

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13954

研究課題名(和文) 最も曲がった曲面 電子系構造の合成と 電子・光物性に及ぼす曲面効果の解明

研究課題名(英文) Curve effect on the pi-electron moiety

研究代表者

安倍 学 (Abe, Manabu)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：30273577

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：アルケンには平面構造を有しており、その分子平面の垂直方向に広がる軌道は、光エネルギーの吸収・放出、電子授受に関与し、分子・物質の機能発現の源である。近年、フラーレンやカーボンナノチューブに代表される局面共役電子系を持つ炭素材料が次世代の機能性材料として注目されている。その理由としては、局面電子系から生まれる特異な電子授受能力と低い励起エネルギーがあげられる。本研究では、これまでにその合成が未到達のビスクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エンに着目し、その歪んだ電子系化合物の電子物性に関する情報を得た。

研究成果の概要(英文)：Alkenes usually have a planar structure, orbitals are extended in the direction perpendicular to the molecular plane, which are involved in absorption and emission of light energy, electron transfer. In recent years, a carbon material having a pi-conjugated electron system as represented by fullerenes and carbon nanotubes has drawn attention as a next-generation functional material. The reason is the unique electron transfer ability and low excitation energy generated from the pi-electron system. However, the understanding of the electronic properties generated by the pi-electron system is inexperienced, and the effects of the pi-electron system are not clearly understood. In this research, the electronic property of bicyclo [1.1.0] but-1(3)-ene was examined as an example of the distorted pi-electron compound.

研究分野：反応性中間体の化学

キーワード：curved molecule pi electron

1. 研究開始当初の背景

1970年にOsawaは、サッカーボール構造を炭素原子のみで構築したC60

分子の存在を理論的に予測した(Kagaku, 1970). その後, C60分子が実在することがKrotoらにより発見された(Nature, 1985). その発見以降, フラーレンに代表される曲面電子系化合物がもたらす新しい化学とその将来性に多数の科学者が魅了され, 多くの基礎研究とそれを基盤とする応用科学研究が活発に行われている. 曲面電子系化合物は歪んだ結合に由来する高い歪みエネルギーを有しており, その簡便な合成方法は, 最近のSakuraiらによるスマネン合成(Science, 2003), Kawase(ACIE, 1996), Jasti(JACS, 2008), Itami(ACIE 2009), Yamago(ACIE, 2010), Isobe(JACS, 2012)らのパラフェニレン合成などの比較的大きな分子系でのみ達成されている. これは, 大きな分子系に曲面結合骨格が組み込まれることによる共役安定化と曲面電子分子の歪みエネルギーが緩和されていることによる.

申請者らは, これまでに, 一重項ジラジカルの研究に従事してきた(総説: Chem. Rev. 2013, 7011; 高次空間の創発と機能開発, 2013, 16; CSJカレントレビュー, 2014, 12, Chapter 10). 一重項ジラジカルは, 結合のホモリシス過程に必ず介在する鍵中間体であるが, その寿命は極めて短く, その生成を観測することすら困難であることが知られていた. 申請者らは, カチオン, アニオンなどの結合のヘテロリシス過程で生じる中間体の化学に関する基礎研究が現代化学に大きく貢献しているように, 一重項ジラジカルの化学を明らかにすれば, 将来の化学の発展に貢献できると考え, 1,3-ジラジカルのスピン多重度制御と新たな分子設計に基づく一重項ジラジカルの長寿命化に挑戦し, 今回の研究でも使用する極低温マトリクス単離法により, 本研究で取り扱う化合物のように不安定な一重項ジラジカルS-DRの誘導体の直接観測に成功し, その化学の全貌を解明しつつある(Chem. Soc. Rev., 2012, 3808).

