の条件を検討したが、最終的にベンゼン誘導体を得ることはできなかった。問題となったのは、フルベンが酸化条件や酸の存在下で容易に複雑化(ポリマー化)してしまうことである。研究の過程で、フルベンが一重項酸素酸化によりデヒドロオキセパノンという7員環化合物に変換されることが判明した。フルベンの5員環構造が破壊されていることから、この化合物を誘導化すればベンゼンに変換できるのではないかと考え、種々の検討を行った。例えば、カルボニル基がヒドリドで半還元されたのち、ヘミアセタールからの酸素原子の脱離が起きれば、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -不飽和オキソカルベニウムイオンが生じると期待される。環外のアルキル基が 1,2-転位すれば、オキセピンが生じる。このオキセピンは 5-オキシ-1,3-シクロヘキサジエンと平衡にあるため、これがさらにヒドリド還元されれば最終的にベンゼンが得られるはずである。しかし、ここでも様々な試みを行ったが、目的の反応は進行しなかった。

残念ながら、当初の目標を達成して論文化するには至らなかった。ただし、今後も、新しい発想が生まれた際には継続して取り組んでいく。



一方、ラジカルの化学に関連して別途進めていたプロジェクトがいくつか成功し、良好な成果を挙げることができた。以下の図に示す反応は、低原子価チタンを利用してアルコールのC-O結合を切断し、炭素ラジカルに変換する試みである。1つ目の反応では、生じた炭素ラジカルをクロスカップリング反応に利用することに成功した。2つ目の反応では、炭素ラジカルをスチレンとのカップリング反応に利用した。ヒドリド源であるCHDの添加が鍵であり、添加しない場合は反応系が複雑化してしまう。3つ目の反応は、より挑戦的なエーテルのC-O結合すらも切断しようという試みである。ヒドロキシ基を配向基として利用してチタンをエーテル部位に近づけることにより、目的の反応が初めて実現した。これらはそれぞれ、査読付き国際誌にて発表済みである。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suga Takuya, Takada Ryusei, Sakamoto Masaya, Ukaji Yutaka	4. 巻 26
2. 論文標題 Directing-Group-Assisted Non-Strained Ether C-O Bond Homolysis Mediated by Low-Valent Titanium	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2315 ~ 2320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.4c00590	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 Suga Takuya, Miki Chinatsu, Ukaji Yutaka	4. 巻 1
2. 論文標題 From Neutral to Neutral Reductive Radical Coupling of Non Activated Alcohols and Styrenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemistryEurope	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ceur.202300033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Suga Takuya, Kondo Miki, Takahashi Yuuki, Ukaji Yutaka	4. 巻 97
2. 論文標題 Nickel-catalyzed cross-coupling between benzyl alcohols and alkenyl triflates assisted by titanium-mediated radical C-O bond cleavage	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/uoad003	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 菅拓也、宇梶裕	4. 巻 82
2. 論文標題 アルコール・エーテルC-O結合ホモリシスに基づく分子変換	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 菅拓也
2. 発表標題 低原子価チタンを用いたアルコールのC-O結合ホモリシス
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 江川巽翔, 三木稚夏, 菅拓也, 宇梶裕
2. 発表標題 低原子価チタン錯体を用いた脂肪族アルコールを炭素ラジカル源とするアリルピバレート置換反応
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 近藤美希, 高橋勇氣, 菅拓也, 宇梶裕
2. 発表標題 低原子価チタン錯体によるアルコールのC-OH結合ホモリシスを利用したアルケニルトリフラートとのクロスカップリング反応
3. 学会等名 2023年度北陸地区講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takuya Suga, Yuuki Takahashi, Chinatsu Miki, Yutaka Ukaji
2. 発表標題 Low-Valent Titanium-Mediated Alcohol C-O Bond Homolysis
3. 学会等名 10th Pacific Symposium on Radical Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 近藤美希, 高橋勇気, 菅拓也, 宇梶裕
2. 発表標題 低原子価チタン錯体によるアルコールのC-OH結合ホモリシスを利用したアルケニルトリフラートとのクロスカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅拓也, 高田琉星, 高橋勇気, 三木稚夏, 宇梶裕
2. 発表標題 低原子価チタンを用いたアルコール・エーテルのC-O結合ホモリシス
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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