

令和元年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102004

研究課題名(和文)新しい触媒の芳香環構築反応を駆使したらせん造形

研究課題名(英文)Helical pi-Figuration

研究代表者

田中 健(Tanaka, Ken)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40359683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 27,900,000円

研究成果の概要(和文)：非平面型拡張パイ電子系化合物は、その立体歪みやキラリティーが生み出す特異な物性や機能から、近年大きな注目を集めている。しかし、それらの化合物群のもつ大きな歪みや立体障害のため、デザインされた新規化合物の合成はしばしば極めて困難であった。そこで本研究では、新しい高活性な遷移金属錯体触媒の開発と、新規非平面型拡張パイ電子系化合物合成への応用を検討した。その結果、様々な新規非平面型拡張パイ電子系化合物(ヘリセン、シクロファン、シクロパラフェニレンなど)の合成に成功した。また、それらの触媒的不斉合成や、組織化や配列化を可能とする化学修飾にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した芳香環構築反応は、我々の研究グループが独自に開発した遷移金属錯体触媒を用いており、高い新規性と独創性を有している。これらの触媒反応を用いることで、これまで合成困難であった大きな立体障害や高い分子歪みを有する非平面型拡張パイ電子系化合物の合成が可能となった。合成された化合物群には、特異なパイ共役系をもつ化合物や、優れた円偏光発光特性を示す化合物などが見いだされている。さらに、開発された新触媒は、合成が簡便かつ高い安定性を有し実用性が高いだけでなく、その広い適用範囲から幅広いステージでの利用が期待できる。このように本研究成果は、高い学術的意義や社会的意義を有している。

研究成果の概要(英文)：In recent years, non-planar extended pi-conjugated compounds have attracted great attention because of their unique physical properties and functions originated from steric distortion and chirality. However, due to the large distortion and steric hindrance of these compounds, the synthesis of designed new compounds is often challenging. Therefore, in this study, we examined the development of new highly active transition-metal complexes as catalysts and their application to the synthesis of novel non-planar extended pi-conjugated compounds. As a result, we succeeded in synthesizing various new non-planar extended pi-conjugated compounds (helicenes, cyclophanes, cycloparaphenylenes, etc.). We also succeeded in their catalytic asymmetric syntheses and chemical modifications that allow their organization and assembling.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機合成化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

非平面型拡張 π 電子系化合物は、その立体歪みやキラリティーが生み出す特異な物性や機能から、近年大きな注目を集めている。新規な構造のデザイン、合成、物性評価、そして機能化が盛んに研究されているが、それらの化合物群のもつ大きな歪みや立体障害のため、デザインされた新奇化合物の合成はしばしば極めて困難であった。したがって、新しい触媒を用いた新しい芳香環構築反応を用いることで、上記の課題を解決することが必要であった。

2. 研究の目的

我々の研究グループでは、遷移金属錯体触媒を用いた様々な新しい芳香環構築反応を開発してきた。これらの芳香環構築反応はすべて独自に開発した新しい触媒を用いており、新規性・独創性が高いだけでなく、従来にない著しく高い触媒活性を有している。そのため、歪みや立体障害の大きい化合物においても室温付近で容易に芳香環構築反応が進行し、実用性も極めて高い。また、触媒構造のキラルチューニングにより、触媒的かつ高エナンチオ選択的なキラル芳香族化合物の合成が可能である。そこで本研究では、我々の研究グループが開発した触媒的芳香環構築反応を利用して、新奇非平面型拡張 π 電子系化合物（ヘリセン、シクロファン、シクロパラフェニレンなど）の合成を検討する。そして、これらの新奇非平面型拡張 π 電子系化合物の機能化を目指し、組織化や配列化を可能とする化学修飾を行う。