2. 研究の目的

曲面電子系が本来持つ特異な電子状態を精査するためには, isolateされた曲面電子系と平面電子化合物の電子状態の比較が必要である. 本研究では, 研究計画・方法に記したスケジュールに従って, これまでに誰も成功していない「最も曲がった電子化合物」であるピシクロ[n.1.0]ブテン(n=1: BA-110, n=2: BA-210)の合成に, 本研究で提案する新規合成法を用いた手法で挑戦し, それらの物性評価を世界で初めて実現し, 曲面

電子系の特異な電子状態とそれに由来する機能発現機構を明らかにする. 本研究では, 前人未踏の最も歪んだ曲面電子系化合物の直接観測を実現し, その究極の曲面電子状態を, 光電子分光などの手法を用いて実験的に解明することにより, 曲面構造がもたらす特異な電子状態を明らかにし, 次世代の機能性材料である曲面電子系化合物の機能発現機構の解明とそれを基にした材料開発に貢献する.

3. 研究の方法

本研究では, 以下に示す重点研究事項①~③を研究期間の2年間で実施し, 本研究目的である「最も曲がった電子系化合物BAの分子合成と電子状態の実験的解明」を実施する.

【重点課題】二つの低原子価化学種DCの最安定スピン多重度(一重項 vs 三重項 vs 五重項)を信頼性が高いCoupled-Cluster(CCSD)とマルチリファレンスを考慮したCASSCF法を用いた量子化学計算で精査する.

【重点課題】極低温マトリクス単離条件下で発生できる低原子価化学種の前駆体(ジアゾ化合物, ヒドラゾン化合物, 等)を合成する.

【重点課題】極低温マトリクス中でBA誘導体を単離し, その構造解析, 分子間相互作用, 及び電子構造の解析を各種分光法により精査する.

4. 研究成果

ジカルベン(DC1)について, 量子化学計算によりCCSD(T)//CCSD/cc-pVDZ及びB3LYP/cc-pVDZ理論レベルで各スピン状態において構造最適化及び一点エネルギー計算を行い, 最安定スピン多重度や分子構造について調査を行った. DC1についてスピン多重度, 対称性, 原子間距離 d , 二面角, 相対エネルギー E_{rel} を求めた. 相対エネルギー E_{rel} に関しては, 対応するquintet状態の平面構造を基準としている. Quintet状態に関しては, DC1において C_{2v} 対称性の安定構造が D_{2h} 対称性のものと同様の構造が得られた. このことから, quintet状態は平面構造の方がエネルギー的に安定であることが示唆された.

>DC1a in D_{2h} symmetry

エネルギー的にQuintet($d = 204$)が最も不安定で, 次いでカルベン炭素上にそれぞれ電子対を有するsinglet S \cdot ($d = 230$), カルベン炭素間で単結合を形成したtriplet T($d = 202$), カルベン炭素間で単結合を形成したtriplet T($d = 181$), そしてBBE構造のS($d = 146$)が最安定スピン多重度とい

うことがわかった。

より詳細に DC1 の電子状態を明らかにするために、CCSD/cc-pVDZ 理論レベルで natural bond orbital (NBO) 解析を行った。Quintet 状態では、4 つの対電子が 2 つのカルベン中心の $2p_z$ と $2p_x$ 軌道にほぼ 100% で局在化していることがわかった。

Triplet 状態では 2 つの異性体 T_1 と T_2 が確認された。これに関しても NBO 解析により明らかとなっており、 T_2 では 2 つの対電子が 2 つのカルベン炭素の $2p_z$ 軌道に triplet 配置で存在しており、電子対がカルベン炭素間で

様式で結合を形成しており、一方で T_1 では 2 つの対電子が 2 つのカルベン炭素の $2p_x$ 軌道に triplet 配置で存在しており、電子対がカルベン炭素間で 様式で結合を形成していることが確認された。結合と比較して結合の方がより強く相互作用していることから、結合長の違いを説明することができる ($T_1 : d = 181$, $T_2 : d = 202$)。

