

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 8 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550043

研究課題名（和文）超高活性なスーパー求電子化合物の電子設計および効率的な創生

研究課題名（英文）Efficient development and molecular design based on electron delocalization about extremely highly reactive super-electrophilic compounds

研究代表者

岡崎 隆男（OKAZAKI TAKAO）

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90301241

研究成果の概要（和文）：

新材料の有機合成や体内での代謝反応や機能発現機構には、カルボカチオンが関与する反応が重要である。そこで、超強酸を使って多環式芳香族スーパー求電子化合物の効率的な発生方法を開発し、直接NMR観測とDFT計算による電子構造の解明と有機合成反応への応用を検討した。

Benzo[*b,d*]furan, benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]furan, benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan, benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]furan, dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan, benzo[*b*]naphtho[1,8-*de*]pyran, dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]difuran, dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran, naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisbenzofuran, benzo[2,3][1]benzofuro[4,5,6-*kl*]xanthene, 9,9-dimethyl-9*H*-9-silafluorene を脱ジアンブ環化反応等によって合成した。超強酸を用いてカルボカチオンを発生させ、NMR 観測した。プロトン化カルボカチオンの陽電荷は酸素原子が隣接したベンゼン環への非局在化に限られていた。また、NICS 値からフラン環の芳香族性が高いほどカルボカチオンになりやすいことが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

Benzo[*b,d*]furan, benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]furan, benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan, benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]furan, dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan, benzo[*b*]naphtho[1,8-*de*]pyran, dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]difuran, dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran, naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisbenzofuran, benzo[2,3][1]benzofuro[4,5,6-*kl*]xanthene, and 9,9-dimethyl-9*H*-9-silafluorene were synthesized. Their reactions in superacid/SO₂ClF gave protonated carbocations, which were directly observed by NMR at low temperatures. NMR analysis and DFT calculations indicate that positive charges are delocalized into limited rings substituted by oxygen atoms.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：物理有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：カルボカチオン、NMR、超強酸、DFT 計算、多環式芳香族化合物

1. 研究開始当初の背景

新材料の有機合成や体内での代謝反応や機能発現機構において、カルボカチオンは重要な中間体である。最近、反応活性の非常に高いスーパー求電子化合物が著しく注目されている。スーパー求電子化合物は、これまで合成不可能であった有機化合物を与えると考えられている。しかし、このようなスーパー求電子化合物の発生方法は、確立されておらず系統的な物理有機化学的研究もほとんど行われていない。

2. 研究の目的

多環式芳香族スーパー求電子化合物の効率的な発生方法を開発し、直接 NMR 観測による電子構造の解明と有機合成反応への応用を検討する。さらに、反応選択性と反応活性について構造との関係を調べる。

3. 研究の方法

電子供与性の高い酸素やケイ素を1つあるいは2つ含有する多環式芳香族化合物を脱ジアゾ環化反応やイオン液体中で酸性条件下、アルドール環化三量化によって多環式芳香族化合物を合成した。

多環式芳香族化合物を超強酸である FSO_3H 、 $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ (4:1)と $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ (1:1)を用いて、カルボカチオンを発生させ、直接低温 NMR 観測を行った。一次元と二次元 NMR によってシグナルを帰属し、構造と反応選択性について調べた。そして、ケミカルシフト差から陽電荷分布を求めた。さらに、DFT 計算法により、選択性や電子構造、NICS に基づいた芳香族性の変化と陽電荷分布の関係について調べた。

4. 研究成果

ヘテロ原子を含有する多環式芳香族化合物の合成法

Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]furan (2), benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan (3), benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]furan (4), dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan (5), benzo[*b*]naphtho[1,8-*de*]pyran (6), dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]difuran (7), dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran (8), naphtho-2,1-*b*:3,4-*b'*]bisbenzofuran (9), benzo[2,3][1-benzofuro[4,5,6-*kl*]xanthene (10)の合成法を確立した(Figure 1)。

