

縫合反応による機能性拡張 π 共役化合物の迅速合成

研究ノート

新谷 亮*

Facile Synthesis of Functional Extended π -Conjugated Compounds
by the Stitching ReactionKey Words : Stitching Reaction, π -Conjugated Compounds, Rhodium Catalyst

はじめに

架橋型 π 共役有機化合物は、平面上に拡がった π 電子系による電子的・光学的特性から様々な有機材料としての応用が期待されている。なかでもケイ素で架橋された化合物はジベンゾシロールをはじめとして、これまでも様々な π 共役分子の設計・合成・応用に関する研究が成されている。しかしながら、従来の合成では予め π 電子系を連結させて π 共役分子を合成し、それをケイ素で架橋するという手法がよく用いられ、アクセス可能な分子骨格に大きな制約がある上、 π 共役系を拡張する際に逐次的な多段階反応を要することになる。したがって、ケイ素架橋型 π 共役化合物の合成および利用に関する研究分野においてブレークスルーをもたらすには、この問題を解決する新たな分子設計と革新的な高効率合成法の開発が急務である。このような背景のもと、最近我々は、新たな機能性材料開発への展開を念頭に、遷移金属触媒反応を用いた新規ケイ素架橋型 π 共役化合物の設計・合成に関する研究を行い、これまでにない化合物群を迅速に構築する手法を開発してきた。具体的には、比較的合成が容易なケイ素で架橋された2種類の前駆体を用い、遷移金属触媒によって縫い合わせるように一挙に複数の炭素-炭素結合を形成させて π 共役系を構築する「縫合反応」を独自に開発することで、従来法ではアクセス困難なケ

イ素架橋型 π 共役化合物の迅速合成を実現し、多様な骨格・置換基を持つ化合物合成へと展開した。

新規縮環オリゴシロールの合成と物性

本研究の最初の取り組みとして、ロジウム触媒を用いて2つの異なるオリゴ（シリレン-エチニレン）間を縫い合わせる縫合反応を考案し、新しい骨格を持つ縮環オリゴシロールの合成およびその物性評価を行った（図1）。

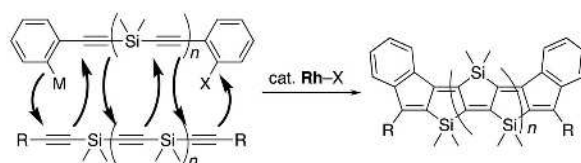


図1. 縫合反応による新規縮環オリゴシロールの合成

縫合反応による縮環オリゴシロール合成を実現するために、まずは最も単純な基質の組合せである化合物 **1** と **2** との反応によるジインデノシロール **Si1** の合成の検討を行った。その結果、ロジウム/シクロオクタジエン触媒を用いた式1の条件下、4つの炭素-炭素結合形成を経る目的の縫合反応が効率よく進行することを見出し、化合物 **Si1** を58%収率で得ることに成功した^{1a}。この反応条件を用いると、より長い基質の組合せである化合物 **3** と **4** から6つの炭素-炭素結合を形成させることにより、3つのケイ素を含む縮環オリゴシロール **Si3** の合成も可能である（式2）。また、量論量のロジウムを必要とするものの、5つのケイ素を含む生成物 **Si5** を合成することもできた（図2）。さらに、基質の組合せを適切に変えらるとともに反応条件を調整することで、2, 4, 6個のケイ素を含む類縁体 **Si2**, **Si4**, **Si6** についても合成を行った^{1b}。



* Ryo SHINTANI

1976年4月生まれ
マサチューセッツ工科大学大学院化学科
博士課程（2003年）
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
物質創成専攻 教授 Ph.D.
TEL : 06-6850-6230
E-mail : shintani@chem.es.osaka-u.ac.jp