$S_{..}$ ($d = 230$) に関する NBO 解析では、2 つの電子対が 2 つのカルベン中心の sp 軌道に局在化していることが確認された。 S ($d = 146$) では、カルベン炭素間に 1.81 電子を有する結合性軌道と 1.77 電子を有する結合性軌道が確認され、カルベン炭素間で二重結合を形成していることが示唆された。

>DC1 in C_{2v} symmetry

Quintet に関しては前述したようにほぼ平面の構造を有しており、 D_{2h} 対称性の場合と同様の構造が得られた。エネルギー的には Quintet ($d = 204$) を基準に、 $S_{..}$ ($d = 207$)、 T_1 ($d = 177$) の順に BBE 構造の S_1 ($d = 140$) が最安定スピン多重度ということがわかった。

S_1 に関して、平面構造の D_{2h} 対称性と比較して、 C_{2v} 対称性の方が約 10 kcal mol⁻¹ ほどエネルギー的に安定である。結合長に関しても 6 pm ほど C_{2v} 対称性の方が短くなっている。これらは二重結合の軌道と歪んだ結合の低い *軌道の混成に起因する。

C_{2v} 対称性では triplet 状態の安定構造は 1 つしか確認されなかった ($T : d = 177$)。これは四員環が折れ曲がることにより結合の形成が困難になるためだと考えられる。また、singlet 状態でも確認されたように、平面構造の D_{2h} 対称性に比べて C_{2v} 対称性の方が約 10 kcal mol⁻¹ ほどエネルギー的に安定となっている。

エネルギー的に DC1 の場合と同様の傾向がみられ、 D_{2h} 対称性では quintet ($d = 210$) が最も不安定で、次いで T_1 ($d = 210$)、 T_2 ($d = 190$)、そして S_1 ($d = 153$) が最安定スピン多重度ということがわかった。Quintet と S_1 のエネルギー差に関しては、DC1 の場合よりも約 20 kcal mol⁻¹ ほど大きいという特徴的な結果が得られた。

C_{2v} 対称性では Quintet ($d = 210$) を基準に、次いで T_1 ($d = 189$)、そして BBE 構造の S_1 (d

= 152) が最安定スピン多重度ということがわかった。DC1 の場合と同様に、triplet 状態の安定構造 1 つしか確認されなかった ($T_1 : d = 189$)。

D_{2h} 対称性、 C_{2v} 対称性いずれにおいても S_1 が安定状態として得られなかった。また DC の場合と異なり、 S_1 において D_{2h} 対称性 ($d = 153$) と C_{2v} 対称性 ($d = 152$) のエネルギー的安定性がほぼ等しくなっている。 S_1 の結合長に関しては、DC1 の場合 ($S_1 : d = 140$) よりも約 10 pm ほど長くなっている。

エネルギー的に DC1 の場合と同様の傾向がみられ、 D_{2h} 対称性では quintet ($d = 201$) が最も不安定で、次いで $S_{..}$ ($d = 226$)、 T_1 ($d = 211$)、 T_2 ($d = 176$)、そして S_1 ($d = 143$) が最安定スピン多重度ということがわかった。Quintet と S_1 のエネルギー差に関しては、DC1 の場合よりも約 27 kcal mol⁻¹ ほど小さいという反対の傾向を示す結果が得られた。

C_{2v} 対称性では Quintet ($d = 201$) を基準に、 $S_{..}$ ($d = 201$)、 T_1 ($d = 172$) の順に BBE 構造の S_1 ($d = 139$) が最安定スピン多重度ということがわかった。DC1 の場合と同様に、triplet 状態の安定構造は 1 つしか確認されなかった ($T_1 : d = 172$)。

構造最適化により各スピン状態の最安定構造が得られているかを確認するため、C1-C3 結合開裂過程について CCSD/cc-pVDZ 理論レベルで調査を行った。 D_{2h} 対称性では、DC1 のいずれの場合にも安定構造が 2 つ存在し、原子間距離 d が短い方がより安定な T_1 、長い方が T_1 であることが確認され、構造最適化の結果とも一致する。

