

平成 30 年 5 月 16 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05412

研究課題名(和文) 歪共役系分子の化学：高歪み炭素 骨格および4 反芳香族分子の構築と物性の解明

研究課題名(英文) Chemistry of Strained Conjugation System: Synthesis and Properties of Highly Strained Carbon sigma-Bond and 4 pi Antiaromatic Molecules

研究代表者

中本 真晃 (Nakamoto, Masaaki)

広島大学・理学研究科・准教授

研究者番号：90334044

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高歪み炭化水素分子のテトラヘドランが、シクロブタジエンの原子価異性体の一つであることに着目し、光誘起異性化による定量的なシクロブタジエンの合成方法を開発した。シクロブタジエンは4 pi反芳香族性を示す歪みの大きな分子であるので、安定な化合物としての研究は限定的であった。本研究では、ケイ素置換基の立体的かつ電子的に安定化された反芳香族分子を合成し、その構造や性質について実験および理論の両面から検討した。その結果、テトラヘドラン誘導体の合成に成功し、その誘導体の多くはシクロブタジエンへと変換できた。また温度可変EPR測定により、三重項のシクロブタジエンの初観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：Tetrahedrane is a hydrocarbon with highly strained C-C sigma bonds and one of the valence isomers of cyclobutadiene. Therefore, thermally stable tetrahedrane derivatives are considered as the best synthetic precursors of elusive cyclobutadiene derivatives. Recently we have developed a quantitative and reliable method for synthesizing cyclobutadiene by photo-induced isomerization of the corresponding tetrahedrane precursors. Since cyclobutadiene is a molecule with highly strained 4 pi antiaromatic molecules, research of a stable compound was limited. In this study, we successfully synthesized a sterically and electronically stabilized antiaromatic molecule using silicon substituents. Up to now, more than 20 stable tetrahedrane derivatives have been successfully synthesized, and most of them could be converted into corresponding isomer of cyclobutadienes. We also succeeded in the first observation of triplet cyclobutadiene by variable temperature EPR measurement.

研究分野：有機典型元素化学

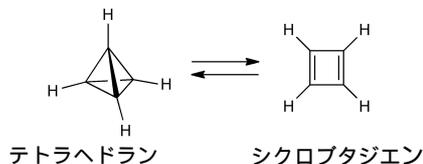
キーワード：シクロブタジエン 反芳香族性 高歪結合 ビラジカル 光異性化

### 1. 研究開始当初の背景

テトラヘドラン (tetrahedrane) とは、正四面体をした「超高歪み炭素結合」で形作られた炭化水素分子のことである (Chart 1)。骨格を形成する結合角は全て  $60^\circ$  と、理想的な  $sp^3$  炭素結合角の  $109.5^\circ$  から大きく歪んでいる。この結合角歪みは現在知られているあらゆる有機化合物の中で最も大きいと考えられており、テトラヘドランに蓄えられた歪みエネルギーは約  $590 \text{ kJ/mol}$  に達すると計算されている。この値は通常の炭素-炭素単結合エネルギー  $350 \text{ kJ/mol}$  をはるかに越えているが、1978年に Maier らは4つの *tert*-ブチル基を導入したテトラヘドランの合成に成功した (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 520 (1978))。我々はケイ素置換基を導入した誘導体を合成し、*tert*-ブチル体と比べて熱安定性が格段に向上していることを報告した (*J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13819 (2002))。ケイ素置換基には、高歪み結合を安定化する顕著な効果が認められる。高周期典型元素の効果を利用して、炭素共役系に直接結合したテトラヘドラン誘導体としては初めての安定な化合物を報告した (*J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3172 (2009))。

ケイ素置換基の利点は、高歪み骨格結合の安定化のみならず、官能基変換を可能にしたことも挙げられる (*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12684 (2003), *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 10740 (2014))。ケイ素置換基の一つは容易にリチウム原子で置き換えることができ、リチウム化合物が得られる。リチオ体を用いることで、テトラヘドランダイマーやスルフィド誘導体を含む、現在までに20を越える誘導体を合成してきた (*J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11504 (2011))。テトラヘドランは飽和炭化水素であるが、その骨格 C-C 結合は大きな歪みのために通常の炭素結合と比較すると明らかに高いエネルギー準位にある。またテトラヘドランはシクロブタジエンの原子価異性体でもある (Chart 1)。

