

令和 2 年 5 月 27 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14197

研究課題名(和文) ケイ素と芳香族炭化水素により構成される剛直ベルト状分子の創製と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis and Function of rigid belt-like molecules containing silicon and arenes

研究代表者

所 雄一郎 (Tokoro, Yuichiro)

横浜国立大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80709692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：1-フェニルシリル-2-メチルナフタレンの不斉二量化反応や二個のシリルナフタレンを架橋した化合物を基質とした分子内環化反応の検討を行ったが、目的のベルト状分子の合成に応用することが困難であることがわかった。そこで、9-ジシリルアントラセンと(S)-BINOLを組み合わせたキラルシクロファンをモノマーとしてベルト状分子の合成を行うことを試みたが、ベルト状分子は得られなかった。シクロファンの単結晶X線構造解析を行うとケイ素とアントラセン環の間に特異な分子間相互作用が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により実験的かつ理論的に明らかにしたようなシランと芳香環間の非共有結合性相互作用に関する報告例は皆無に等しい。その相互作用発現の鍵は、本研究で創製した剛直かつケイ素とアントラセンが露出したシクロファンの分子構造にあると考えられる。本研究成果は有機ケイ素化合物を用いた結晶材料や超分子材料設計の新たな潮流を産み出し、有機ケイ素材料のさらなる高機能化に寄与するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Asymmetric dimerization of 1-phenyl-2-methylnaphthalene and intramolecular annulation of compounds with two silylnaphthalene moieties were investigated, but it was found difficult to apply the reactions to synthesis of the targeted belt-like molecules. Then, the synthesis using a cyclophane monomer containing anthracene and (S)-BINOL moieties was also failed. The cyclophane, however, provided specific intermolecular interaction between silicon and anthracenes in the crystal structure revealed by single crystal X-ray diffraction

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機ケイ素化学 芳香族炭化水素 非共有結合性相互作用 シクロファン 分子性結晶

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

芳香環どうしを環状に連結させた π 共役系マクロサイクルはモノマー単独あるいは直鎖状共役ポリマーとは異なる興味深い性質を有する (M. Iyoda, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522.)。特に、ベンゼン環をパラ位で環状に連結させたシクロパラフェニレンでは、ベンゼン環の数が増えると HOMO-LUMO ギャップが広がるという点において直鎖ポリマーとは逆の傾向を示す (図 1)。また、 π 電子豊富なシクロパラフェニレンは電子アクセプターのフラレン等をサイズ選択的に包摂することが知られている。

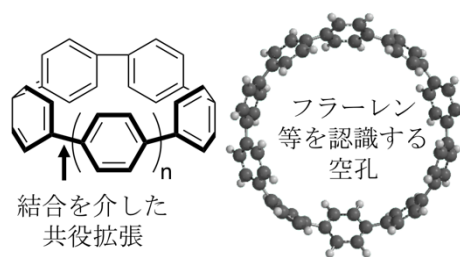


図 1. シクロパラフェニレン

シクロパラフェニレンのような π 共役系マクロサイクルにおいては主に一つの単結合を介して環全体に共役が拡張する一方で、2 個以上の単結合をスペーサーとして芳香環を連結したスルースペース相互作用型低分子の機能が注目されるようになってきた。スルースペース相互作用型分子の重要な性質の一つは、スペーサーに連結されている個々の芳香環の軌道の重なりが小さく、分子全体を大きな共役系として捉えるよりも個々の芳香環が分子内で弱い相互作用をしているとみなせる点である。スルースペースの弱い相互作用を活かすためには軌道の重なりが期待出来る位置に芳香環部位を固定することが求められる。一例として、剛直なノルボルネン骨格をスペーサーとしたテトラセン二量体では片方のテトラセン部位が可視光励起により一重項励起状態となった後、二つのテトラセン部位が三重項励起状態に移行する一重項分裂が起こる (図 2, N. H. Damrauer, et al., *J. Chem. Phys. Lett.* **2015**, *6*, 4456-4462)。

