

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350046

研究課題名(和文)キラルな環状電子共役系の創製を指向した付加環化反応の新展開

研究課題名(英文)Synthesis of Chiral and Cyclic  $\pi$ -Conjugated System Using Cycloaddition

研究代表者

柴田 高範 (Shibata, Takanori)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80265735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円、(間接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：オルトフェニレンにより架橋されたトリインの反応の分子間・分子内の連続反応により二量体としてo,o,o,o-テトラフェニレン骨格が構築された。さらにキラルロジウム触媒を用いることにより高収率かつ高エナンチオ選択的な反応を実現した。そこで、分子間・分子内の連続的[2+2+2]付加環化反応を戦略として、種々のフェニレン架橋型トリインの反応を検討した。その結果、メタフェニレン架橋トリインからは、これまで合成例がないcis体のo,m,o,m-テトラフェニレン化合物、C3対称を有するプロペラ型不斉を有する化合物、パラフェニレン架橋トリインからは、三量化、四量化により大環状ポリフェニレンが得られた。

研究成果の概要(英文)：We achieved an easy-to-use protocol for the synthesis of substituted o,o,o,o-tetra phenylenes: two triynes with phenylene-bridged 1,5-diyne moiety was homo-coupled by consecutive inter- and intramolecular [2+2+2] cycloadditions, and tetraphenylenes were obtained with good to excellent enantiomeric excess. We further examined meta-phenylene tethered triynes and achieved the first construction of o,m,o,m-tetraphenylenes in cis-form. In addition to the tetraphenylenes as dimers, o,m,o,m,o,m-hexaphenylenes were also obtained as trimers. In the reaction of para-phenylene tethered triynes, o,p,o,p,o,p-hexaphenylenes were major products along with the formation of o,p,o,p,o,p,o,p-octaphenylenes as tetramers.

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：共役系 不斉 環状化合物 触媒 機能性物質

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  電子共役系化合物は、ポリアセチレンやペンタセンに代表されるように、電気的、光学的、あるいは半導体特性など、従来無機化合物により達成されてきた機能が、見いだされ、機能性有機化合物としてさらなる発展が期待されている。 $\pi$  電子共役系化合物は、一分子としてではなく、集合体として機能を発揮するケースが多いが、望みの機能を実現するには、機能を担う  $\pi$  電子共役系分子の精密な設計、合成、最適化が必要である。

合成例が多数ある「キラル  $\pi$  電子共役系化合物」の代表例としては、軸不斉をもつピナフチル骨格を基盤とする化合物群が挙げられる。しかしながら、ピナフチル骨格においては、ピアリール間の単結合にある程度の柔軟性があるため、熱安定性が低く、さらには不斉を集積してもキラル性(chiral property)があまり増幅されない。一方、四つのベンゼン環がオルト位で環化し、ベンゼン環が「鞍型」に配置するテトラフェニレンは、キラルな  $\pi$  電子共役系分子として有望である。無置換体は  $D_{2d}$  対称性であり不斉(キラリティ)を持たないが、置換基を導入することによりキラル分子となり、しかも極めて安定である。さらにはキラル要素が分子全体に広がっていることから、不斉の集積による高いキラル性を期待できる。

## 2. 研究の目的

$\pi$  電子共役系は、有機化合物に多彩な電気的、光学的機能を創出する重要な構造である。本研究では、「 $\pi$  電子共役系」に「環状構造」「不斉要素」を付加した「環状キラル  $\pi$  電子共役系化合物」に注目する。報告者が開発した不斉付加環化反応を利用した光学活性テトラフェニレン骨格の構築法を足がかりとして、種々の環状ポリフェニレン類の合成とその物性評価を目的とする。従来その構造に興味を持たれながら、簡便かつ汎用な合成手法がなかったため、研究が立ち後れていた環状  $\pi$  共役系化合物群を総括的に合成し、その物性データの集積により新機能を有する環状  $\pi$  共役系分子を創製することが最終目標である。