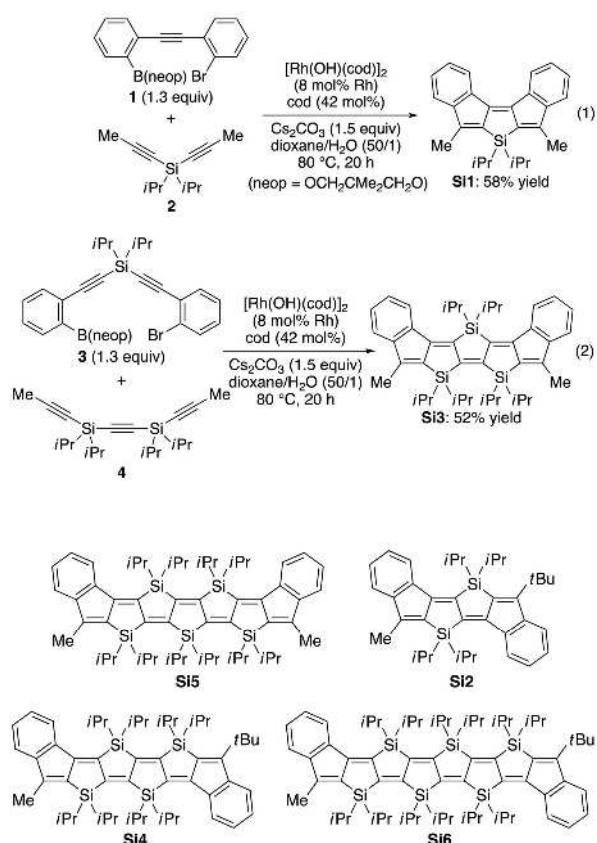


図2. 縫合反応により合成した縮環オリゴシロール

得られた化合物の大半について単結晶X線構造解析によって分子構造を調査し、想定どおり平面性の高い π 共役系を構築していることを確認した。また、 Si1 – Si6 の紫外可視吸収スペクトルにおいて、 $>400 \text{ nm}$ におけるモル吸光係数がシロールの数が増えるに従って増大するとともに、最大吸収波長もこの順に長波長シフトすることがわかった (図3)。さらに、これら一連の化合物の電気化学測定を行った結果、共役長が伸びる順に予想通り酸化電位が低

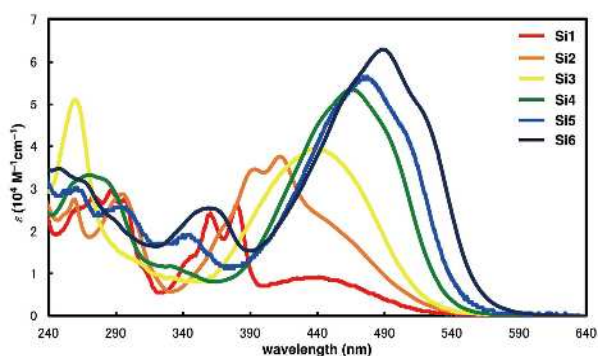


図3. Si1 (赤; $3.8 \times 10^{-6} \text{ M}$), Si2 (橙; $2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$), Si3 (黄; $4.2 \times 10^{-6} \text{ M}$), Si4 (緑; $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$), Si5 (青; $1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$), Si6 (藍; $2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$)の紫外可視吸収スペクトル (CH_2Cl_2 , 25°C)

下 (HOMOの準位が上昇) する一方で、一般的な拡張 π 共役化合物とは異なり、還元電位についてもこの順に低下 (LUMOの準位が上昇) することを見出した。DFT計算によってもこの特異な傾向が支持される結果を得ており、その起源について計算化学的に検討を行い、分子の末端構造の寄与が大きいことを明らかにした。

また、これら一連の化合物は可逆な2電子還元過程を示すことも見出しており、ケイ素で架橋された(ジベンゾ)フルバレンおよびその π 拡張類縁体としての性質を持つことが示唆された。フルバレンは半世紀以上も研究対象となっているが、その還元過程については詳細な研究が行われていなかったことから、今回得られた結果に基づき、実際にアルカリ金属を用いて Si1 および Si3 の化学還元を行い、ジアニオン種 $\text{M}_2\text{Si1}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{M}_2\text{Si3}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$)およびラジカルアニオン KSi1 を合成・単離した (式3, 図4)²。これらの単結晶X線構造解析、NMRおよびESR測定、理論計算を通じて、アニオン性フルバレン誘導体の系統的な研究を初めて行うことができた。