Chart 1



### 2. 研究の目的

有機分子の電子物性は共役電子系の設計によって決まる。電子系は電子物性に際立った影響を与えることは少ないと考えられてきたが、高歪み電子系や高周期元素電子系においては「共役」が発現し、分子の特性を決定する重要な要素となる。本研究では、高歪み炭素結合からなる正四面体炭化水素分子、テトラヘドランとその原子価異性体であるシクロブタジエンを研究対象として、光や熱等の外部刺激によって誘起

される分子変換のしくみに関して実験的および理論的に解明することを研究目的として取り組んできた。

置換1,3-シクロブタジエンは、低温マトリクス中で発生させることはできるが、速やかに二量化するのでシクロブタジエンの化学的反応性については不明な点も多い。炭素4員環内に二重結合を2つもつ4系には通常の有機分子には見られない以下のような性質が知られている。

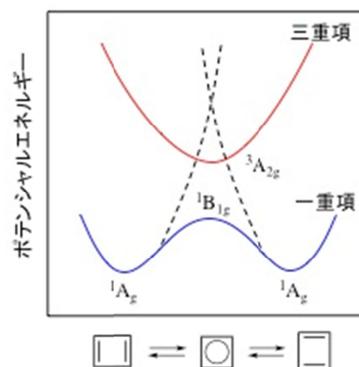
(1) 最安定構造は長方形であるが、結合長が等しくなって正方形になるとピラジカル性を生じる。

(2) 三重項では、正方形シクロブタジエンの方が一重項よりも安定になるが、このような例は未だ見つかってはいない。

(3) 置換シクロブタジエン誘導体に関する理論研究は以前より活発になされてきており、比較的小さな一重項-三重項のエネルギーギャップを持つ。

正方形シクロブタジエンでは縮退した2つの SOMO をもつこととなるが、長方形に変形することで縮退はとける。長方形シクロブタジエンは、非常に低いエネルギー準位の LUMO をもつことも特徴の一つであり、シクロブタジエンの反応を考える上で重要である。一方、正方形シクロブタジエンの三重項状態はこれまでに観測された例はなく、理論的予測によると、励起状態で芳香族性を獲得し安定な異性体として存在することが示されている。

Chart 2



### 3. 研究の方法

テトラヘドラン誘導体は、シクロブタジエンの合成前駆体とみなせる。我々はアリール置換テトラヘドランの光反応によって定量的にシクロブタジエンが得られることを見出した。この反応では光励起による電子移動過程を含み、現在知られているシクロブタジエン誘導体の合成方法としては最も汎用性が高い。そこで、これまでに合成したテトラヘドラン誘導体に関して、光および熱異性化を検討した。得られたシクロブタジエンは4

反芳香族分子であるため非常に高反応性の電子系分子であると予想されるが、少なくとも2つ以上のケイ素置換基によって速度論的に安定化されているために、不活性ガ

ス雰囲気下で単離することができた。X線結晶構造解析やNMRなどを用いて分子構造を明らかにし、紫外可視吸収スペクトルやDFT計算によって環状4電子系の反芳香族性に関する電子状態について考察した。また反芳香族分子における付加環化反応を調べる等、新しい環状系分子としての特性を調査した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 正方形シクロブタジエンの初観測

