

研 究 報 告 書

「反応性分子が拓く π 共役系分子の多様性と機能」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研 究 者：羽村 季之

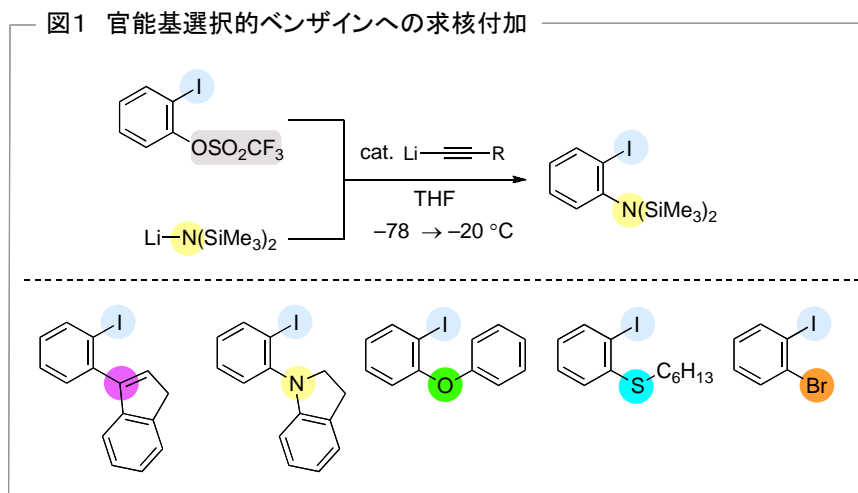
1. 研究のねらい

有機電導体や有機磁性体に代表される π 共役系有機化合物は古くより物性科学・材料科学における重要な物質群であるが、これら π 共役系分子を構成する芳香環・複素環化合物の合成には大きな制限があり、新物質創製への展開が阻まれている。本研究では、新しい物性や機能の宝庫である π 共役系分子をナノ領域のレベルまで精密に、しかも自在に合成する新しい合成方法論を開拓するため、あらかじめプログラム化された潜在的に高い反応性を持つ反応性分子の自発的ビルドアップによる複合構造、さらにはナノ構造体の選択的構築法の開発を目指す。

2. 研究成果

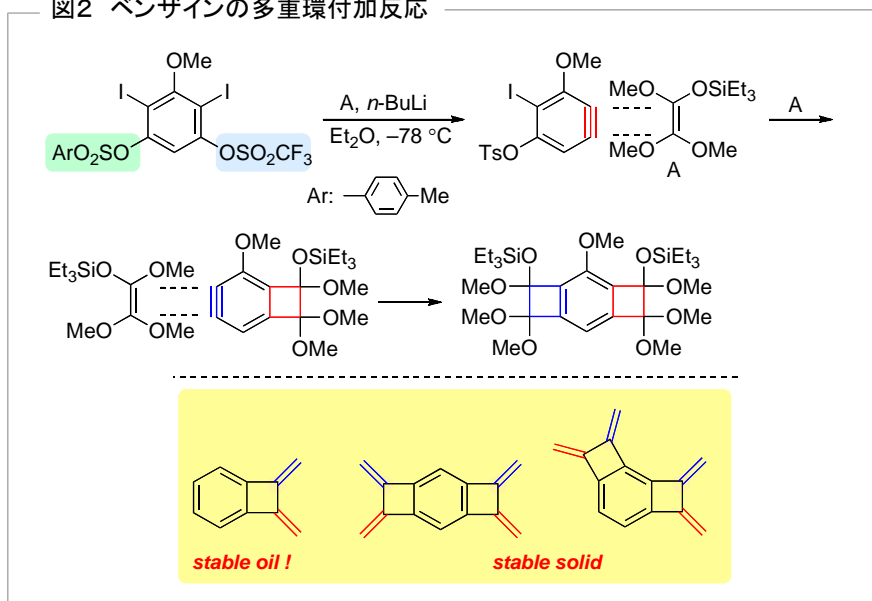
【ポリアラインの多重環状付加・多重付加・多量化】

高反応性コア分子の自発的ビルドアップとして、複数のベンザイン発生部位を持つポリアラインを取り上げ、その化学的性質について調べた。具体的には、多環式芳香族を母核とするポリアラインの効率的かつ選択的な発生法の開拓と、これに親反応性分子を収束的に集積化させる三つの方法(多重環状付加・多重付加・多量化)の開発である。検討の結果、アルキニルリチウムが官能基選択的なベンザインの発生剤として有効であることを見出し、この知見を活かしてさまざまな求核種を用いたベンザインへの官能基選択性に優れた付加反応を開発することができた(図 1)。