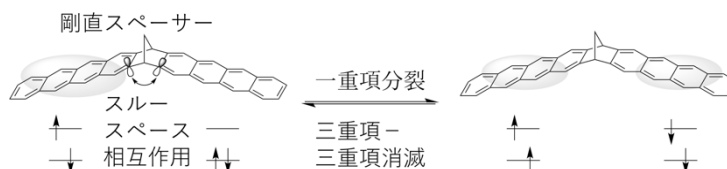


図 2. スルースペース相互作用を示すテトラセン二量体

一重項分裂を起こすスルースペース相互作用型分子は太陽電池の高効率化に寄与する分子として期待されているが、現状では合成が煩雑であり、繰り返し単位を増やしていくことは困難である。従ってスルースペース相互作用型マクロサイクルを合成し、理解を深めていくためには剛直なスペーサーを簡便に構築する手法が重要である。

本研究代表者は、研究開始までにシリルアントラセンまたはシリルナフタレンをルテニウム触媒で二量化することで、剛直 V 字型分子を得ることに成功していた。この V 字型反応生成物は芳香環の間に弱いスルースペース相互作用を有することが明らかとなった。したがって、不斉ケイ素の立体を制御しながら分子間二量化反応を繰り返す、あるいは予め合成したマクロサイクルに対して分子内環化反応を起こすことにより、スルースペース相互作用型マクロサイクルを構築することを着想した。

2. 研究の目的

本研究では、不斉ケイ素の立体を制御するための立体選択的なシリルナフタレンの分子間環化二量化反応や、分子間環化二量化反応を分子内で行うための基質や反応の開発を行い、その反応をジシリルアレーンモノマーに適用することでジランスペーサー部位を有するベルト状マクロサイクル (シクロジシリルアレーン) を合成し、その構造と物性を明らかにすることを目的とした (図 3)。

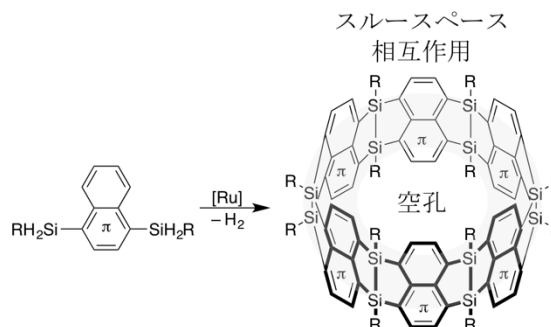


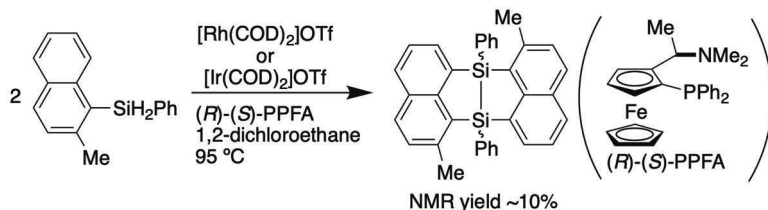
図 3. 本研究課題申請時に設計したシクロジシリルアレーンの合成計画

3. 研究の方法

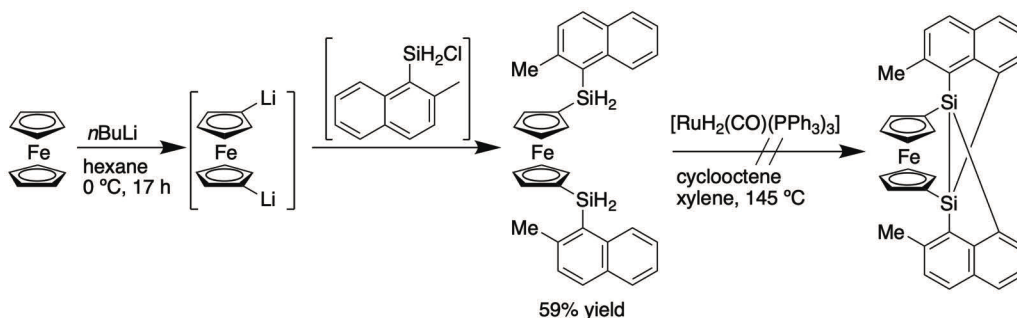
1-フェニルシリル-2-メチルナフタレンの二量化反応についてカチオン性不斉ロジウムやイリジウム触媒のスクリーニングを行った。次に、二個のシリルナフタレンを架橋した化合物の合成と、それらを基質としたルテニウム触媒による分子内環化反応の検討を行った。さらに、9-ジシリルアントラセンと (S)-BINOL を組み合わせたキラルシクロファンを合成し、これをモノマー、 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ を触媒として立体選択的にシクロジシリルアレーンの合成を行うことを試みた。以上で得られたケイ素化合物のいくつかについて単結晶 X 線構造解析を行った。結晶構造中の分子間相互作用や光学特性の理解を深めるために Spartan や ORCA などのソフトウェアを用いた量子化学計算や、CrystalExplorer プログラムによる Hirshfeld surface 解析を行った。

