

2023 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	平野 康次
研究機関名	大阪大学
所属部署名	大学院工学研究科
役職名	教授
研究課題名	多価カチオン種の創発と合成化学への展開
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

研究成果の概要

本年度は高反応性カチオン種の元素展開を図った。

まず、周期表で隣に位置するカルコゲンへの拡張を検討した。結果、メタンセレン酸ならびにスルフィン酸から、対応する高反応性カチオン種を発生させる新手法を開発した。本系では、それぞれがセレンジカチオンならびに硫黄ジカチオン等価体として働く。つまり、入手容易な単純炭化水素類に対して直接的にセレンならびに硫黄元素を埋め込むことで、対応するパイ拡張ジベンゾセレノフェンおよびチオフェンを一段階で得ることができる。実際に、この手法を用いることで、セレン含有 5 環式縮合セレノフェン誘導体の簡便合成に成功した。また、ヘテロ元素のみでなく、炭素に対しても同様の手法が有効であることがわかった。つまり、市販のケトンであるフルオレノンが炭素ジカチオン等価体として作用し、単純ビアリアルとの直接的脱水カップリングを経て、対応するスピロビフルオレンを与えることを見出した。スピロビフルオレンは特徴的なスピロ共役に基づく性質から、有機機能性材料の鍵骨格として頻繁に採用されている。そこで本手法を多重環化へと応用し、対応するパイ拡張型スピロビフルオレン誘導体を一段階合成することにも成功した。一方、リンと同族のヒ素への展開も進んだ。毒性が低く、市販もされているフェニルアルシンオキドからヒ素ジカチオンを発生させ、これとホウ素置換ビアリアルを反応させることで、一段階で対応するジベンゾアルソールを組み上げることができる。合成手法の欠如からその発展が大きく立ち遅れているヒ素含有パイ共役分子の進展を強力に後押しする成果である。これに関しては現在論文投稿の準備中である。さらに、前年度に見出していたホスホールの炭素—水素結合活性化の化学にも進展があり、新たに炭素—水素結合直接アルキニル化反応を開発することで、新規なリン含有高度パイ共役骨格をいくつか創出することに成功した。