## 3. 研究の方法

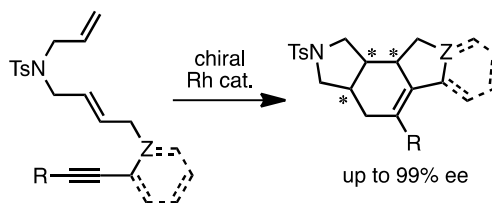
オルトフェニレン架橋トリインを基質として、分子間、分子内連続的付加環化反応により、トリインの二量体である光学活性置換テトラフェニレンの合成を行い、種々の置換基が  $\pi$  電子共役系に及ぼす電子的、ならびに光学的効果を総括的に検討する。さらに、テトラフェニレンを母骨格として、 $\pi$  電子共役

系の延長を目指し、ベンゼン環に代え、ナフタレンやアントラセンなどの縮環芳香族骨格の導入、あるいはテトラフェニレンの二量体、さらに多量体の合成、物性評価を行う。一方、基質としてメタ、あるいはパラフェニレン架橋トリインを合成し、それらの三量化による環状ヘキサフェニレンの合成法を確立する。そして、グラフェンの構成成分であるトリベンゾコロネンへの誘導、その電子的、ならびに光学的特性を測定する。

## 4. 研究成果

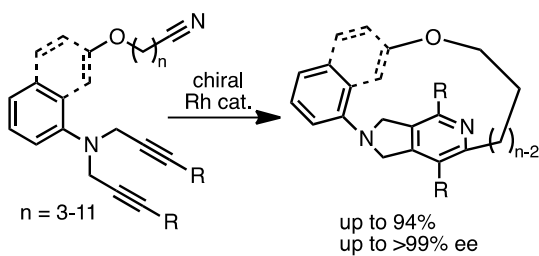
1) 「[2+2+2]付加環化反応を利用した三連続中心不斉を有する多環状化合物のワンポット合成」

直鎖上に3つの反応部位が並んだ基質を用いる分子内反応では、1反応で鎖状分子から三環性のキラル分子が得られる。本研究では、2つのアルケン部分と1つのアルキン部分を有するジエンインを基質として用いる反応を検討した。その結果、カチオン性ロジウム錯体とBINAP系のキラルジホスフィン配位子から調製される触媒を用いることで、高立体選択的に3つの不斉炭素原子が連続した三、あるいは四環性化合物が得られた。本反応は、アルケンの代わりにジエンを導入しても進行し、7-6-5員環が縮環した三環性化合物が極めて高い不斉収率で得られた。



2) 「分岐型ジエンニトリルの分子内[2+2+2]付加環化反応による三脚型面不斉ピリジノファンの不斉合成」

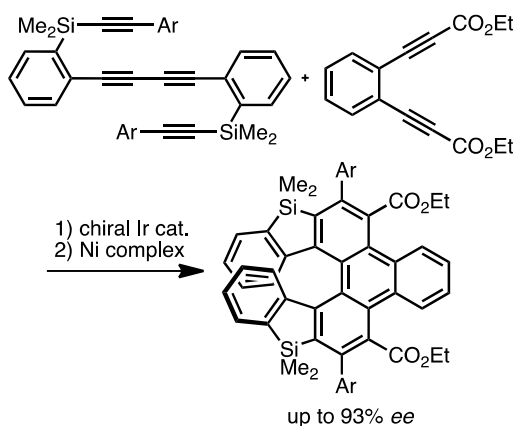
ピリジン環上の2つ以上の置換基が環状に連結した構造を有する化合物をピリジノファンという。ピリジノファンはホスト-ゲスト化学における重要な化合物であり、さらに架橋鎖が短い場合には面不斉を有することから、不斉配位子としての利用も報告されている。本研究では、分岐型ジエンニトリルの分子内ヘテロ[2+2+2]付加環化反応を行うことにより、三脚型ピリジノファンを不斉合成した。カチオン性のロジウム錯体と不斉配位子として(R)-Cy-BINAPから調製される不斉触媒を用いることにより、面不斉を有する三脚型ピリジノファンを高収率かつ高エナンチオ選択的に合成することに成功した。