Hydroxyarene と 1-fluoro-2-nitrobenzene の芳香族求電子置換反応により、(2-nitrophenoxy)-arene を合成した。そして、水添によりアニリン誘導体にし、ジアゾニウムイオンを経由する脱アミノ環化反応により、ベンゾフラン誘導体とベンゾピラン誘導体を合成した(Figure 2)。2-(2-Aminophenoxy)naphthalene (14)の脱アミノ環化反応は、2 と 3 が生成した。

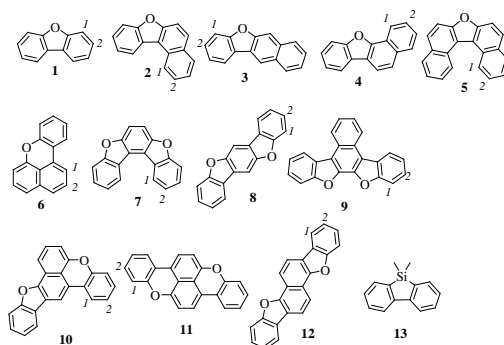


Figure 1. Structures of heteropolycyclic aromatic compounds 1-13.

1-(2-Aminophenoxy)naphthalene (15)からは、4 と 6 が生成した。1,4-Bis(2-aminophenoxy)benzene (16)からは、7 と 8 が生成した。2,3-Bis(2-aminophenoxy)naphthalene からは、9 が生成した。1,5-Bis(2-aminophenoxy)naphthalene (17)からは、10, xantheno[2,1,9-*mna*]xanthene (11), naphtho[1,2-*b*:5,6-*b'*]bisbenzofuran (12)が発生するが、10 が主生成物であった。

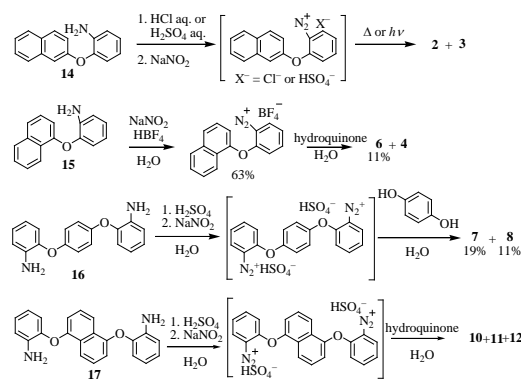


Figure 2. Representative examples of synthesis of heteropolycyclic compounds by deaminocyclization via diazonium ions.

9,9-Dimethyl-9H-9-silafluorene (13) は、4,4'-bis(1,1-dimethylethyl)-2-bromobiphenyl の環化シリル化反応により合成した。他のフラン誘導体やピラン誘導体も、合成法を開発して合成した。

さらに、イオン液体中[BMIM][Tf₂N]で多環式ケトンのアルドール環化三量化によって5,6,11,12,17,18-hexahydrobenzo[*c*]naphtho[2,1-*p*]chrysene と置換 10,15-dihydro-5H-diindeno[1,2-*a*;1',2'-*c*]fluorene を合成した。

超強酸との反応によって生じたカルボカチオンの直接観測

化合物 1-7, 9 を SO_2ClF 溶媒中で超強酸 FSO_3H , $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ (4:1), $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ (1:1)と NMR チューブ中で反応させ、直接 NMR 観測

した。その一次元 NMR (^1H , ^{13}C , DIFNOE)と二次元 NMR (COSY, HMQC, HMBC)により、カルボカチオンの構造を決定し、プロトン化の選択性とすべてのピークを帰属した(Figure 3, 5)。

7 を $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ (4:1)と反応させたところ、わずかなカルボカチオンが発生したが、ほとんどが原料であった。そこで、さらに強い酸である $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ (1:1)を用いたところ、プロトン化カルボカチオンが発生した。酸素原子は、カルボカチオンを安定化させる効果があるが、多環式芳香族化合物をイオン化し難くしている。カルボカチオンよりも中性状態を安定化させる効果が高いと示唆される。

