

研究成果概要

1. 研究課題

和文 Bay 領域選択的 π 拡張反応の開発
英文 Development of bay-region-selective π -extension reaction

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 瀬川 泰知	ローマ字表記 Yasutomo Segawa
所属大学・機関名 名古屋大学	英訳表記 Nagoya University
研究科専攻名・部課名等 大学院理学研究科	英訳表記 Graduate School of Science
役職名 特任准教授	英訳表記 Designated Associate Professor

3.研究目的、成果、今後の見通し

研究目的

本研究は、これまでにない『シンプルかつ汎用的な bay 領域選択的 π 拡張反応の開発』を基軸とした新規湾曲 π 共役化合物群の迅速合成が目的である。bay 領域は多環芳香族化合物(PAH)やヘテロ芳香環化合物に頻繁に見られる構造であるため、選択的 π 拡張反応によって新たに誘導可能な化合物群は非常に多岐に渡る。一方で、既存の bay 領域 π 拡張法は、拡張部位に置換基を必要とするもの、基質限定的な Diels-Alder 反応などに限られていたため、シンプルで汎用的な手法が広く望まれている。

具体的には、 β ハロオキシム誘導体やハロゲン化オキサリル誘導体と適切なルイス酸を併せ用いることで、bay 領域にエテニレンを拡張する反応が実現できると考えた。さらに、この手法を一般化し、様々な芳香族炭化水素に適用することで、多彩な構造と機能をもつ PAH の迅速合成を達成することを目的として研究を行なった。

背景

画期的な π 拡張反応は、合成可能な π 共役化合物の範囲を大きく広げ、ひいては多彩な物性の発現を可能にする。分子内 C-H/C-H 型環化反応(Scholl 反応)は、ヘキサベンゾコロネンを始めとした多種多様な π 共役分子の創製に貢献している。また近年では、パラジウム触媒による分子内 C-H/C-X 型環化反応、ジベンゾシロールやジベンゾボロールを用いた 1 段階 π 拡張反応など新たな手法が開発され、これらを用いて機能あふれる新規 π 骨格が次々と合成されている。一方で、芳香族化合物の bay 領域と呼ばれる部位を選択的に π 拡張する手法は非常に限られている。既存の bay 領域 π 拡張法は、反応させる bay 領域にあらかじめハロゲンなどの置換基を必要とし、また基質の立体的性質を変化させてしまう嵩高い置換基(ジアリールエテニレン基等)の導入に限られるものが多い。Scott らはニトロエチレンを求ジエン体に用いた bay 領域選択的 Diels-Alder 反応を報告している(ACIE 2010, 49, 6626, 下図 c)。これは bay 領域の 2 つの C-H をシンプルな無置換エテニレン基で置換する反応であり、理想的な bay 選択的 π 拡張反応形式である。しかしこの反応はペリレンおよびビスアンテンという基質限定的であり、著しく汎用性に乏しい。

研究成果

(1) β ハロオキシム誘導体を用いた π 拡張反応

β プロモオキシム誘導体と適切なルイス酸を併せ用いることで、ビフェニル誘導体からピレン誘導体を合成できると考えられる。想定反応機構は、ルイス酸が β プロモオキシムを 2 回活性化し、2 回の求核反応によって新たな 6 員環が生成する。

これについて、ビフェニル、フェナントレン、トリフェニレンといった bay 領域をもつ基質や、ナフタレン、フルオランテン、コロネン、コラニユレンといった類似の反応点をもつ基質について詳細に検討した。しかしビフェニルについて少量の生成物を得たのみであり、 β ハロオキシム誘導体の構造や反応促進剤であるルイス酸を種々検討を行っても良好な結果は得られなかった。また、検討の過程で、 β ハロオキシムの高い求電子性と揮発性に起因して、実験者によっては手にかぶれが生じることが分かった。よってこれ以上の検討は望ましくないと判断し、検討を中止するに至った。

(2) ハロゲン化オキサリルを用いた π 拡張反応

塩化オキサリルや臭化オキサリルは、2つの隣接する sp^2 炭素の両方が求電子性をもつため、本研究の目的に合致した π 拡張剤である。これについて、ビフェニルや2,2'-ビナフチルを基質に用いた bay 領域拡張反応を検討した。種々検討の結果、アルコキシ基を有する電子豊富な基質に対して bay 拡張反応が進行し、目的とする化合物を得た。しかし、ハロゲン化オキサリルと求核剤との反応では、副反応として脱カルボニルを伴う5員環形成反応が進行した。望みの6員環形成反応のみを選択的に進行させる条件を見出すために、ルイス酸や基質、反応条件を種々検討したものの、いずれの場合においても5員環と6員環はほぼ同程度の割合で進行してしまい選択性を発現させることはできなかった。

まとめ

以上本研究では、 π 共役化合物一般について広く求められている「bay 領域選択的 π 拡張反応」の開発を目的として研究を行なった。求電子的な性質をもつ2炭素ユニットとして β ハロオキシム誘導体およびハロゲン化オキサリル誘導体を選定し、ビフェニル、フェナントレン、トリフェニレン、ナフタレン、フルオランテン、コロネン、コラニューレン、2,2'-ビナフチルといった種々の多環芳香族炭化水素との反応を行った。活性化剤であるルイス酸の種類や量、反応温度や溶媒といった条件を種々検討し、目的とする6員環形成反応生成物を得ることに成功した。一方で、 β ハロオキシム誘導体については基質適用範囲が狭いことと実験者の手のかぶれを誘発する可能性があること、ハロゲン化オキサリル誘導体については副反応である5員環形成反応を抑えて選択性を出すことができなかった。

今後は、2炭素ユニットの設計をさらに進め、穏和な条件で選択的に反応が進行する方法を開発していきたい。