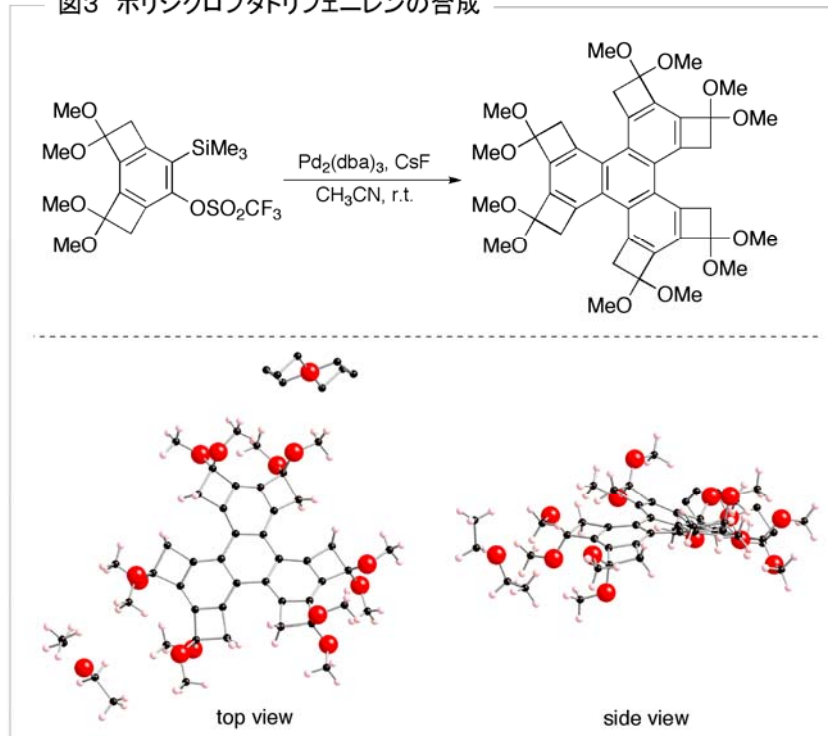
また、ポリアラインの多重環状付加を用いてポリシクロブタベンゼンをはじめとするさまざまな多環式芳香族分子のワンポット合成を行うことができた。特筆すべき点は、この多重環付加反応を利用して、これまで合成が困難であると考えられてきた四員環上にメチレン基を持つポリメチレンシクロブタベンゼンの合成を達成したことである。これらの分子の X 線結晶構造解析にも成功し、その構造的特徴を明らかにすることができた(図 2)。

図2 ベンザインの多重環付加反応



さらに、このベンザインの多重環付加反応と多量化反応とを組み合わせることにより、構造論的にも反応性の面からも興味を持たれる複数の四員環構造を持つ新規 π 共役系分子の合成を行うことができた。この分子は、反応性に富んだ複数の四員環を足掛かりとするさらなる官能基化が可能な点で合成的に有用である(図3)。