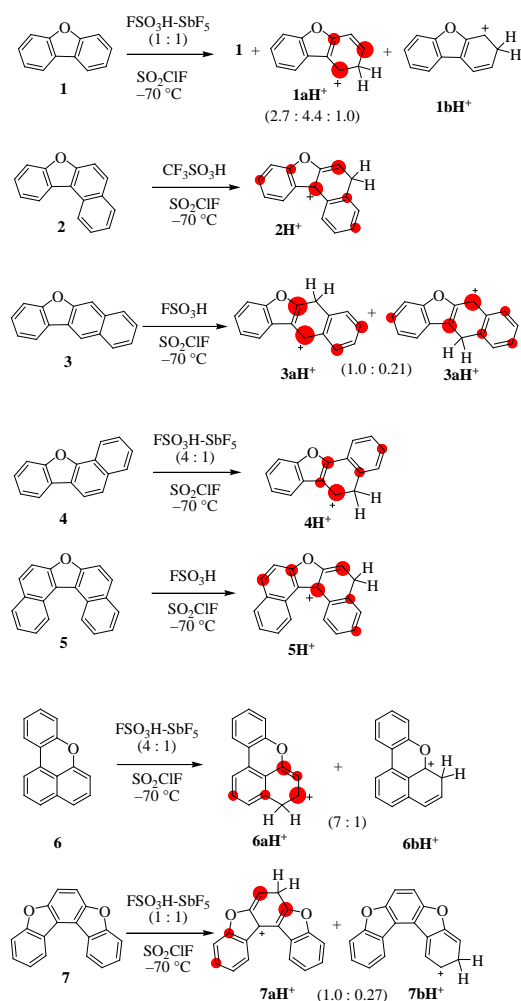


Figure 3. NMR observation for protonation of heteropolycyclic aromatic compounds in superacid/ SO_2ClF and charge delocalization (). Red circles are roughly proportional to $\Delta\delta^{13}\text{C}$ to the corresponding parent compounds.

化合物 **13** は、超強酸と反応し脱シリル化し、 -70°C で定量的に biphenyl を与え、温度を上げると定量的に 4-biphenylsulfonyl chloride に変化した(Figure 4)。

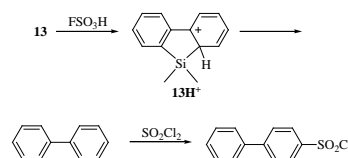


Figure 4. Reaction of 9,9-dimethyl-9H-9-silafluorene (**13**) in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$.

カルボカチオンの陽電荷分布

分子中の電子は、原子の核のまわりに分布するものと2つの核の間に分布し結合を形成するものがある。核の間に分布する電子は、2つの原子のどちらに属しているのか判別するのは容易ではない。そのため、分子のどの原子に多くの陽電荷が分布しているのか正確に観測や理論計算することはできない。一方、NMR 観測においては、電子の分布が多くなるとその遮蔽効果によってケミカルシフトが高磁場シフトする。したがって、陽電荷が多い炭素のケミカルシフトは、低磁場シフトする。そのため、カルボカチオンと中性状態のケミカルシフトは陽電荷分布の大きさに比例すると考えられる。NMR 観測データによる陽電荷分布は、Figure 5 に合わせてまとめた。dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b:4,3-b'*]-difuran (**7**)のプロトン化カルボカチオンでは、一つの dibenzo[*b,d*]furan ユニットのみに陽電荷が非局在化していた。

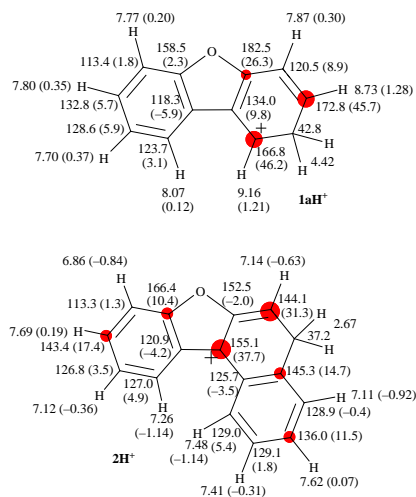


Figure 5. Selected experimental ^1H and ^{13}C NMR data for protonated carbocations from heteropolycyclic aromatic compounds (Change in chemical shifts to the corresponding parent compounds in parentheses). Red circles are roughly proportional to $\Delta\delta^{13}\text{C}$.