C_{2v} 対称性では、DC1 のいずれの場合にも安定構造が 1 つしか存在せず、こちらも構造最適化の結果と一致する。

DC1 の場合には S_1 と S_2 の 2 つの安定状態が確認されたのに対して、DC1b ($X = F$) の場合には S_{12} のみが安定状態として確認された。これは DC1a,c ($X = H, SiH_3$) の場合には S_1 において空の p 軌道への超共役による安定化が存在するのに対して、置換基が電子求引性である DC1b ($X = F$) の場合にはこのような安定化はなく、そのために S_2 の安定状態が存在しないと考えられる。また、これらの結果より BBE 構造がエネルギー的に最も安定であり、ジカルベン種の発生により BBE 構造の形成が可能であることが示唆された。

S_1 と Q のエネルギー差は置換基 X に大きく影響を受けている。そのエネルギー差は D_{2h} 対称性では、 $X = F (-99.2) > H (-75.5) > SiH_3 (-58.3)$ 、 C_{2v} 対称性では、 $X = F (-99.2) > H (-84.8) > SiH_3 (-70.2)$ と電子求引性置換基を導入すると大きく、一方で電子供与性置換基を導入すると小さくなっている。そこで、このエネルギー差に及ぼす置換基効果についてより詳細に調査するために以下の Isodesmic 反応を考え、 S_1 と Q のそれぞれに対して置換基 X が水素の場合を基準に各スピン状態でどれだけ安定化もしくは不安定化

しているかを CCSD(T)//CCSD/cc-pVDZ 理論レベルで調査した。

DC1 の場合のエネルギー差の増大は主に Quintet 状態の大きな不安定化に由来する ($E_0 = +20.0 \text{ kcal mol}^{-1}$)。また, S_1 の小さな安定化も少し寄与している ($E_{S_1} = -3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$)。Quintet 状態においてエネルギー的に不安定化する電子求引性置換基 F の置換基効果は, 電子求引性置換基による triplet カルベン ($R_2C:$) の不安定化に類似している。Triplet カルベンはトリフルオロ置換基 (CF_3) を導入した際に, メチレン ($H_2C:$) と比較して $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, ジメチルカルベン ($(CH_3)_2C:$) と比較して $15.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほどエネルギー的に不安定化する。

一方で, DC1 の場合には Quintet 状態の安定化 ($E_0 = -7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) と S_2 の不安定化 ($E_{S_1} = +10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) によりエネルギー差が小さくなっている。類似のエネルギー的安定化が triplet カルベン ($R_2C:$) にシリル基を導入した際に確認されており, メチレン ($H_2C:$) と比較して $17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほどエネルギー的に安定化する。

S_1 の安定化及び不安定化に関しては, シクロプロペンの系で報告されているものと同様の効果が働いていると考えられる。これは電子求引性置換基であるフッ素が置換した際には置換した炭素が正に分極することで 2 電子系となり超共役的芳香族性を有するために安定化するのに対し, 電子供与性置換基であるシリル基が置換した際には逆に炭素が負に分極することで 4 電子系となり超共役的反芳香族性を有するために不安定化するというものである。DC1 についても同様の効果が考えられ, S_1 が安定化し, S_2 が不安定化していると考えられる。