### 3) 「[2+2+2]付加環化反応による光学活性シラヘリセンの不斉合成」

シロール（シラシクロペンタジエン）は、ケイ素を含んだπ電子共役系を有する五員環化合物であり、環内のσ<sup>\*</sup>-π<sup>\*</sup>共役に由来する高い電子受容性による特異な電子構造を有することから、有機EL素子の電子輸送性材料として期待される。

本研究では、らせん不斉を有するヘリセン骨格にシロール部位を導入したシラヘリセンを不斉合成した。すなわち、キラルイリジウム触媒を用いたケイ素架橋トリインとジインの分子間[2+2+2]付加環化、引き続きニッケル錯体を用いた分子内[2+2+2]付加環化反応によりシロール部位を2つ導入したシラヘリセン化合物を高不斉収率で得た。



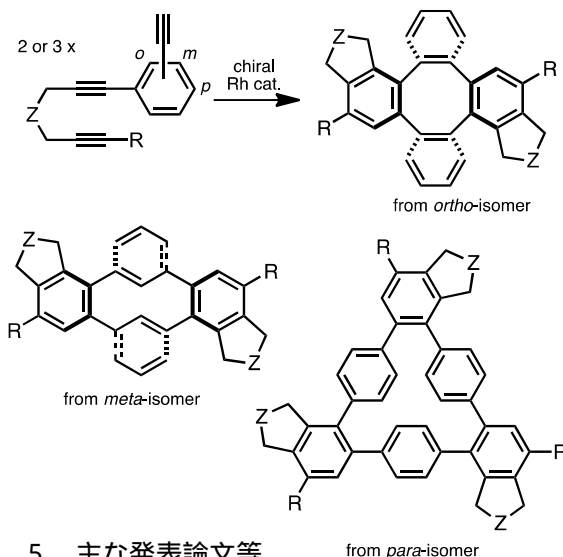
### 4) 「フェニレン架橋トリインの連続的[2+2+2]付加環化反応による環状ポリアリレン類のワンポット合成」

報告者は既に、キラルロジウム触媒存在下、ベンゼン環のオルト位にアルキンとジイン部分を有するトリインを用いて分子間、続く分子内の連続的[2+2+2]付加環化反応により、トリインの二量体として4つのベンゼン環が全てオルト位で環化した*o,o,o,o*-テトラフェニレン骨格を高エナンチオ選択的に構築することに成功している。そこでこの手法を応用して、新たな環状ポリフェニレン骨格の構築を試みた。

まずはじめに、ベンゼン環のメタ位にアルキンとジイン部分を有するトリインを反応させた結果、ベンゼン環がオルト位、メタ位の交互で連結した二量体である *o,m,o,m*-テ

ラフェニレンに加え、三量体である *o,m,o,m,o,m*-ヘキサフェニレンが得られた。

次に、ベンゼン環のパラ位にアルキンとジイン部分を有するトリインを反応させると、二量体は全く得られず、ベンゼン環がオルト位、パラ位の交互で連結した三量体である *o,p,o,p,o,p*-ヘキサフェニレン、さらには四量体である *o,p,o,p,o,p,o,p*-オクタフェニレンを得ることができた。