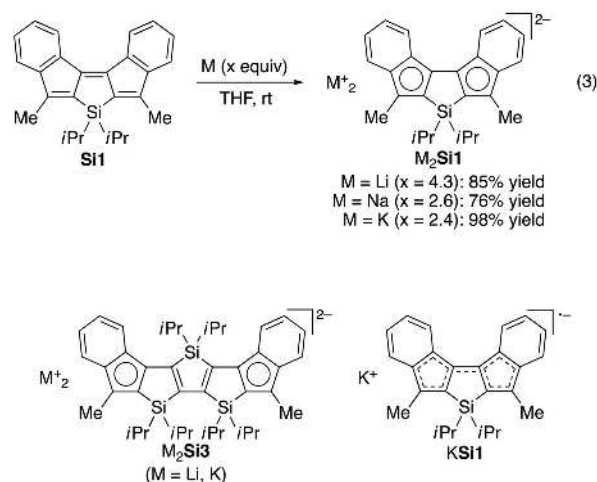


図4. 合成したジアニオンおよびラジカルアニオン

縫合反応のさらなる利用

今回開発した縫合反応は架橋部位がケイ素に限らず、同族の炭素、ゲルマニウム、また、硫黄やリンなどの新しい架橋型ジベンゾフルバレンの迅速合成法としても利用することができ (式4, 図5)³、架橋部位および末端置換基を変えることでその電子的・光学的性質を制御することが可能である。さらに、

本合成手法を用いると、従来法では合成が困難であった非対称ジベンゾペンタレンや多置換（ベンゾ）フルオレンなど、有用性の高い π 共役化合物を取敏性高く合成することができ、多様な置換基パターンを持つ化合物を迅速かつ自在にアクセスすることが可能となった（式5,6）⁴。

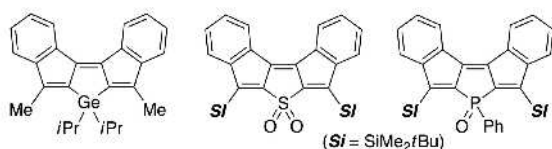
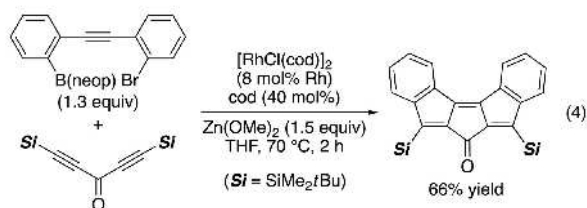
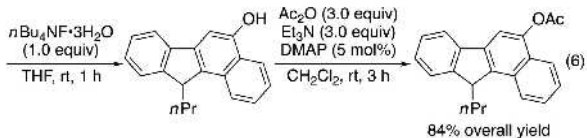
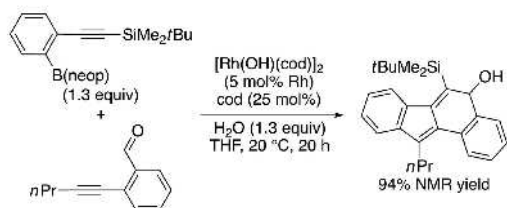
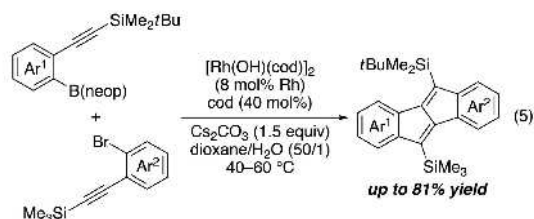


図5. 縫合反応により合成した架橋型ジベンゾフルバレン



おわりに

我々が新規に開発した「縫合反応」を用いることにより、従来法ではアクセスできなかった新しいケイ素架橋型 π 共役化合物の効率的な合成が可能となった。また、開発した本手法は、合成が困難な他の有用 π 共役化合物の合成においても有効であることを見出した。現在、この合成手法を用いた新たな機能性高分子の合成にも取り組んでおり、今後は高分子材料を含む様々な新しい π 共役有機材料の創出に向けて、研究のさらなる展開が期待される。

参考文献

- [1] (a) Shintani, R.; Iino, R.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3635. (b) Shintani, R.; Misawa, N.; Tsuda, T.; Iino, R.; Fujii, M.; Yamashita, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3861.
- [2] Takano, R.; Shintani, R.; Fukazawa, A.; Yamaguchi, S.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S.; Nozaki, K. *Organometallics* **2017**, *36*, 2646.
- [3] Shintani, R.; Kishikawa, S.; Nakamura, K.; Tsuda, T.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1072.
- [4] (a) Takahashi, K.; Ito, S.; Shintani, R.; Nozaki, K. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 101. (b) Nishida, M.; Shintani, R. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7475.