

令和 4 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22529

研究課題名(和文) 典型元素触媒によるクロスカップリングを指向した高配位ケイ素化合物の創製と反応開拓

研究課題名(英文) Development of high-valent silicon compound toward main group catalyzed cross-coupling

研究代表者

安井 孝介 (Yasui, Kosuke)

京都大学・高等研究院・特定助教

研究者番号：10877640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、クロスカップリングを可能にする典型元素触媒を開発することを究極の目標に設定し、酸化還元機構に代わる新たな反応機構の提案と、それを実現する典型元素触媒の合理設計に取り組んだ。様々なケイ素化合物を合成し、その反応性を調査したものの、遷移金属触媒の代替となるようなものは未だ見つかっていない現状である。一方で、配位子の一つとして検討したカルベン配位子が二量化することを見出した。これにより、通常合成の困難な 4 置換オレフィンを一挙に構築可能であることがわかった。これにより、高い電子受容能と蛍光発光を示す新たな 共役系の創出が可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で合成されたジアザペンタフルバレンはこれまでも合成例はあるものの、その構造と電子受容性の調査はなされておらず、構造を多様化することが潜在的に困難であった。一方、本研究で確立した合成経路では原料に入手容易な安息香酸を用いることができるため、その構造的な多様化により高い電子受容性を実現できると見込まれる。実際、高い電子受容性をもつフルバレンのアルケン部位をイミンで置換した構造をもつため、平面性の高い構造と優れた電子受容性を兼ね備えた基本骨格であるとわかった。このような電子受容性 共役系を高密度で集積できれば、既存の有機材料を凌駕する電子輸送性を実現できると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we set the ultimate goal of developing typical element catalysts that enable cross-coupling, and worked on the proposal of a new reaction mechanism that replaces the redox mechanism and the rational design of typical element catalysts that realize it. Although we have synthesized various silicon compounds and investigated their reactivity, we have not yet found any alternative to transition metal catalysts. On the other hand, we found the dimerization of a carbene ligand, which was investigated as one of the ligands. This has enabled us to construct tetrasubstituted olefins, which are usually difficult to synthesize. This has enabled the creation of a new π -conjugated system that exhibits high electron accepting capacity and fluorescence emission.

研究分野：有機合成化学

キーワード：高配位ケイ素化合物 カルベン

1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒による有機ハロゲン化物と有機金属試薬とのクロスカップリングは、現在の有機合成化学に必要な不可欠な方法論の一つである。一方、持続可能な社会への貢献を鑑みた場合、希少な遷移金属が必須である点が依然問題であり、天然に豊富に存在する典型元素で触媒を代替することが望ましい。昨今、僅少なながら典型元素触媒のカップリング反応が報告されてきたものの、これらの典型元素による変換は大きく分極した結合でしか進行せず、芳香環の C-X 結合を酸化的付加に適用するのは難しい。すなわち、遷移金属を典型元素で代替するには、酸化的付加に代わる素反応は何か、さらには、その素反応を可能にする典型元素触媒はどのような構造か、という学術的「問い」を解決する必要がある。

2. 研究の目的

クロスカップリングを可能にする典型元素触媒を開発することを究極の目標に設定し、酸化還元機構に代わる新たな反応機構の提案すること。

3. 研究の方法

典型元素触媒の基本構造として、超原子価ケイ素化合物の一種であるシラトランに着目し、その構造修飾を通して、所望の素反応を実現できるものを見出す。

4. 研究成果

多くのシラトランを合成し、その反応性を調査したものの、目的に適ったシラトランを見出すことはできなかった。その一方で、配位子の一つとして検討したカルベン配位子がケイ素との反応に先んじて二量化することを見出した。これにより、通常合成の困難な 4 置換オレフィンを一挙に構築可能であることがわかった。残念ながら、この反応自体はわずか 2 年前に Bielawski (ACIE 2019), Hudnall (Chem. Commun. 2019) らによって報告されていたものであったが、得られた生成物のさらなる変換により、ベンゼン縮環フルバレンの炭素-炭素二重結合をイミンで置換したアザフルバレン類縁体へと誘導できた。