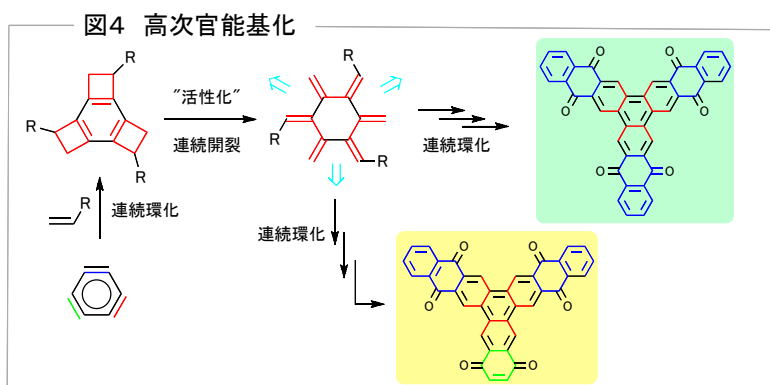
図3 ポリシクロブタトリフェニレンの合成



【多官能性反応性分子の高次官能基化】

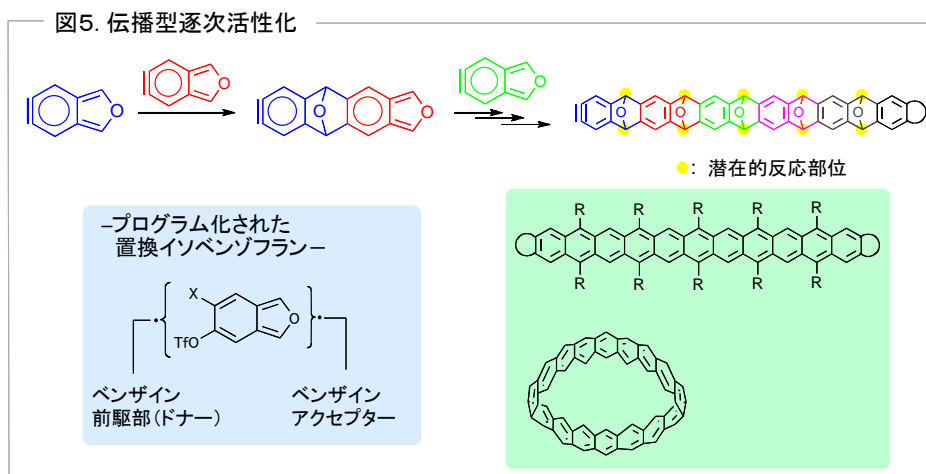
上述の反応により得られる生成物は種々の官能基を持ち、潜在的に多様な反応性を内在して

いる。そこで、これを新たに逐次活性化し、反応の連続性の確保による高次構造の構築を目指した。トリシクロブタベンゼンは三つの四員環の縮環による高い反応性を示すが、適切な条件下、三つの四員環が同時に開環したヘキサラジアレンに異性化することを見出した。そこで、これの 1,3-ジエン部位での π 共役成分による捕捉を試みたところ、三重環付加反応の進行により、拡張型の π 共役系分子を首尾よく与えることが分った。コアとなる芳香環に複数のひずみを付与し、これの適切な活性化による自発的ビルドアップにより複数の環構造を一挙に稼ぐ手法は、多様な π 共役系分子群の創製として有効である。さらに、この連続的官能基化を応用・展開し、拡張型 π 共役系分子の合成にも成功した(図4)。



【伝播型逐次活性化によるベンザインドナー・アクセプター分子の自発的ビルドアップ】

上述の多点型の逐次活性化と並行して、同一分子内に反応性部位(ドナー)と親反応性部位(アクセプター)とを持つ反応性コア分子の伝播型の逐次活性化法の開拓も行った。この方法論を実践するにあたり、分子内にベンザイン発生部位を持つ置換イソベンゾフランをコア分子として取り上げ、その性質を調べた。



その結果、反応性コア分子をベンザインドナー／ベンザインアクセプターとして交互に利用することにより、ベンザイン発生部位を持つ多環式構造を連続的に生成できることが分った(図5)。この反応で重要なことは、安定性の観点からこれまでその合成が容易ではなかったと考えられてきた置換イソベンゾフランをコア分子として用いていることである。実際、この反応操作をワンポットで逐次繰り返すと、潜在的反応部位を持つ高次酸素架橋体が効率よく得られることを見出した。この

合成方法論は、依然として未踏の領域である高次縮環構造を持つポリアセンやシクロアセン類の合成に応用できるものと期待できる。

3. 今後の展開

反応性分子の逐次活性化と連続的な高次官能基化を鍵として、ナノスケールに至るさまざまな π 共役系分子の合成のための新しい有機合成手法を開発することができた。今後、この手法によって得られる多様な π 共役系分子の新規物性の開拓と新しい機能の発見につながる重層的な研究を展開し、具体的な標的分子の合成とその化学的性質の解明を行うことによって、この方法論の完成度を高める。