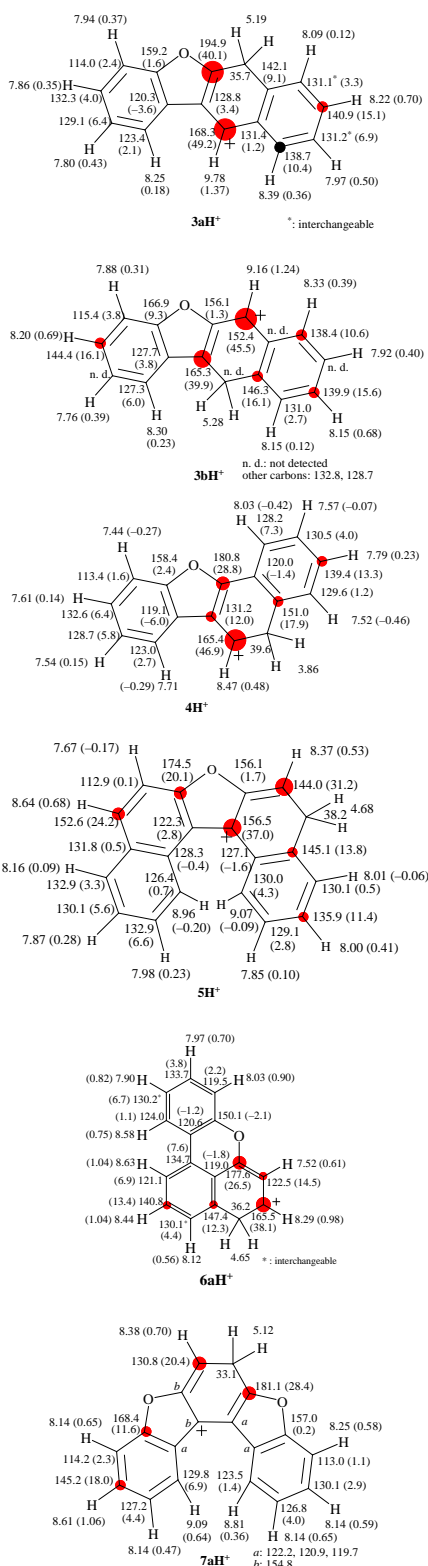


Figure 5 (continued).

カルボカチオンの反応

これまでに多環式芳香族炭化水素と超強酸や SbF_5 の反応ではプロトン化カルボカチオン、酸化的ラジカルカチオンと経由して酸化的ジカチオンが生じ、NMR 観測してきた。それらは、転位反応や二量化が起きることが

あった。MeOH との反応では、メチルエーテルが生じた。

Naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisbenzofuran (**9**) は、 $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ (1:1)/ SO_2ClF 溶液中で、 -70°C では青色透明溶液であったが、 -50°C に昇温すると緑色の懸濁液となった。多くは緑色結晶として析出した。何らかの反応が起こり分子構造が変化していると期待された。しかし、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ でクエンチしたところ、原料が回収された。**7** の $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ (1:1)/ SO_2ClF 溶液中を水でクエンチしたところ、原料のみが回収された。他のカチオンも、水との反応では、原料のみが回収された。変換反応への応用には、脱離の起きない反応試薬を用いて温度を上げて長時間反応させることが必要であると考えられる。

DFT 計算による検討

多環式芳香族化合物とそのイオン化によって生じるカルボカチオンについて、DFT 計算を行った。分子構造を B3LYP/6-31G(d) によって最適化し、振動数計算によって基底状態であることを確かめた。カルボカチオン異性体のエネルギーを比較すると最も安定なものが、NMR で直接観測されたものであった。プロトン化位置は、酸素原子のオルト位とパラ位となる傾向が再現された。

次に NMR ケミカルシフトを GIAO-B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) によって計算した。カルボカチオンの NMR ケミカルシフトは、実験値と比べて、大きくなる傾向があった。これらは、GIAO-B3LYP/6-311+G(d,p) でよく知られた特徴である。NMR ケミカルシフト差から見積もった陽電荷分布は、実験値より多くの芳香環に分布していたが、分布の傾向は実験値を再現していた。Figure 6 に **8, 10-13** のプロトン化カチオンの最安定構造と NMR データ、陽電荷分布をまとめた。

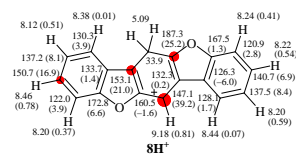


Figure 6. GIAO-B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) NMR data for carbocations from heteropolycyclic aromatic compounds (Change in chemical shifts to the corresponding parent compounds in parentheses). Red circles are roughly proportional to $\Delta\delta^{13}\text{C}$.