シクロブタジエンの固体状態での温度可変EPR測定を77-122 Kの範囲で行ったところ、77 K以上で三重項ジラジカル種に特徴的な3本のシグナルが観測された。1303 Gのシグナルは  $M_s = \pm 2$  の遷移に帰属されるシグナルであり、2263 Gと4096 Gのシグナルは  $M_s = \pm 1$  のシグナルである ( $\nu = 9.294$  GHz)。このスペクトルから得られるゼロ磁場分裂パラメータは  $D = 0.171$  cm<sup>-1</sup>,  $E = 0$  cm<sup>-1</sup> だった。これは対称性の高い構造、すなわち正方形であることを示している。観測された3つのシグナル強度は温度に依存して大きく変化することが観測された。シグナル強度の温度依存性は可逆的であり、三重項ジラジカルは基底状態ではなく、温度の上昇とともに存在比率が大きくなる励起三重項種であることが明らかになった。EPRシグナル強度は、磁化率と比例関係にある。磁化率の温度依存性はBleaney-Bowers equationによって与えられ、シグナル強度の温度依存性から一重項-三重項エネルギー差の  $E_{ST} = 13.9 \pm 0.8$  kcal/mol と決定した。実験結果と量子化学計算によって求めた  $E_{ST}$  およびゼロ磁場分裂パラメータを考慮すると、観測されたシグナルは正方形三重項シクロブタジエンのジラジカル構造に由来すると帰属して間違いない。温度の上昇とともにシグナル強度は増加し、かつこのシグナル強度の温度依存性は可逆的であったことから、350 K以上では一重項と三重項の平衡にあることが明らかになった。

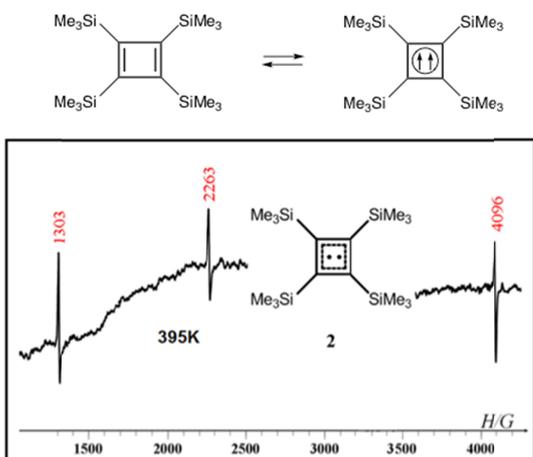


Figure 1. EPR Spectrum of Triplet

#### Cyclobutadiene

##### (2) リン置換基を導入したテトラヘドランの合成と光反応性

置換基の電子的性質が高歪み炭素結合にどのような影響を及ぼすのか、また炭素骨格の歪みの解放による反芳香族分子の構築に関する知見を深めるために、リン置換基を導入したテトラヘドラン誘導体を合成し、その異性化を検討した。

既報の合成法を参考にして、(Mes<sub>2</sub>P-)を有するテトラヘドランを合成した。続いて9,10-ジシアノアントラセン存在下、420 nm以上の照射を行うと、反応は定量的に進行しシクロブタジエンが得られた。シクロブタジエンの分子構造はX線結晶構造解析により結合交替のある長方形構造であることが明らかになった。

2つの置換基を変換したテトラヘドラン誘導体は、構造的特徴だけでなく、その異性化にも興味を持たれる。最近、我々は段階的なリチオ化に成功しており、2つのフェニル基を導入したテトラヘドランの合成法を開発した。そこで、ジメシチルホスフィノテトラヘドランにおいてもさらなる置換基変換を行ったところ、2つのリン置換基を導入したテトラヘドラン(3)の合成にも成功した(収率55%)。空气中、室温で安定な無色結晶として単離でき、X線結晶構造解析によって分子構造を明らかにした。

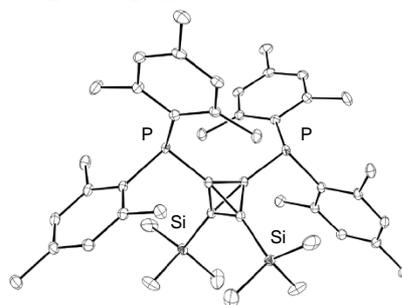


Figure 2. ORTEP drawing of tetrahedrane 3.

##### (3) 二重結合の回転を伴うケイ素置換シクロブタジエンの反応性

炭素二重結合の回転は結合の開裂を伴うことから回転障壁は大きく、熱反応によるE-Z異性化は容易に進行しない。しかし、シクロブタジエンと共役した炭素二重結合では室温程度でも容易にE-Z異性化が進行することがわかった。

シクロブタジエンは炭素四員環内に4電子を有することから反芳香族分子に分類され、一般的な共役ジエンとは異なる性質を示す。近年、我々はテトラヘドランの光異性化反応を利用して、系置換基を導入したシクロブタジエン誘導体の合成に成功している。