4. 研究成果

1-フェニルシリル-2-メチルナフタレンの立体選択的な分子間環化二量化反応を行うための触媒系として、 $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ や $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ と種々のキラルホスフィン配位子の組み合わせについて検討を行った。溶媒については1,2-ジクロロエタン等の塩素系溶媒、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒を検討した。スクリーニングした触媒系の中では、 $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ や $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ と (*R*)-(*S*)-PPFA およびその誘導体を用い、1,2-ジクロロエタン中で反応させた場合に最も収率が高くなった (スキーム 1)。しかしその収率は 10% 程度であり、分子間環化二量化反応を繰り返し行ってシクロジシリルアレーンを合成する戦略に見合うものではなかった。



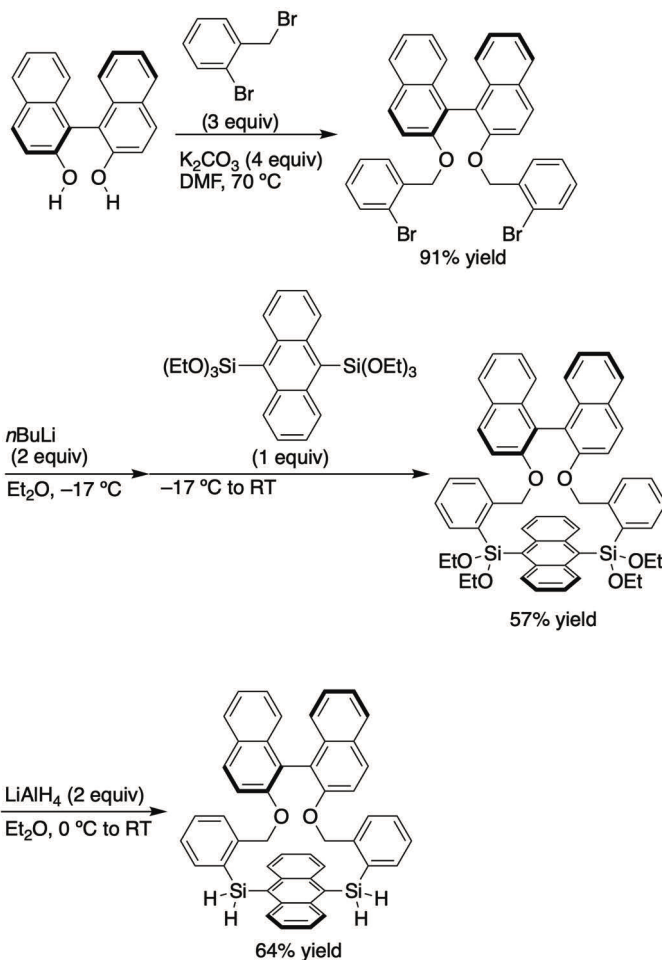
スキーム 1. 1-フェニルシリル-2-メチルナフタレンを基質とした不斉分子間環化反応



