

自己評価報告書

平成23年4月14日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008~2011

課題番号：20350016

研究課題名 (和文) 連続カチオン環化による多環式芳香族化合物の系統的合成法

研究課題名 (英文) A GENERAL METHOD FOR THE SYNTHESIS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS BASED ON SEQUENTIAL CATIONIC CYCLIZATIONS

研究代表者

市川 淳士 (ICHIKAWA JUNJI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：70184611

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：合成有機化学

1. 研究計画の概要

近年興味を集める多環式芳香族炭化水素には、らせん・環・直線構造といった多様な連結形式がある。本研究課題では、これらの芳香族化合物群全般の系統的合成法を確立する。フッ素の α -カチオン安定化効果と脱離能を利用したフルオロアルケンのFriedel-Crafts型カチオン環化を基軸として、さらに脱水素(あるいは脱離)を組み合わせ、ベンゼン環の間に新たなベンゼン環を形成することで連結することにより、多環式芳香環骨格を効率的に構築する。この際、ビニル位フッ素と芳香環上の置換基の位置を選ぶことにより、各種連結形式に対応できる系統的合成手法となる。

2. 研究の進捗状況

フッ素は、強い電子求引性を持ちながら、その一方で非共有電子対の働きにより α 位のカルボカチオンを安定化することができる。こうした興味深い性質を利用し、1,1-ジフルオロ-1-アルケンのフッ素置換反応を行うことで、ヘリセンを含む縮合多環式芳香族化合物の合成を達成している。

1,1-ジフルオロ-1-アルケンに超強酸を作用させてプロトン化し、ビニル末端炭素上に α 位のフッ素で安定化されたカルボカチオンを発生させ、その分子内Friedel-Crafts反応を行うことにより、多環式縮合環骨格が効率良く構築できることを明らかにした。

当初は、電子不足のジフルオロアルケンに直接プロトン化するのに超強酸 $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$ を必要とした。そこで、プロトン化し易い共役オレフィン部を導入してジフルオロアルカジエンとすることにより、穏和な

条件下で同様の環化を達成し、ヘリセン類を始めとする縮合環系を構築した。

さらに、電子不足な1,1-ジフルオロ-1-アルケンの求電子的活性化に、 π -電子受容能の高い遷移金属錯体を用いた。カチオン性パラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ だと触媒量でも1,1-ジフルオロ-1-アルケンを活性化でき、分子内にアリアル求核部位を有する1,1-ジフルオロ-1-アルケンのFriedel-Crafts型環化に成功し、分子内環化生成物である環状ケトンやフルオロフェナントレンを得た。

また、ジフルオロアルケンのカチオン環化を展開するための新たな反応基質として、1,1-ジフルオロ-1,3-アルカジエンや1,1-ジフルオロアレンにも着目し、これらの簡便合成法を確立した。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

電子不足で求電子的活性化が困難な1,1-ジフルオロ-1-アルケンに対して、超強酸による方法だけでなく、カチオン性遷移金属錯体を用いる方法を開発した。また、反応基質にも工夫を加え、炭素-炭素二重結合をひとつ増やしたジフルオロアルカジエンやジフルオロアレンを用いることにより、穏和な条件下でもカチオン活性種を発生できるようにした。これらにより、複雑な多環式芳香族炭化水素の合成にも対応できる下地が整ったと言える。

4. 今後の研究の推進方策

現在までに開発したジフルオロアルケン類の反応を組み合わせることにより、更に複雑なタンデム環化やドミノ環化が進行す

ると期待できる。加えて、ジフルオロアルカジエンやジフルオロアレンの反応も併せて駆使することにより、高次ヘリセンなど種々のヘリセン・アセン類およびそれらのフッ素置換体を合成できることになる。

5. 代表的な研究成果

(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 7 件)

- ① K. Oh, K. Fuchibe, J. Ichikawa, A Facile Synthesis of 1,1-Difluoroallenes from Commercially Available 1,1,1-Trifluoro-2-iodoethane, *Synthesis*, **2011**, 881–886, 査読有り
- ② J. Ichikawa, Synthetic Methods for Heterocycles and Carbocycles Bearing Fluorinated One-Carbon Units (=CF₂, CHF₂, or CF₃): Intramolecular Reaction of 2-Trifluoromethyl-1-alkenes, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **68**, 1175–1184, 2010, 査読有り
- ③ R. Nadano, K. Fuchibe, M. Ikeda, H. Takahashi, J. Ichikawa, Rapid and Slow Generation of 1-Trifluoromethylvinylolithium: Syntheses and Applications of CF₃-Containing Allylic Alcohols, Allylic Amines, and Vinyl Ketones, *Chem. Asian J.*, **5**, 1875–1883, 2010, 査読有り
- ④ H. Tanabe, J. Ichikawa, Transition-metal-catalyzed Electrophilic Activation of 1,1-Difluoro-1-alkenes: Oxindole Synthesis via Intramolecular Amination, *Chem. Lett.*, **39**, 248–249, 2010, 査読有り
- ⑤ H. Tanabe, T. Kawai, T. Saitoh, J. Ichikawa, Oxidative Arylation Mediated by Naphthalene-1,8-diylbis(diphenylmethyl)ium): Synthetic Route to Triarylsulfonium Salts, *Chem. Lett.*, **39**, 56–57, 2010, 査読有り
- ⑥ H. Isobe, S. Hitosugi, T. Matsuno, T. Iwamoto, J. Ichikawa, Concise Synthesis of Halogenated Chrysenes ([4]Phenacenes) that Favor p-Stack Packing in Single Crystals, *Org. Lett.*, **11**, 4026–4028, 2009, 査読有り
- ⑦ M. Yokota, K. Fuchibe, M. Ueda, Y. Mayumi, J. Ichikawa, Facile Synthesis of 1,1-Difluoroallenes via the Difluorovinylideneation of Aldehydes and Ketones, *Org. Lett.*, **11**, 3994–3997, 2009, 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

- ① J. Ichikawa, Transformation of C-F bonds via electrophilic activation of fluoro alkenes, Pacificchem 2010, Dec. 15, 2010, Honolulu, USA
- ② J. Ichikawa, Friedel-Crafts Cyclizations of Fluoro Alkenes Directed toward Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Synthesis, 3rd Korea-Japan-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Sept. 9, 2010, Daejeon, Korea

- ③ H. Tanabe, T. Morikawa, D. Fujita, M. Yokota, K. Fuchibe, J. Ichikawa, Electrophilic Activation and Cyclizations of 1,1-Difluoroalkenes with Cationic Palladium(II) Catalyst, The International Conference on Fluorine Chemistry '09 Kyoto, May, 21, 2009, 京都テルサ (京都)
- ④ 淵辺耕平、上田美喜子、横田実咲、市川淳士、1,1-ジフルオロアレンへの求核付加反応による 1,1-ジフルオロ-1-アルケン合成日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、日本大学 (船橋)
- ⑤ 田辺寛幸、市川淳士、二価パラジウム触媒による 1,1-ジフルオロ-1-アルケン活性化: 分子内環化によるオキシインドール合成、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 29 日、日本大学 (船橋)
- ⑥ K. Fuchibe, M. Yokota, D. Fujita, H. Tanabe, J. Ichikawa, Electrophilic Activation and Cyclizations of 1,1-Difluoroalkenes with Cationic Palladium(II) Catalyst, 第 55 回有機金属化学討論会、2008 年 10 月 29 日、大阪府立大学

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/junji/>