### 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14件)

- 1) Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Phosphines with 1,*N*-Dioxo[*n*]paracyclophane Scaffold and Their Application as Chiral Ligands, Kanda, K.; Oshima, S.; Shizuno, T.; Hamanaka, R.; Fukai, M.; Shibata, T. *Heterocycles* **2014**, *88*, 1355-1370. (査読有)
- 2) Ir(I)-Catalyzed Synthesis of *N*-Substituted Pyridones from 2-Alkoxy-pyridines via CO Bond Cleavage, Pan, S; Ryu, N; Shibata, T. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1902-1905. (査読有)
- 3) Facile Synthesis of Cyclic Polyphenylenes by Consecutive Inter- and Intramolecular Cycloadditions of Ortho, Meta, and Para-Phenylene-Tethered Triynes, Shibata, T.; Fujimoto, M; Hirashima, H; Chiba, T; Endo, K. *Synthesis* **2012**, *44*, 3269-3284. (Feature Article). (査読有)
- 4) Reversal enantioselectivity induced by achiral alcohols in asymmetric autocatalysis in the presence of a chiral diol as a chiral initiator, Shibata, T.; Tarumi, H; Kawasaki, T; Soai, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 1023-1027.

- (査読有)
- 5) Ir(I)-Catalyzed Intermolecular Regio- and Enantioselective Hydroamination of Alkenes with Heteroaromatic Amines, Pan, S.; Endo, K.; **Shibata, T.** *Org. Lett.* **2012**, *14*, 780–783. (査読有)
  - 6) Highly enantioselective synthesis of silahelicenes using Ir-catalyzed [2+2+2] cycloaddition, **Shibata, T.**; Uchiyama, T.; Yoshinami, Y.; Takayasu, S.; Tsuchikama, K.; Endo, K. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1311-1313. (査読有)
  - 7) Asymmetric *ortho*-lithiation of 1,*n*-dioxan[*n*]paracyclophane derivatives for the generation of planar chirality, Kanda, K.; Hamanaka, R.; Endo, K.; **Shibata, T.** *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1407-1416. (査読有)
  - 8) Enantioselective synthesis of tripodal cyclophanes and pyridinophanes by intramolecular [2+2+2] cycloaddition, **Shibata, T.**; Miyoshi, M.; Uchiyama, T.; Endo, K.; Miura, N.; Monde, K. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2679-2686. (査読有)
  - 9) Ru-catalyzed  $\beta$ -selective and enantioselective addition of amines to styrenes initiated by direct arene-exchange, Otsuka, M.; Yokoyama, H.; Endo, K.; **Shibata, T.** *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3815-3818. (査読有)
  - 10) Enantioselective construction of new chiral cyclic scaffolds using [2 + 2 + 2] cycloaddition, **Shibata, T.**; Uchiyama, T.; Hirashima, H.; Endo, K. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 597-605. (査読有)
  - 11) Facile Catalytic S<sub>N</sub>Ar Reaction of Nonactivated Fluoroarenes with Amines Using  $\eta^6$ -Benzene Ru(II) Complex, Otsuka, M.; Yokoyama, H.; Endo, K.; **Shibata, T.** *Synlett* **2010**, 2601-2606. (査読有)
  - 12) Enantioselective Intramolecular [2+2+2] Cycloaddition of Diynes for the Construction of Adjacent Three Chiral Centers” **Shibata, T.**; Otomo, M.; Endo, K. *Synlett* **2010**, 1235-1238. (査読有)
  - 13) Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral 1,*n*-Dioxan[*n*]paracyclophanes via Catalytic Asymmetric *Ortho*-Lithiation, Kanda, K.; Endo, K.; **Shibata, T.** *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1980-1983. (査読有)
  - 14) Sequential Catalytic Reactions for the Synthesis of Benzofulvenes Using an Iridium Complex with Dual Function, Tsuchikama, K.; Kasagawa, M.; Endo, K.; **Shibata, T.** *Synlett* **2010**, 97-100. (査読有)
- [学会発表](計 29 件)  
国際学会での招待講演、口頭発表
- 1) Enantioselective Synthesis of Paracyclophanes and Their Application as Chiral Ligands, **Shibata, T.**; Kanda, K.; Oshima, S., International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013, 北京(中国)2013年12月4日。(招待講演)
  - 2) Enantioselective Synthesis of Paracyclophanes and Their Application, **Shibata, T.**; Kanda, K.; Oshima, S., IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 上海(中国)2013年10月19日。(招待講演)
  - 3) Consecutive Inter- and Intramolecular [2+2+2] Cycloadditions of Triynes for the Synthesis of Macrocyclic Heteroarylene, **柴田 高範**, 藤本 雅子, 大谷 卓, 14th European Symposium on Organic Reactivity, プラハ(チェコ)2013年9月2日。
  - 4) Synthesis of Macrocyclic Heteroarylenes by Consecutive Inter- and Intramolecular Cycloadditions, **柴田 高範**, 藤本 雅子, 大谷 卓, Asian Chemical Congress, シンガポール(シンガポール)2013年8月19日。
  - 5) New Approach to the Enantioselective Synthesis of Paracyclophanes, **Shibata, T.**, Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC), Siem Reap (Cambodia), 2012年10月19日。(招待講演)
  - 6) Enantioselective Synthesis of Cyclic Polyarylenes by Consecutive Cycloadditions, **Shibata, T.**, IUPAC 8<sup>th</sup> International Conference on Novel Materials and their Synthesis, IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 西安(中国)2012年10月15日。(招待講演)
  - 7) Synthesis of cyclic polyphenylenes using consecutive [2+2+2] cycloadditions, **Shibata,**