3. 研究の方法

本研究では、我々の研究グループが独自に開発した遷移金属錯体触媒を用いる3つの芳香環構築反応（付加環化反応による触媒的環構築、 π 結合活性化反応による触媒的環構築、 σ 結合活性化反応による触媒的環構築）を用いて新奇非平面型拡張 π 電子系化合物の合成を検討した。そして、他の研究班の協力を得て新奇非平面型拡張 π 電子系化合物の物性を評価し、さらなる機能化を目指して組織化や配列化を可能とする様々な官能基導入を検討する。得られた成果を次項に示す。

4. 研究成果

付加環化反応による触媒的環構築では、カチオン性ロダサイクル中間体を經由する[2+2+2]付加環化反応により、様々な新奇非平面型拡張 π 電子系化合物の合成に成功した。カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた分子内連続[2+2+2]付加環化反応により、高次ヘリセンの不斉合成を達成した。具体的には、エナンチオ選択的分子内連続[2+2+2]付加環化反応による[11]ヘリセンの不斉合成を達成した。本成果は、エナンチオ選択的ヘリセン合成における最大のヘリセンである。そして、このヘリセンが極めて良好な円偏光発光特性を示すことを見出した。また、エナンチオ選択的分子間連続[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの不斉合成、分子内連続[2+2+2]付加環化反応によるS字型ダブルヘリセンの不斉合成、分子間連続[2+2+2]付加環化反応によるピセン骨格を有する高次ヘリセンの不斉合成などにも成功した。

さらに、カチオン性ロジウム(I)触媒を用いた分子間連続[2+2+2]付加環化反応により、6つのアルコキシカルボニル基をもつ C_3 対称[12]シクロパラフェニレン (CPP) の合

成に成功した。対称に複数の高極性官能基を導入した CPP の合成に初めて成功しただけでなく、この CPP は結晶状態および基盤上のいずれにおいても自己集合によりナノチューブとなるという前例のない優れた性質をもつことがわかった。この研究は A3 班の木口教授らの研究グループとの共同研究として実施した。また、8つのアルコキシカルボニル基をもつ[8]CPP および4つのアルコキシカルボニル基をもつ[6]CPP の合成や、ドナー/アクセプター型[12]CPP の合成にも成功した。さらに、カチオン性ロジウム(I)触媒を用いた分子内連続[2+2+2]付加環化反応により、ベルト型[8]CPP の合成およびメビウス型[10]CPP の不斉合成にも成功した。今後、CPP コイル、カーボンナノチューブ合成、基盤固定化による機能性単分子膜、多孔性材料など幅広い応用が期待できる。

π 結合活性化反応による触媒的環構築では、カチオン性金(I)錯体触媒を用いたアルキン π 結合活性化を経由するヒドロアリール化反応により、らせん不斉の高選択的構築に成功した。立体障害に強く失活を抑制した光学活性カチオン性金(I)錯体触媒を用いて、アルキンの分子内連続ヒドロアリール化反応による S 字型ダブルアザヘリセンの不斉合成に成功した。そして、このヘリセンが極めて良好な円偏光発光特性を示すことを見出した。本成果は、S 字型の構造により円偏光発光強度が著しく増大することを実験的に示した初めての例であり、有機円偏光発光材料の分子設計に重要な指針を与える研究成果である。また、アルキンの分子内連続ヒドロアリール化反応による[10]アザヘリセンの不斉合成にも成功した。

σ 結合活性化反応による触媒的環構築では、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた新しい σ 結合活性化反応の開発により、様々な新奇非平面型拡張 π 電子系化合物の合成に成功した。2-シリルエチニルフェノールにカチオン性ロジウム(I)/BINAP 錯体触媒を作用させると、炭素-ケイ素結合切断を経由する新規環化異性化反応が高収率で進行することを見出した。そして、得られたケイ素化合物は、優れた発光特性をもつことを見出した。