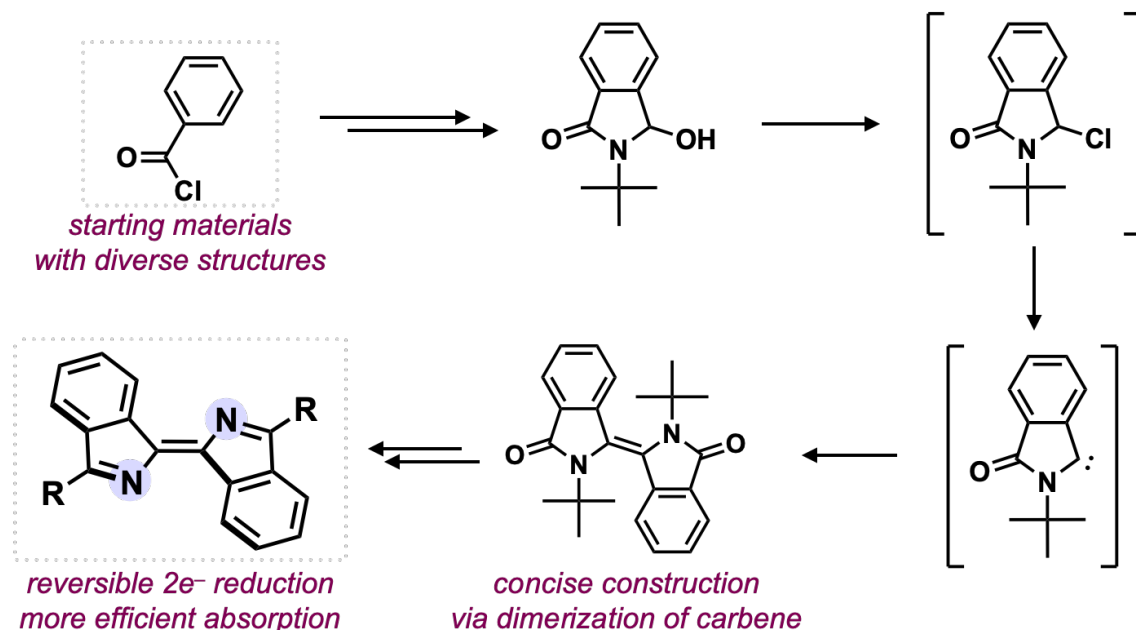


図1 含窒素フルバレンの新規合成法の確立

フルバレンは炭素骨格のみからなる、高い電子受容能をもつ化合物として魅力的である。このフルバレンの性質をイミンで置換することによりさらに強調することができるため、アザフルバレン類縁体の構造ならびに還元特性を含む各種物性に興味を持たれる。さらに、ベンゼン縮環フルバレンでは振動子強度が高々 0.33 程度であったのに対して、アザフルバレン類縁体のそれは 1.00 を超える高いものであることも見出している。本現象は炭素-炭素二重結合をイミンで置き換えることで還元特性の強調のみならず、光物性の発現にも寄与するという新たな分子設計指針となる可能性を内包しており、現在はその調査を進めている。