スキーム 2. 2つのシリルナフタレン部位を有するフェロセンの合成と分子内環化反応の検討

次に前駆体となるマクロサイクルを別の方法で先に合成しておいてから分子内環化を行うという合成経路に変更することを考えた。そのためにはシリルナフタレン部位間の分子内環化反応を検討しておく必要があるため、反応検討用の基質合成を試みた。最初にジオールと二個のクロロシリルナフタレンの反応の検討をおこなった。嵩高いジオールであるピナコールや TADDOL を用いたが、加水分解が速すぎるためか、目的の基質を単離精製することができなかった。そこで加水分解に耐性のある C-Si 結合でシリルナフタレンを架橋することにした。フェロセンの上下の Cp 環にシリルナフタレン部位を有する化合物を合成することができたので、これを基質として分子内環化反応の検討をおこなった (スキーム 2)。しかしながら、分子間環化反応で実績のある $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ を用いても ^1H NMR で検出可能な生成物が得られず、フェロセンが反応に悪影響を及ぼしていると考えた。基質合成の難しさから分子内環化反応を行う合成経路の検討を断念した。

$[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ を触媒としたままで立体選択的な分子間環化反応を行うために、不斉補助基を利用することにした。ジエチルエーテル中で 9,10-ビス (トリエトキシシ



スキーム 3. アントラセンとビナフチル部位を有するシクロファンへの合成

リル) アントラセンとリチオ化した(S)-BINOL 誘導体を反応させると中程度の収率で、アントラセン部位とビナフチル部位を一つずつ有するシクロファンが得られた。これをジエチルエーテル中で水素化リチウムアルミニウムと反応させることによりエトキシ基をヒドリドで置換することができ、目的の不斉補助基としてのキラルリンカーを有するシクロファンモノマーが得られた。 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ を触媒存在下でこのモノマーのトルエン溶液を加熱したが、不溶物が得られたため、解析が困難であった。

シクロファンモノマーの構造と物性について調査していくと珍しい特徴を有していることが明らかになってきた。まず、 ^1H NMR スペクトルからアントラセンの1位と4位のプロトンが非等価であり、 80°C においても交換が起こらなかった。この結果は、ビナフチル部位のキラリティがアントラセン環にも反映されているとともに立体配座が強固に固定されていることを意味している。次にシクロファンのジクロロメタン溶液にヘキサンを拡散させることにより単結晶を得て、X線を用いた構造解析をおこなった(図4)。結晶のパッキングを見るとキラルリンカー間の $\text{CH}-\pi$ 相互作用により、アントラセン環とケイ素が外側に露出した擬二次元的な層が形成されていた。この層の間ではアントラセン環とケイ素は van der Waals (vdW)半径の和より近い距離(3.62~3.75 Å)で接近していた。この接近は Hirschfeld surface 解析でも確認することができ、Si-Hのヒドリドよりもケイ素がアントラセン環に近づいていることが示された。

ケイ素と芳香環の非共有結合性相互作用を量子化学計算に基づいて考察することにした。相互作用のモデルとしてナフタレンとシランの会合体およびナフタレンとメタンの会合体を設定し、分散力を考慮した汎関数 B97M-V により様々な分子間距離を有する会合体構造を発生させた。これらの構造に対して Hartree-Fock plus London dispersion (HFLD)法 (G. Bistoni, et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 5894) を適用し、会合体における相互作用エネルギー ($\Delta E_{\text{int,HFLD}}$) の算出をおこなった。上記の結晶構造に近いシラン-ナフタレン会合体構造において $\Delta E_{\text{int,HFLD}}$ が負の極大となるケイ素-炭素間距離は、3.7 Å であり、実験結果と良い一致を示した。メタン-ナフタレン会合体も同様の炭素-炭素間距離で最も安定化することがわかった。しかしながら、安定化エネルギーはシラン-ナフタレン会合体 (-2.37 kcal/mol) の方がメタン-ナフタレン会合体 (-1.26 kcal/mol) よりも2倍程度大きいことがわかった。この違いを調べるために相互作用エネルギーの静電力由来 (E_{elstat}) と分散力由来 ($E_{\text{disp,C-CCSD}}$) 成分を抽出し、 $E_{\text{elstat}}/E_{\text{disp,C-CCSD}}$ と $E_{\text{disp,C-CCSD}}/\Delta E_{\text{int,HFLD}}$ の算出をおこなった。 $E_{\text{disp,C-CCSD}}/\Delta E_{\text{int,HFLD}}$ は両会合体で約 1.6 となり同程度の値が得られ、分散力の寄与はシランとメタンでほぼ変わらないことがわかった。一方、 $E_{\text{elstat}}/E_{\text{disp,C-CCSD}}$ はシランの会合体で 1.48、メタンの会合体で 1.01 となり、シラン-ナフタレン会合体の安定化には静電力が大きく寄与していることが明らかになった。これはケイ素が正に帯電しているため、 π 電子豊富なナフタレン環との間で安定化が起こると考えれば説明できるであろう。また、シラン-ナフタレン会合体について分散力に寄与する軌道を視覚化するとシランの Si-H 結合がナフタレンの π 軌道と相互作用していることが明らかになった。したがってシランと芳香環の間の安定化相互作用はケイ素中心からの静電相互作用の寄与と Si-H 結合からの分散相互作用の協働により生じることが示された。