この σ 結合活性化反応による触媒的環構築では、カチオン性ロジウム(III)錯体触媒を用いた新しい σ 結合活性化反応の開発によっても、様々な新奇非平面型拡張 π 電子系化合物の合成に成功した。我々が独自に開発した電子不足カチオン性ロジウム(III)錯体触媒を用いると、アニリドおよびベンジルアルコールの sp^2 C-H 結合活性化とアルキンとの付加環化を経由するヘテロ環構築反応が、アセトン溶媒中、室温・空気下で進行した。また、アルキンとしてアルキン酸エステルを用いると、酸化的二重付加環化反応が室温・空気下にて良好な収率で進行した。さらに、この電子不足カチオン性ロジウム(III)錯体触媒を用いると、脱炭酸を伴う酸化的[2+2+2]付加環化反応が室温にて高収率で進行した。興味深いことに、モノアルキン2分子に代えてジインを用いると、脱炭酸を伴う酸化的[2+1+2+1]付加環化反応が温和な条件で進行した。この新触媒は空気や水に対して極めて安定で取り扱い容易であるだけでなく、電子豊富アレーンの sp^2 C-H 活性化反応に幅広く適用可能である。

また、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた[2+2+1]付加環化反応による多官能性フルベンの合成にも成功し、これが還元的錯形成により対応するロジウム(III)錯体に誘導可能であることを見出した。さらに、得られた錯体を用いると、様々な sp^2 および sp^3 C-H 結合官能基化反応が室温・空気下にて高収率で進行した。特に、この触媒を用いると、形式的 Lossen 転移を伴う特異な付加環化反応が収率よく進行した。この

新しい多官能性フルベン配位子およびロジウム(III)錯体触媒は、合成が簡便かつ空気や水に対して安定で取り扱い容易で極めて実用性が高く、幅広いステージでの利用が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 51 件)

- 1) N. Hayase, J. Nogami, Y. Shibata, K. Tanaka*
Synthesis of a Strained Spherical Carbon Nanocage by Regioselective Alkyne Cyclotrimerization
Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, *58*, in press. DOI: 10.1002/anie.201903422 (査読有)

- 2) Y. Honjo, Y. Shibata,* E. Kudo, T. Namba, K. Tanaka*
Room Temperature Decarboxylative and Oxidative [2+2+2] Cycloaddition of Benzoic Acids with Alkynes Catalyzed by an Electron-Deficient Rh(III) Complex
Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 317–321. DOI: 10.1002/chem.201703928 (査読有)

- 3) T. Namba, S. Kawauchi, Y. Shibata, H. Kanno, K. Tanaka*
Synthesis of Alkynylmethylidene-Benzoxasiloles by Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization via 1,2-Silicon and 1,3-Carbon Migration
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 3004–3008. DOI: 10.1002/anie.201612560 (査読有)

- 4) M. Tanaka, Y. Shibata, K. Nakamura, K. Teraoka, H. Uekusa, K. Nakazono, T. Takata, K. Tanaka*
Gold-Catalyzed Enantioselective Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical/Chiroptical Properties of Aza[10]helicenes
Chem. Eur. J. **2016**, *22*, 9537–9541. DOI: 10.1002/chem.201601622 (査読有)

- 5) Y. Miyauchi, K. Johmoto, N. Yasuda, H. Uekusa, S. Fujii, M. Kiguchi, H. Ito, K. Itami, K. Tanaka*
Concise Synthesis and Facile Nanotube Assembly of a Symmetrically Multi-Functionalized Cycloparaphenylene
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 18900–18904. DOI: 10.1002/chem.201504185 (査読有)

- 6) K. Nakamura, S. Furumi, M. Takeuchi, T. Shibuya, K. Tanaka*
Enantioselective Synthesis and Enhanced Circularly Polarized Luminescence of S-Shaped Double Azahelicenes
J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 5555–5558. DOI: 10.1021/ja500841f (査読有)

他 45 報

〔学会発表〕（計 165 件）

1) 2018/11/9-10 8th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium (Kyoto Univ. Katsura Campus, Japan)

