

2015年度 博士研究員研究成果報告書

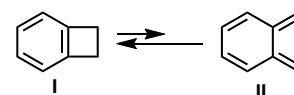
足立 和彦 (理工学研究科羽村研究室)

研究 課 題 安定型オルトキノジメタン類の合成

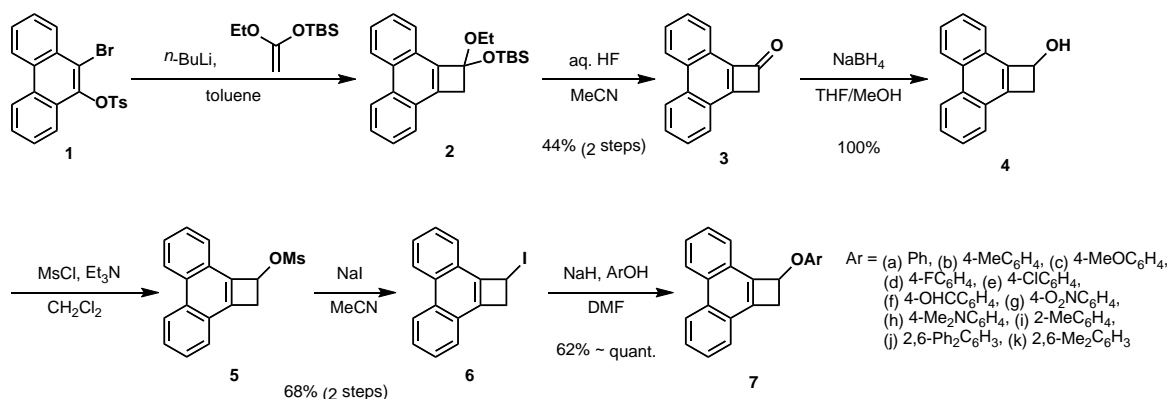
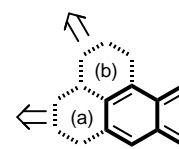
研究 期 間 2015年4月1日～2016年3月31日

研究 成 果 概 要 (日本文(全角)の場合は2,500字程度、英文(半角)の場合は90字×65行程度)

ベンゼン環に四員環が縮環したベンゾシクロブテン I は、高い歪みに由来する独特の反応性を秘めている。例えば、これを加熱すると電子環状反応により開環し、キノジメタンを与えるが、この性質を利用してさまざまな多環式化合物が合成されてきた。しかし、この反応は吸熱的であり、開環体 II が閉環体 I よりも約 8 kcal/mol 不利なため、キノジメタンを安定に単離・構造解析した例は事実上、皆無である。そこで、本研究では、安定型キノジメタン誘導体を合成し、その特異な構造を持つ π 共役系分子の化学的性質を明らかにすることを目的として研究を行った。



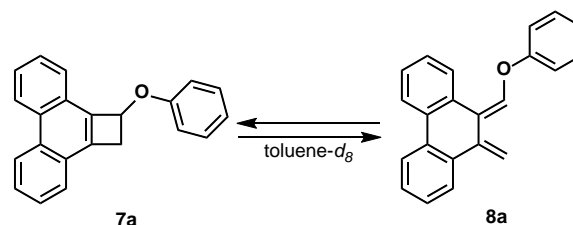
安定なキノジメタン誘導体を得る試みとしては、これまでに主に立体的要因をコントロールする手法がとられてきた。すなわち、反応活性な二重結合部位を環構造に組み込んだり、あるいは二重結合部位周りに立体的にかさ高い置換基を導入したりすることによって、四員環の生成を阻害し、キノジメタン構造を安定化するというものである。一方で今回私は、キノジメタンを安定化するための新規なアプローチとして、キノジメタンを電子的に安定化することを考えた。すなわち、ベンゼン環に π 共役部位を付与し、歪みエネルギーの解消による安定化が、芳香族性の損失による不安定化よりも十分に大きい系を構築することにより、安定化されたオルトキノジメタン類の合成とその単離を目指した。先行研究において、縮環するアセン類はベンゾシクロブテンに対して“横”方向に伸ばす(右図(a))よりも、“斜め”方向に伸ばす(右図(b)) ことにより大きく安定化することができることがわかっている。本研究ではそのような“斜め”に伸ばしたアセン類の中でも、開環体と閉環体のエネルギー差が十分に小さいと見積もられた(約 3 kcal/mol) フェナントレンを基盤とする化合物を研究対象とし、その合成を行った (Scheme 1)。