T., 14th Asian Chemical Congress (バンコク、タイ) 2011年9月6日。(招待講演)

- 8) New Strategy for the Construction of Cyclic Polyphenylenes by Consecutive [2+2+2] Cycloaddition, Shibata, T.; Fujimoto, M.; Hirashima, H.; Chiba, T.; Endo, K., 4th International Symposium on Advances in Synthetic and Medicinal Chemistry (サンクトペテルブルグ、ロシア) 2011年8月24日。
- 9) Construction of New Chiral Cyclic Skeletons Based on the Enantioselective [2+2+2] Cycloaddition, Shibata, T. 7<sup>th</sup> Symposium on Chemical Approaches to Chirality (東京理科大学、東京), 2010年9月29日。(招待講演)
- 10) Enantioselective Construction of New Chiral Cyclic Scaffolds Using [2+2+2] Cycloaddition, Shibata, T. 18th International Conference on Organic Synthesis (ICOS18) (ベルゲン、ノルウェー), 2010年8月2日。
- 11) Enantioselective Synthesis of Axially Chiral Polyaryls using Ir-catalyzed [2+2+2] Cycloaddition, Shibata, T. 1st Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis-2010 (北京、中国) 2010年5月21日(招待講演)

国内学会での招待講演

- 12) Synthesis of Cyclic Polyarylenes by Consecutive Cycloadditions, Shibata, T. The 4th Symposium on Chiral Science & Technology、東京、2013年3月1日。
- 13) 触媒的不斉付加環化反応の新展開、柴田高範、ファインケミカルズ合成触媒のフロンティア (東京農工大学、東京), 2010年6月5日。  
国内学会での口頭発表
- 14) パラシクロファン骨格を有する面不斉リン配位子のエナンチオ選択的合成と不斉カップリングへの応用、大嶋 祥也、静野 翼、深井 実紅、神田 和正、柴田高範、日本化学会第94春季年会、名古屋大学(愛知) 2014年3月29日。
- 15) ロジウム触媒による[2+2+2]付加環化反応を利用したジベンゾチオフエンジオキソ誘導体の効率合成、峨家 愛実、田原優樹、柴田高範、日本化学会第94春季年会、名古屋大学(愛知) 2014年3月28