4. 自己評価

芳香環上に三重結合をもつベンザインや芳香環に四員環が縮環したシクロブタベンゼンは、その高ひずみ構造に由来する独特の反応性に興味を持たれてきた。しかし、その高い反応性が故に、“その取り扱いが難しい”と見られてきた分子群でもある。本研究では、さまざまな高反応性分子をコアとする連続的な高次官能基化に取り組んできた。中でも、これまで不安定ですぐに壊れてしまうと考えられてきたいくつかの分子群が、実は適切な条件下では化学的に安定に取り扱えるという事実を明らかにできたことは特筆すべき点である。この貴重な発見は、これらをコアとするこれまでにない新しい骨格構築法の開発へと繋がった点で、その意義は大きいと考えている。実際、種々の高反応性分子を起点とするビルドアップにより、分子サイズの大きな新規 π 共役系分子群の合成を達成することもできている。今後は、この研究期間中に達成できなかった多様な π 共役系分子群の新規物性の開拓と、その知見を活かした、これまでにない新しい π 共役系機能性分子の創製を行いたいと考えている。

5. 研究総括の見解

高反応性のベンザインを効率よく発生できる試剤を見だし、それを利用してトリシクロブタベンゼンをはじめ反応性の多環式芳香族分子をワンポットで合成できることを示した。トリシクロブタベンゼンは、三つの四員環の縮環による高い反応性を示し、多様な π 共役系分子群の創製に利用することが出来る興味深い試剤であり、今後の研究の展開を期待する。

6. 主要な研究成果リスト

1. 論文(原著論文)発表

1.	Shin Iwata, Toshiyuki Hamura, Keisuke Suzuki: “Siloxo(trialkoxo)ethene Undergoes Regioselective [2+2] Cycloaddition to Ynones and Ynoates en route to Functionalized Cyclobutenediones”, <i>Chem. Commun.</i> 2010 , <i>46</i> , 5316–5318.
2.	Shinya Shinozaki, Toshiyuki Hamura, Yousuke Ibusuki, Kotaro Fujii, Hidehiro Uekusa, Keisuke Suzuki: “Hexaradialenes via Successive Ring Openings of Trisalkoxy tricyclobutabenzenes: Synthesis and Characterization”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2010 , <i>49</i> , 2248–2250. Highlighted in <i>Synfacts</i> 2010, 649.
3.	Tetsu Arisawa, Toshiyuki Hamura, Hidehiro Uekusa, Takashi Matsumoto, Keisuke Suzuki: “Linearly Fused Dicyclobutabenzenes via Dual, Regioselective Cycloadditions of 1,4-Benzdiyne Equivalent and Ketene Silyl Acetals”, <i>Synlett</i> 2008 , 1179–1184.
4.	Takeaki Suzuki, Toshiyuki Hamura, Keisuke Suzuki: “Ring Selectivity: Successive Ring Expansions of Two Benzocyclobutenes for Divergent Access toward Angular/Linear Benzanthraquinones”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 47 , 2248–2250 (2008). Highlighted in <i>Synfacts</i> 2008, 480.

2. 招待講演等

[国際]

1. Toshiyuki Hamura, Shinya Shinozaki, Keisuke Suzuki “Hexaradialenes via Successive Ring Openings of Trisalkoxytricyclobutabenzene: Synthesis, Reactivity, and Characterization” (Pacifichem, 2010, Dec. Hawaii)
2. Toshiyuki Hamura “ Hexaradialenes via Successive Ring Openings of Trisalkoxytricyclobutabenzene: Synthesis, Reactivity, and Characterization” (WOCJC-7, 2010, Sep. Taiwan)
3. Toshiyuki Hamura, Tetsu Arisawa, Keisuke Suzuki “Tetramethylenedicyclobutabenzene and Related Oxo-derivatives: Synthesis and Characterization”(ISNA13, Luxemburg)

[国内]

1. 羽村季之 “高反応性分子を駆使した新規 π 共役系分子の創製” 第37回有機反応懇談会、2010 年 7 月(京都大学)
2. 羽村季之 “ ひずみ芳香族化合物の合成・反応・構造” 超分子創製化学セミナー、2009 年 6 月(立命館大学)
3. 羽村季之 “Synthesis, Reactivity, and Structure of Strained Aromatic Compounds” ユビキタス情報化社会を支える光利用有機・高分子化学第1回国際シンポジウム、2008 年 12 月(九州大学先端物質化学研究所)
4. 羽村季之 “ ひずみ芳香族化合物の合成・反応・構造” 特別講演、2008 年 12 月(九州工業大学)

3. 受賞

2008 年 Thieme Chemistry Journals Award