Synthesis of Functionalized Cycloparaphenylenes via Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition (Invited Lecture) ○Ken Tanaka

2) 2018/06/23 The 4th International Conference on Organometallic and Catalysis 2018 (OM&Cat 2018), (Taipei, Taiwan)

Enantioselective Construction of Helical Chirality by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition (Invited Lecture) ○Ken Tanaka

3) 2018/5/20 遷移金属錯体触媒を用いた芳香環構築法の新展開 (第 75 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、千葉大シンポジウム) (招待講演) ○田中 健

4) 2016/04/23 芳香環構築による高歪み芳香族化合物の合成 (第 26 回万有福岡シンポジウム、招待講演、九州大学) ○田中 健

5) 2015/12/15-20 Pacificchem 2015 (Hawaii, USA Gold-catalyzed enantioselective synthesis of azahelicenes (Invited Lecture) ○Ken Tanaka

6) 2015/12/15-20 Pacificchem 2015 (Hawaii, USA) Rhodium-catalyzed chemo-, regio-, and enantioselective cross-trimerization reactions of three different unsaturated compounds (Invited Lecture) ○Ken Tanaka

7) 2015/12/12 芳香環構築による高歪み芳香族化合物の合成 (有機合成化学協会東海支部総合講演会、招待講演、名古屋大学) ○田中 健

8) 2015/9/2 高歪み芳香族化合物の合成：芳香環構築によるアプローチ (有機合成化学協会関西支部夏期セミナー、招待講演、大阪科学技術センター) ○田中 健

他 157 件

〔図書〕（計 2 件）

1) Y. Shibata, K. Tanaka*

Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] and [4+2] Cycloadditions

Rhodium Catalysis in Organic Synthesis: Methods and Reactions, K. Tanaka Ed., Wiley-VCH, **2019**, Chapter 9, 183–228.

2) K. Tanaka,* Y. Shibata

Metal-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition

Science of Synthesis, Metal-Catalyzed Cyclization Reactions, S. Ma and S. Gao Eds., Thieme: Stuttgart, **2016**, Chapter 2.6, 265–317.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

Group Home Page: <http://www.apc.titech.ac.jp/~ktanaka/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

柴田 祐 (Yu Shibata)、木村 雄貴 (Yuuki, Kimura)、山田 高之 (Takayuki Yamada)、
會田 侑正 (Yukimasa Aida)、西垣 柊平 (Shuuhei Nishigaki)、寺澤 純一 (Junichi
Terasawa)、早瀬 升彦 (Nirihiko Hayase)、本庄 悠朔 (Yusaku Honjo)、木下 涼香
(Suzuka Kinoshita)、越川 拓海 (Takumi Koshikawa)、鈴木 峻介 (Shunsuke Suzuki)、
吉村 凌 (Ryo Yoshimura)、高橋 洋人 (Hiroto Takahashi)、田中 仁 (Jin Tanaka)、
野上 純太郎 (Juntaro Nogami)、花田 恭一 (Kyoichi Hanada)、川崎 和将 (Kazuma
Kawasaki)、工藤 瑛士 (Eiji Kudo)、山野 諒太 (Ryota Yamano)、佐藤 昌和 (Masakazu
Satoh)、通山 紫乃 (Shino Tohriyama)、部家 有紗 (Arisa Heya)、馬場 崇史 (Takafumi
Bana)、中村 悠 (Yu Nakamura)、吉崎 聡一 (Soichi Yoshizaki)、福井 実穂 (Miho Fukui)、
田中 麻耶 (Maya Tanaka)、坂下 和毅 (Kazuki Sakashita)、菅野 裕史 (Hiroshi Kanno)、
鹿島 健一 (Kenichi Kashima)、小幡 亮介 (Ryosuke Obata)、岡 詢子 (Junko Hara)、
吉田 智香 (Tomoka Yoshida)、原 淳 (Jun Hara)、難波 知也 (Tomoya Namba)