日。

- 16) 不斉オルトリチオ化を利用した[n]パラシクロファン骨格を有する新規面不斉リン配位子の合成とパラジウム触媒を用いた不斉カップリングへの応用、大嶋 祥也、濱中 理紗、神田 和正、柴田高範、日本化学会第93春季年会、立命館大学(滋賀) 2013年3月23日。
- 17) 不斉菌頭カップリング反応による面不斉を有するパラシクロファンの高エナンチオ選択的合成、濱中 理紗、神田 和正、柴田高範、日本化学会第93春季年会、立命館大学(滋賀) 2013年3月23日。
- 18) 連続的[2+2+2]付加環化反応を利用したチオフエンを含む環状ヘテロアリレン骨格の構築、藤本 雅子、大谷 卓、柴田高範、日本化学会第93春季年会、立命館大学(滋賀) 2013年3月23日。
- 19) 面不斉パラシクロファンの高エナンチオ選択的合成法の開発、神田 和正、濱中理紗、小池 珠美、遠藤 恆平、柴田高範、日本化学会第92春季年会、慶應大学(神奈川) 2012年3月28日。
- 20) 不斉オルトリチオ化を利用した[n]パラシクロファン骨格を有する新規不斉リン配位子の合成と応用、濱中 理紗、神田和正、遠藤 恆平、柴田高範、日本化学会第92春季年会、慶應大学(神奈川) 2012年3月28日。
- 21) 連続的[2+2+2]付加環化反応を利用したヘテロ芳香環を含む環状ポリアリレン骨格の構築、藤本 雅子、遠藤 恆平、柴田高範、日本化学会第92春季年会、慶應大学(神奈川) 2012年3月26日。
- 22) アレーンルテニウム錯体を用いた触媒反応開発、大塚 麻依子、横山 裕也、遠藤 恆平、柴田高範、日本化学会第92春季年会、慶應大学(神奈川) 2012年3月25日。
- 23) η<sup>6</sup>アレーンルテニウム錯体を經由するα-置換スチレンへの触媒的不斉求核付加反応、横山 裕也、大塚 麻依子、遠藤 恆平、柴田高範、日本化学会第92春季年会、慶應大学(神奈川) 2012年3月25日。
- 24) エナンチオ選択的オルトリチオ化を利用した新規な面不斉パラシクロファン骨格の創製、神田 和正、遠藤 恆平、柴田高範、日本化学会第91春季年会、神奈川大

学（神奈川）2011年3月29日。

- 25) 分子間、分子内[2+2+2]付加環化反応を利用したシロール環を含むヘリセンのエナンチオ選択的合成、内山 理文、吉浪 雄亮、土釜 恭直、遠藤 恆平、柴田 高範、日本化学会第91春季年会、神奈川大学（神奈川）2011年3月29日。
- 26)  $\eta^6$ -ベンゼンルテニウム錯体を用いた不活性フルオロアレーンと環状アミンの効率的な触媒的芳香族求核置換反応、横山 裕也、大塚 麻依子、遠藤 恆平、柴田 高範、日本化学会第91春季年会、神奈川大学（神奈川）2011年3月29日。
- 27) 連続的[2+2+2]付加環化反応を利用したヘキサフェニレン骨格の構築、藤本 雅子、平島 裕之、千羽 達也、遠藤 恆平、柴田 高範、日本化学会第91春季年会、神奈川大学（神奈川）2011年3月29日。
- 28) 分子内[2+2+2]付加環化反応を利用したピリジノファンの高エナンチオ選択的合

- 成、三好 真由、内山 理文、遠藤 恆平、柴田 高範、日本化学会第91春季年会、神奈川大学（神奈川）2011年3月29日。
- 29) スチレンクロム錯体に対する逆マルコフニコフ型アルコキシ化、大塚 麻依子、遠藤 恆平、柴田 高範、日本化学会第91春季年会、神奈川大学（神奈川）2011年3月26日。

〔その他〕

<http://www.chem.waseda.ac.jp/shibata/>

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
柴田 高範 (SHIBATA, Takanori)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号：80265735
- (2) 研究分担者  
該当なし
- (3) 連携研究者  
該当なし