系へと共役を拡張したシクロブタジエンでは特異な電子状態になることが予想され、例えば顕著なピラジカル性を示すことが明らかになっている。シクロブタジエンに二重

結合を導入したシクロブタジエニルエテン (*E*)-1 を合成し、その反応性について検討した。*(E)*-1 のベンゼン溶液を遮光下、室温にて放置したところ、2 が得られた。これは二重結合の回転に続き、分子内環化反応が進行することを示している。この反応の速度解析を行なったところ、二重結合の回転を含む活性化エネルギー  $G^{\ddagger}_{298\text{ K}}$  は  $22.5 \pm 1.2$  kcal/mol と見積もられた。

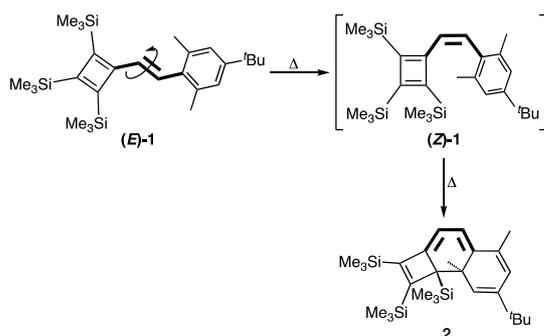


Figure 3. Thermal *E-Z* Isomerization of Vinylene Bridged Cyclobutadiene Derivative.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- (1) Spectroscopic Observation of the Triplet Diradical State of a Cyclobutadiene. Kostenko, A.; Kobayashi, Y.; Tumanskii, B.; Nakamoto, M.; Sekiguchi, A.; Apeloig, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 10183-10187 (2017) (John Wiley & Sons) 査読有. DOI: 10.1002/anie.201705228
- (2) Isolation of Hypervalent Group-16 Radicals and Their Application in Organic-Radical Batteries. Imada, Y.; Nakano, H.; Furukawa, K.; Kishi, R.; Nakano, M.; Maruyama, H.; Nakamoto, M.; Sekiguchi, A.; Ogawa, M.; Ohta, T.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 479-482 (2016) (アメリカ化学会) 査読有. DOI: 10.1021/jacs.5b10774
- (3) Improving Battery Safety by Less Formation of Li Dendrite with Amorphous Silicon Polymer Anodes. Maruyama, H.; Nakano, H.; Ogawa, M.; Nakamoto, M.; Ohta, T.; Sekiguchi, A. *Scientific Reports* **5**, Article number: 13219 (2015) 査読有. DOI: 10.1038/srep13219
- (4) Diphenyltetrahedrane Derivative: a Molecule with an Extended  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  Conjugation. Kobayashi, Y.; Nakamoto, M.; Sekiguchi, A.; *Chem. Lett.*, **44**, 206-207 (2015) (日本化学会) 査読有.

DOI: 10.1246/cl.140967

- (5) 正方形型シクロブタジエンの初観測に成功, 中本 真晃・Yitzhak Apeloig, 関口章, *化学*, **72**, 32-36 (2017) 査読無.

〔学会発表〕(計 18 件)