各種測定結果は以下の通りである。

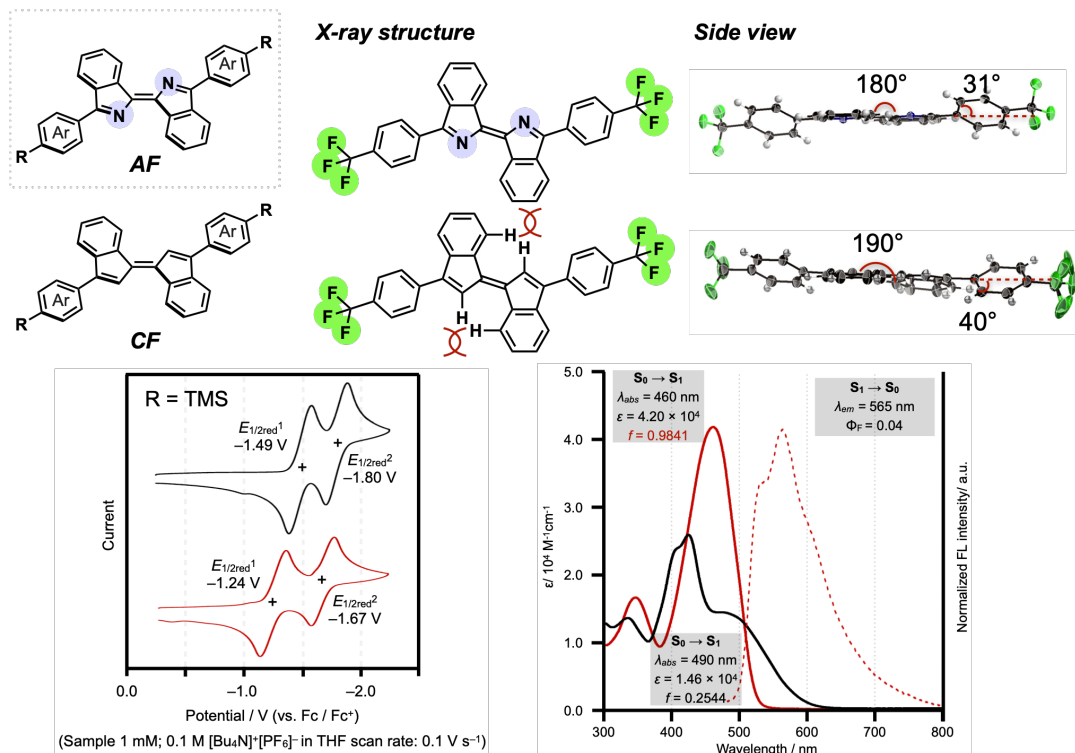


図 2 含窒素フルバレンの構造および各種物性

これらの研究成果に関する学会発表を 1 件 (日本化学会 第 102 回 春季年会, [K1-1vn-06], Synthesis, Structure, and Properties of Extended π -Conjugated Systems Based on (*E*)-2,2'-Diazapentafulvalene Moiety, ○ 安井孝介, 深澤愛子) 実施した. また, 現在はこれらの成果を論文にまとめる準備をしている.

また, 本研究から派生して, 5 員環を含んだ π 共役系の新たな合成前駆体として Weiss ジケトンに着目した. Weiss ジケトンは天然物や遷移金属触媒の配位子の原料として汎用性の高い分子であるものの, 縮環 π 電子系の. 一方, その変換の多くはカルボニル炭素への 1,2-付加であり, 対称性を保った変換は原理的に困難であった (図 3).

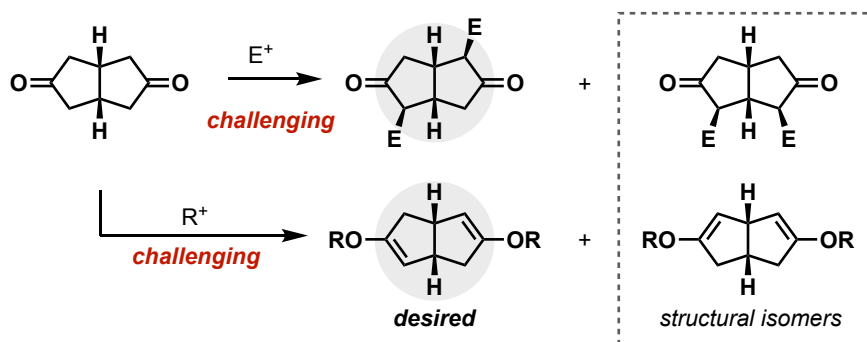


図 3 Weiss ジケトンの変換における課題

これに対し、Weiss ジケトンに硫黄を着脱できる保護基として導入するというアイデアにより、化合物 **B** を用いて前述の変換を可能にした (図 4). 硫黄を導入する反応に付随して、concave 面での変換反応や硫黄官能基の転位といった特異な反応を見出した。

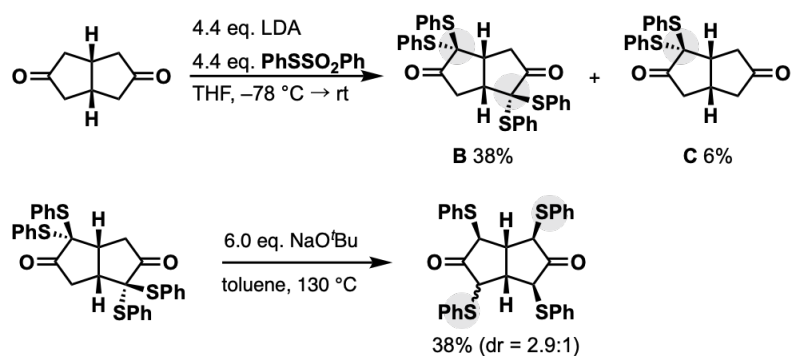


図 4 Weiss ジケトンの位置選択的変換と特異な反応

これに関連する研究の学会発表を 2 件 (「硫黄官能基をもつ Weiss ジケトンの合成と位置特異的変換」磯貝涼介, 安井孝介, 深澤愛子 第 1 回基礎有機化学若手オンラインシンポジウム, 2021 年 11 月 19 日 (オンライン開催); 日本化学会 第 102 回 春季年会, [K5-2am-15], 硫黄官能基をもつ Weiss ジケトンの合成と位置特異的変換, ○ 磯貝涼介, 安井孝介, 深澤愛子) 発表し, 現在論文の投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安井孝介, 深澤愛子
2. 発表標題 Synthesis, Structure, and Properties of Extended π -Conjugated Systems Based on (E)-2,2'-Diazapentafulvalene Moiety
3. 学会等名 日本化学会 第 102 春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯貝涼介, 安井孝介, 深澤愛子
2. 発表標題 硫黄官能基をもつ Weiss ジケトンの合成と位置特異的変換
3. 学会等名 日本化学会 第 102 春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯貝涼介, 安井孝介, 深澤愛子
2. 発表標題 硫黄官能基をもつ Weiss ジケトンの合成と位置特異的変換
3. 学会等名 基礎有機若手オンラインシンポ
4. 発表年 2022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
---------	---------