

研究課題	鞍型分子テトラフェニレン誘導体の新規合成法開発		
氏名	山田 道夫	所属	自然科学系分子化学分野
		職名	准教授
APRIN e-ラーニングプログラムの受講		<input checked="" type="checkbox"/> ←受講済の場合はチェックをすること	
<p>【研究成果の概要】（文字の大きさ9ポイント・字数800字～1600字程度）</p> <p>当研究室ではこれまで、プロパルギルカルボン酸エステル誘導体を遷移金属触媒によって活性化することで生じる反応活性種が、フラレーンの誘導体化に有用であることを見出している。さらに最近になって、カルボン酸エステル構造をリン酸エステル構造に置き換えたプロパルギルリン酸エステル誘導体を用いることで、6-endo-dig環化とプロトデメタレーションによるジエニルリン酸エステル誘導体の生成、続くフラレーンとの[4+2]環化付加とさらなるリン酸部位の脱離反応がドミノ式に進行し、フラレーン表面上にシクロヘキサジエン構造を一段階で構築できることを発見した。申請者が開発したこの反応において、フラレーンの代わりにアルキンを用いて同様の反応を引き起こすことができれば、有機化学において最も重要な構造モチーフの一つであるベンゼン環を一段階で構築することができることと期待される。そこで本研究ではプロパルギルリン酸エステルを用いたベンゼン環構築反応を開発し、従来の合成法では多段階の反応を要し収率の低いベンゼン環構造体の一つであるテトラフェニレンの新規合成法の確立を目指すこととした。</p> <p>はじめに、ジクロロメタンに溶解した2-メチル-3-ブチン-2-オールに対してトリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、クロロリン酸ジフェニルを加え室温で反応を行い、2-メチルブト-3-イン-2-イルジフェニルフォスフェート (1) を収率77%で合成した。本反応を含め、反応混合物からの生成物の精製単離にはシリカゲルカラムクロマトグラフィー及び中圧カラムクロマトグラフィーにて実施した。</p> <p>次にモデル実験として、電子求引基により活性化されたアルキンである、ジメチルアセチレンジカルボキシレート (3) を基質として塩化銅(I)存在下にて1との反応を行い、ベンゼン環の構築を試みた。その結果、ベンゼン環が構築された目的物であるジメチル4-フェニルフタレートの生成を¹H NMRでは観測されたものの、収量が少なく単離には至らなかった。</p> <p>そこで、1に対して遷移金属触媒を作用させた際に発生する反応活性な中間体であるジエニルリン酸エステル誘導体 (2) の合成を別途行うこととし、3-メチル-2-ブテナールをテトラヒドロフランに溶解し、クロロリン酸ジフェニル、<i>t</i>-ブトキシカリウム、<i>N</i>-メチルピロリジノンを加えて室温で反応を行い、収率76%で化合物2を得た。そこで、2と3との反応を行ったところ、収率100%で目的物であるジメチル4-フェニルフタレートを得ることができた。</p> <p>以上の結果を踏まえ、歪んだアルキン構造を含む5,6,11,12-テトラデヒドロジベンゾシクロオクテン (4) を基質に用いたベンゼン環構築反応によるテトラフェニレンの合成を試みることにした。その結果、塩化銅(I)存在下での4と1との反応、及び4と2との反応、のいずれの反応条件においてもテトラフェニレンの生成は認められなかった。以上の結果から、遷移金属触媒を用いた反応では、遷移金属触媒がプロパルギルリン酸エステルの活性化だけでなく、基質のアルキン部位にも配位してしまうことでさらなる反応を阻害してしまっていることが考えられる。また、ジエニルリン酸エステル誘導体を用いた反応の進行のためには、電子求引基によるアルキン活性化が必要であり、化合物4のような立体歪みだけでは活性化は十分ではなく、さらなる反応性を示さないことが考えられる。以上のように本研究ではターゲットであるテトラフェニレン誘導体の合成には至らなかったものの、リン酸エステル化合物を用いたベンゼン環構築に関する知見を得ることができた。今後は、アルキンの反応性や遷移金属触媒の種類を精査した上で、電子求引性置換基をもつ環状アルキンなどからのテトラフェニレン構造の構築を目指す予定である。</p>			
<p>【研究成果発表方法】</p> <p>現時点では学術誌への論文投稿や学会発表をするためにはデータが十分ではないため、さらなる実験が必要である。今後の研究の進展に応じて学術雑誌への論文投稿及び学会発表（日本化学会春季年会もしくは基礎有機化学討論会）を検討する。</p>			

※発表論文名（口頭発表を含む）、氏名、学会誌等名（投稿中・投稿予定・執筆中）を記入すること。

※本経費を用いて、報告書（冊子等）を作成した場合には、本様式とともに1部を提出すること。

なお、提出された報告書は教育実践研究推進本部を通じて附属図書館へ寄贈する。