Scheme 1

まず、フェナントレンキノンを出発物質として容易に得られるプロモトシラート **1** を用いて、[2+2]環付加反応を行った。すなわち、**1** とケテンシリルアセタール **2** のトルエン溶液に *n*-BuLi を作用させると[2+2]環付加反応が進行し、環付加体 **3** を与えた。次に、**3** を酸性で処理し、ケトン **4** へと誘導した後、NaBH₄による還元、メシル化、ヨウ素化を経ることで対応するヨード体 **6** を得た。さらに **6** をNaH存在下、種々のフェノール誘導体と反応させることで種々のシクロブタフェナントレン誘導体 **7** を得た。

得られた **7** をtoluene-*d*₈溶液中で加熱したところ、NMRによる観測の結果、四員環が開裂したキノジメタン **8** がシクロブタフェナントレン **7** との混合物として得られた。右に、その一例を示した。すなわち、フェノキシ基を有するシクロブタフェナントレン **7a** を 90 °C で 60 分間加熱したところ、四員環の熱的開環によって生じるキノジメタン **8a** と閉環体である **7a** の平衡状態になり、その比は **7a/8a** = 76:24 となった。



7 と **8** の生成比は四員環状の置換基の電子供与性の影響を大きく受けることがわかった。右に NMR により見積もった各置換基における **7** と **8** の生成比を示してあるが、強い電子求引性基であるホルミル基やニトロ基を有するキノジメタン類 **8** は平衡が閉環体 **7** に大きく偏っている (**7f/8f** = 92:8, **7g/8g** = 95:5) 一方で、電子供与性置換基であるメトキシ基やジメチルアミノ基を有する化合物において **8** の生成比が増大することが確認できた (**7c/8c** = 66 : 34, **7h/8h** = 52:48)。これは Houk らによって提唱された、シクロブテン開環の遷移状態における置換基と四員環部の軌道相互作用によって理解できる。すなわち、電子供与性が強い置換基ほど、遷移状態において四員環部の空軌道と強く相互作用し遷移状態のエネルギーを低下させるため、四員環の開環が促進されたと考えられる。一方で興味深いことに、置換基としてメチル基を導入した場合、酸素原子のオルト位の方がパラ位へ導入した場合よりも開環体の生成に有利に働くことが明らかとなった (オルト位 : **7i/8i** = 65:35; パラ位 : **7b/8b** = 77:23)。さらに、オルト位に導入する置換基の数が増えるほどその平衡が大きく **8** に偏り、**7j/8j** 及び **7k/8k** では開環体が主生成物として得られるようになった (**7j/8j** = 33 : 67; **7k/8k** = 15 : 85)。

compounds	molar ratio
7a/8a	76 : 24
7b/8b	77 : 23
7c/8c	66 : 34
7d/8d	81 : 19
7e/8e	88 : 12
7f/8f	92 : 8
7g/8g	95 : 5
7h/8h	52 : 48
7i/8i	65 : 35
7j/8j	33 : 67
7k/8k	15 : 85

なお、このような熱的開環によって生じた **8a** は熱力学的に安定化されており、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離することが可能であった。現在、種々の誘導体に関する単離の検討を行っており、今後種々の置換基を有する **8** の反応性や物性の解明を目指していく予定である。

<学会発表予定>

「安定型オルトキノジメタン類の合成と性質」 ○足立和彦・廣瀬俊輔・羽村季之 日本化学会第96春季年会 (1H4-08) 2016年3月24-27日(同志社大学・京田辺)