本研究により実験的かつ理論的に明らかにしたようなシランと芳香環間の非共有結合性相互作用に関する報告例は皆無に等しい。本研究成果は有機ケイ素化合物を用いた結晶材料や超分子材料設計の新たな潮流を産み出し、有機ケイ素材料のさらなる高機能化に寄与するものと期待される。

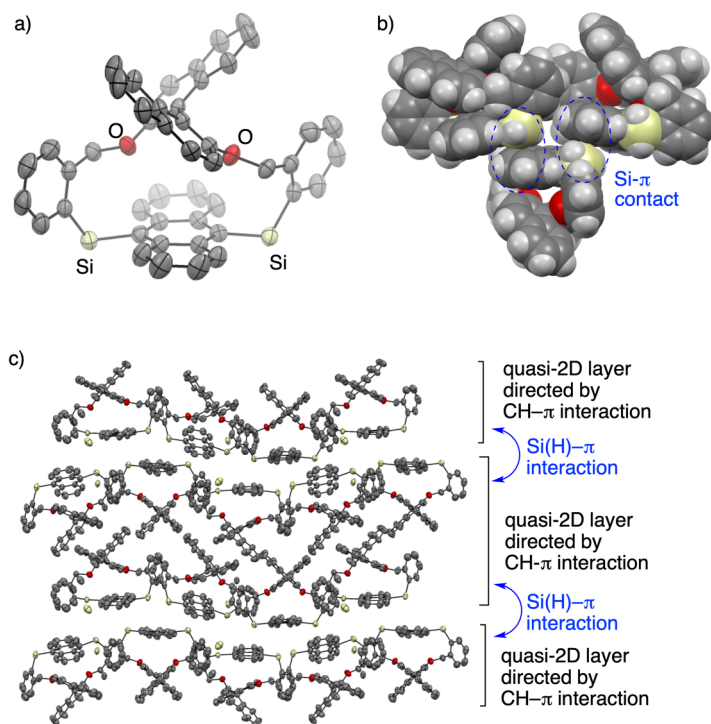


図 4. シクロファンの単結晶 X 線構造解析から得られた (a)ORTEP 表示の分子構造, (b)空間充填モデルで表したケイ素とアントラセン環の接触, (c)パッキングの様子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Tokoro Yuichiro, Ohtsuka Nobuhiko, Fukuzawa Shin-ichi, Oyama Toshiyuki	4. 巻 8
2. 論文標題 Intra- and intermolecular interaction of anthracene moieties in 7,8-disilabicyclo[3.3.0]octadienyl-bridged bisanthracenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 25177 ~ 25180
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c8ra05293j	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 所雄一郎, 中川哲也, 大山俊幸
2. 発表標題 ジシリルアントラセンとピアリアル部位を有する剛直マクロサイクルの合成と結晶構造
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 所雄一郎, 中川哲也, 大山俊幸
2. 発表標題 ジシリルアントラセンとピアリアル部位を有する剛直マクロサイクルの合成と性質
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----