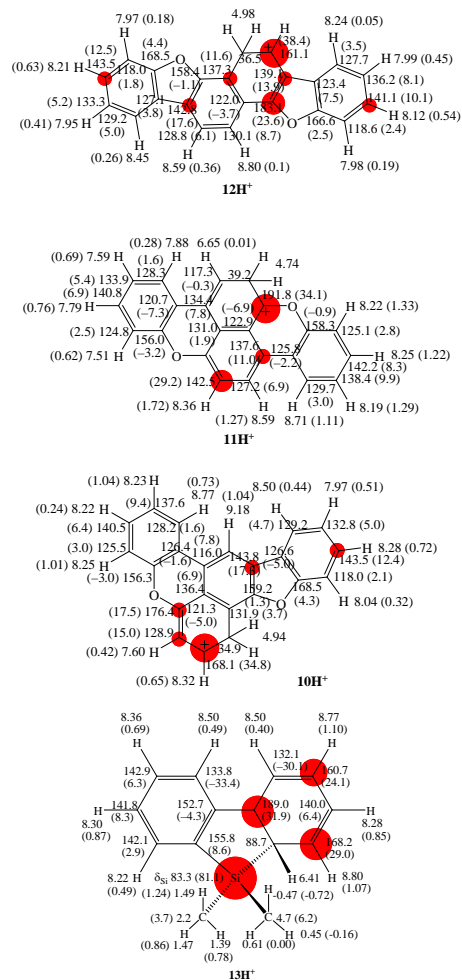


Figure 6 (continued).

NICS 値を計算したところ、陽電荷が多く分布している環ほど、カチオンになった際に芳香族性は大きく減少していた。

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 1 件)

Hanamura, M.; Kamada, J.; Amano, A.; Takeuchi, K.; Okazaki, T.; Hirai, K.; Kitagawa, T., Self-Sensitized Photooxygenation of a C60-Cycloheptatriene Dyad to Form Norcaradiene-Derived Endoperoxides, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 3257-3264

[学会発表] (計 22 件)

1) 普天間健・中川まどか・岡崎隆男・北川敏一, 超強酸中でベンゾナフトピランおよびジベンゾベンゾジフランおよびそれらの誘導体から発生するカルボカチオンの NMR 観測と DFT 計算による電子構造の解析, 第 92 回日本化学会春季年会, 2012.3.27, 慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜市)

2) 中西良太・岡崎隆男・北川敏一, イミダゾリウム系イオン液体中でのアルドール環化三量化反応による六置換ベンゼン誘導体の合成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012.3.27, 慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜市)

3) 中西良太・岡崎隆男・北川敏一, Synthesis of Hexa-Substituted Benzene Derivatives by an Aldol Cyclotrimerization Reaction in Ionic Liquid, 三重大学工学部国際シンポジウム, 2011.12.1, 三重大学(津市)

4) 普天間健・中川まどか・岡崎隆男・北川敏一, 超強酸中でベンゾ[*b*]ナフト[1,8-*de*]ピランおよびジベンゾ[*d,d'*]ベンゾ[1,2-*b:4,3-b'*]ジフランから発生するカルボカチオンの NMR 観測と DFT 計算による電子構造の解析, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011.11.7, 信州大学工学部(長野市)

5) 中西良太・岡崎隆男・北川敏一, イオン液体中での環式ケトンのアルドール環化三量化反応による六置換ベンゼン誘導体の合成, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011.11.5, 信州大学工学部(長野市)

6) 普天間健・中川まどか・岡崎隆男・北川敏一, 超強酸中でベンゾナフトピランおよびジベンゾベンゾジフランから発生するカルボカチオンの NMR 観測と DFT 計算, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011.9.22, つくば国際会議場(つくば市)