歪んだ二重結合の長さについても置換基 X に大きく影響を受けている。二重結合長 d は, D_{2h} 対称性では $X = SiH_3$ (143 pm) < H (146 pm) < F (153 pm), C_{2v} 対称性では $X = SiH_3$ (139 pm) < H (140 pm) < F (152 pm) という傾向を示す。これに関しても超共役的共鳴構造の寄与により説明することができる。DC1 の場合には, 疑似的な反芳香族性により超共役的共鳴構造の寄与が減少しており, 一方で DC1 の場合には, 疑似的な反芳香族性により超共役的共鳴構造の寄与が増加しており, それにより結合性が減少している。そのため, 結合長 d は DC1 の場合に最も長くなっている。C1-C2 結合長についても D_{2h} 対称性で $X = F$ (145 pm) < H (148 pm) < SiH_3 (151 pm), C_{2v} 対称性で $X = F$ (145 pm) < H (150 pm) < SiH_3 (153 pm) となっており, 芳香族性及び反芳香族性を示す結果となっている。また, 芳香族性に関しては NICS(0)_{zz} 値を求めることにより評価を行った。DC1 の場合には -3.21 と負の値となり芳香族性を示すのに対して, DC1' の場合には +7.60 と正の値となり反芳香族性を示すことが確認された。

S_1 の , * , , * 軌道のエネルギー準

位及びそれらのエネルギー差は, 置換基 X によって大きく変化する。* 軌道間のエネルギー差は, DC1 の場合に最も大きく (14.88 eV), 次いで 13.99 eV, 13.11 eV と見積もられた。より特徴的な置換基効果は * 軌道間のエネルギー差に現れた。エネルギー差は置換基の電気陰性度の増加に伴い増加している (13.94 eV ($X = F$) > 12.03 eV ($X = H$) > 9.46 eV ($X = SiH_3$))。

これらの置換基効果は, 主に Through bond (TB) 相互作用が働いているためだと考えられる。対称的な軌道は 1,3-ジカルベンに置換した CX_2 の疑似的な軌道 (c_x, c_x^*) と相互作用することができる。フッ素のような電子求引性置換基を導入した際には, 軌道がエネルギー的に低い c_f 軌道と相互作用し安定化することで, * 軌道間のエネルギー差は大きくなる。一方で, シリル基のような電子供与性置換基を導入した際には, 軌道がエネルギー的に高い c_{si} 軌道と相互作用し安定化することで, * 軌道間のエネルギー差は小さくなる。これらの結果から

* 軌道間のエネルギー差は, C2 及び C4 位の置換基 X に依存することが明らかとなった。
* 電子遷移についてより明らかにするために, B3LYP/cc-pVDZ 理論レベルで TD-DFT スペクトル計算を行った。 D_{2h} 対称性において * 電子遷移は最も短波長となり ($\lambda = 155.0 \text{ nm}$, $f = 0.072$), 次いで $\lambda = 172.1 \text{ nm}$, $f = 0.149$, $\lambda = 212.8 \text{ nm}$, $f = 0.023$ という結果となった。電子遷移における置換基効果は, 軌道のエネルギー準位と一致する。 C_{2v} 対称性では, $\lambda = 293.3 \text{ nm}$, $f = 0.017$ > $\lambda = 240.8 \text{ nm}$, $f = 0.043$, $\lambda = 208.8 \text{ nm}$, $f = 0.009$ という結果が得られた。これらの結果より, 平面性のアルケンと比較して歪んだアルケンはより低い * 励起エネルギーを有することが示唆された。

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 件)

[雑誌論文](計 2 件)

Computational study on 1,3-disilacyclobutane-1,3-diylidene disilylenes: A synthetic strategy for cis-bent disilenes, Fujita, Yoshiaki; Abe, Manabu, Journal of Physical Organic Chemistry, 2017, 30(9), e3724.

Computational Study of Cyclobutane-1,3-diylidene Dicarbenes: Ground-State Spin Multiplicity and New Strategy Toward the Synthesis of Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-enes, Yoshiaki

Fujita, Manabu Abe, Yoshihito Shiota,
Tatsuya Suzuki, Kazunari Yoshizawa,
Bulletin of Chemical Society of Japan,
2016, 89(7), 770-778.

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/mabe/Welcome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安倍 学 (ABE, Manabu)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号： 30273577