- (1) 二重結合の回転を伴うケイ素置換シクロブタジエンの反応性. 岡庭 健斗・中本 真晃・関口 章, 第 97 回春期年会, 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 横浜市, 平成 29 年(2017 年) 3 月 16-19 日.
- (2) *E-Z* 異性化に及ぼす反芳香族分子の効果: アルケニルシクロブタジエンの合成, 構造及び反応性. 岡庭 健斗・中本 真晃・関口 章, 第 43 回有機典型元素化学討論会, 仙台市民会館, 仙台, 平成 28 年 12 月 8 日(木)~10 日(土)
- (3) リン置換基を有するテトラヘドラン誘導体の異性化反応. 岩崎 真子・中本 真晃・関口 章, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 安芸グランドホテル, 広島県廿日市市, 平成 28 年 10 月 7 日(金)~8 日(土)
- (4) 分子内にオレフィンをも有する共役拡張シクロブタジエンの合成, 構造及び反応性. 岡庭 健斗・中本 真晃・関口 章, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 安芸グランドホテル, 広島県廿日市市, 平成 28 年 10 月 7 日(金)~8 日(土)
- (5) 反芳香族分子における 共役効果: アルケニルシクロブタジエンの合成と構造. 岡庭 健斗・中本 真晃・関口 章, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 平成 28 年 9 月 1 日(木)~3 日(土)
- (6) Electrochemical Properties of Stable Silyl Radical and Amorphous Silicon Polymer as an Electrode in Battery. 感性化学種が拓く新物質科学 第 3 回若手国際シンポジウム, Masaaki Nakamoto, Hitoshi Maruyama, Hideyuki Nakano, Masahiro Ogawa, Toshiaki Ohta, Akira Sekiguchi, 名古屋大学, March 9 (Wed), 2016 - March 10 (Thur), 2016
- (7) 共役系を有するシリル置換テトラヘドラン誘導体の合成と光異性化. 岡庭 健斗・中本 真晃・関口 章, 第 96 回春期年会, 同志社大学 京田辺キャンパス 平成 28 年(2016 年) 3 月 24 日(木)~27 日(日)
- (8) リン置換基を有するテトラヘドランの段階的合成と光誘起異性化反応. 岩崎 真子・中本 真晃・関口 章, 第 96 回春期年会, 同志社大学 京田辺キャンパス 平成 28 年(2016 年) 3 月 24 日(木)~27 日(日)
- (9) シリル置換シクロブタジエニル誘導体と芳香族分子の付加環化反応. 庄子 由佳子・稲垣 佑亮・中本 真晃・関口 章, 第 96 回春期年会, 同志社大学 京田辺キャンパス 平成 28 年(2016 年) 3 月 24

- 日(木)~27日(日)
- (10) フェニレン架橋シクロブタジエン誘導体の合成とピラジカル特性. 小林譲・中本 真晃・古川 貢・関口 章, 第96回春期年会, 同志社大学 京田辺キャンパス 平成28年(2016年)3月24日(木)~27日(日)
- (11) Synthesis of the New Cyclobutadiene Derivatives by Photoisomerization of Tetrahedranes. Yuzuru Kobayashi, Masaaki Nakamoto, Akira Sekiguchi, THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015, Honolulu, Hawaii, USA. Dec. 15-20, 2015
- (12) ジホスフィノテトラヘドランの合成と反応: 高歪骨格炭素に及ぼすヘテロ元素の効果. 岩崎真子・中本真晃・関口章, 第42回有機典型元素化学討論会, 名古屋大学 野依記念学术交流館、平成27年12月3日(木)~5日(土)
- (13) Synthesis and Reactivity of the New Silyl-substituted Cyclobutadiene Derivatives. Yuzuru Kobayashi, Masaaki Nakamoto, Akira Sekiguchi, The 5th Asian Silicon Symposium, Lotte City Hotel Jeju, 10.18-21, 2015
- (14) 複数のリン置換基を有するテトラヘドラン誘導体の合成と構造と反応. 岩崎真子・中本真晃・関口章, 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, ラフォーレ琵琶湖, 滋賀県守山市 2015.10.23-24
- (15) パラフェニレン架橋シクロブタジエン誘導体の合成とピラジカル特性の解明. 小林譲・中本真晃・古川 貢・関口章, 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, ラフォーレ琵琶湖, 滋賀県守山市 2015.10.23-24
- (16) シクロブタジエン誘導体と芳香族化合物との反応性. 庄子由佳子・中本真晃・関口章, 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, ラフォーレ琵琶湖, 滋賀県守山市 2015.10.23-24
- (17) シクロブタジエン誘導体を用いたベンゼンの開裂. 庄子由佳子・稲垣 佑亮・中本真晃・関口章, 第26回基礎有機化学討論会, 愛媛大学・松山大学、平成27年9月24日(木)~26日(土)
- (18) 嵩高い置換基を有するシクロブタジエンの合成と反応性. 中本 真晃・稲垣 佑亮・小林譲・池田有里・庄子由佳子・関口 章, 感応性化学種が拓く新物質科学、第4回公開シンポジウム, 京都大学・宇治おうばく・きはだホール、平成27年5月22日-23日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/>

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hetero2/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

中本 真晃 (NAKAMOTO MASA AKI)

広島大学・理学研究科・准教授

研究者番号: 90334044