7) 中西良太・岡崎隆男・北川敏一, イオン液体中での環式ケトンのアルドール環化三量化反応による多環式ベンゼン誘導体の合成, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011.9.22, つくば国際会議場(つくば市)

8) 中川まどか・岡崎隆男・北川敏一, 超強酸中でベンゾナフトフランから発生するカルボカチオンの電子構造, 日本化学会第 90 回春季年会, H22.3.27, 近畿大学本部キャンパス

9) 山本祐之・岡崎隆男・北川敏一, イミダゾリウム系イオン液体中における 2 位置換芳香族ジアゾニウムイオンの脱ジアゾ化による環化反応, 日本化学会第 90 回春季年会, H22.3.27, 近畿大学本部キャンパス

10) 後藤大介・花村政暁・岡崎隆男・北川敏一, アリール C60 カチオンの発生と性質, 日本化学会第 90 回春季年会, H22.3.27, 近畿大学本部キャンパス

11) 伊藤弘二・岡崎隆男・北川敏一, 2-アダマンチル *p*-トルエンスルホナートのイミダゾリウム系イオン液体中におけるソルボリシス, 日本化学会第 90 回春季年会, H22.3.27, 近畿大学本部キャンパス

12) 梅村達彦・岡崎隆男・北川敏一, アダマンタン分子三脚-ベンゾクラウンエーテル連結化合物の合成と Au(111)面, 上における単分子膜の作製, 日本化学会第 90 回春季年会, H22.3.26, 近畿大学本部キャンパス

- 13) 岡崎隆男・北川敏一・新名主輝男・K. K. Laali, Stable-Ion and GIAO-DFT Study of Carbocations Derived From Multi-bridged [3_n] (n = 3, 4, and 5) Cyclophanes, Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, H21.12.16, 九州大学コラボレーション
- 14) 梅村達彦・岡崎隆男・北川敏一, アダマンタン分子三脚-ベンゾクラウンエーテル連結化合物の合成と Au(111)面上における単分子膜の作製, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, H21.11.8, 岐阜大学工学部
- 15) 中川まどか・岡崎隆男・北川敏一, 酸素原子を含む多環式芳香族化合物から超強酸中で発生するカルボカチオンの電子構造, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, H21.11.8, 岐阜大学工学部
- 16) 山本祐之・岡崎隆男・北川敏一, イミダゾリウム系イオン液体中における *o*-フェノキシ、*o*-ベンジル、*o*-ベンゾイルベンゼンジアゾニウムイオンの脱ジアゾ化による環化反応, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, H21.11.8, 岐阜大学工学部
- 17) 後藤大介・岡崎隆男・北川敏一, アリール C60 カチオンの発生と性質, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, H21.11.8, 岐阜大学工学部
- 18) 岡崎隆男・北川敏一・新名主輝男・K. K. Laali, 多架橋[3_n]シクロファンのプロトン化によって生じたカルボカチオンの NMR 観測, 第 20 回基礎有機化学討論会, H21.9.30, 群馬大学工学部桐生キャンパス
- 19) 梅村達彦・岡崎隆男・北川敏一, アダマンタン分子三脚-ベンゾクラウンエーテル連結化合物の合成と Au(111)面上における単分子膜の作製, 第 20 回基礎有機化学討論会, H21.9.28, 群馬大学工学部桐生キャンパス
- 20) 山本祐之・岡崎隆男・北川敏一, イミダゾリウム系イオン液体中における *o*-フェノキシ、*o*-ベンジル、*o*-ベンゾイルジアゾニウムイオンの脱ジアゾ化による環化反応, 第 20 回基礎有機化学討論会, H21.9.28, 群馬大学工学部桐生キャンパス
- 21) 中川まどか・岡崎隆男・北川敏一, 酸素原子を含む多環式芳香族化合物から超強酸中で発生するカルボカチオンの電子構造, 第 20 回基礎有機化学討論会, H21.9.28, 群馬大学工学部桐生キャンパス
- 22) 岡崎隆男・北川敏一・K. K. Laali, Experimental and DFT Studies of Carbocations Derived from Heteropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Dibenzofuran and Dinaphthofuran, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, H21.7.20, ルクセンブルク・ヘミサイクル会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡崎 隆男 (OKAZAKI TAKAO)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90301241