

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21194

研究課題名(和文) 2 を超える結合長を示す化合物の合成とその性質の解明

研究課題名(英文) Synthesis and properties of compounds with a bond length beyond 2Å;

研究代表者

久保 孝史 (Kubo, Takashi)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60324745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、炭素-炭素結合の非標準的状态として単結合の長さに注目し、2 Å を超える単結合を持つ化合物を創出し、その特殊な結合状態の電子構造の解明と、特異な反応性・物性の探索を通じて、有機化合物の新たな可能性を引き出すことを目的とした。実際に市販のフルオレノンから5段階で2.04 Å の単結合を持つ化合物の単離に成功し、各種分光測定や量子化学計算の結果、その長い単結合は共有結合性を十分に有していることが明らかとなった。その他、長い結合間の相互作用を調べる目的で、分子内に2つの長結合を有する二種類の化合物の合成に挑み、その前駆体となるジアニオン種の発生まで成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共有結合は有機化学にとって最も根本的な概念であり、炭素-炭素単結合は共有結合を理解するにあたって最もシンプルなモデルとなる。その炭素-炭素単結合の限界点を探ることで共有結合とは何か、何を以てどう判断するか、という学術的問いに答えることができる。その限界点にほぼ達した化合物の単離に成功した本研究は、共有結合性の有無をいかにして調べ、得られた測定結果をどのように解釈するべきかを提示できた点で、学術的に非常に意義深いものであると言える。

研究成果の概要(英文)：This study aims to explore new possibilities in organic compounds by focusing on the length of single bonds as non-standard states of carbon-carbon bonding, creating compounds with single bonds exceeding 2 Å, elucidating the electronic structure of their unique bonding state, and exploring their distinctive reactivity and physical properties. In fact, successful isolation of compounds with single bonds of 2.04 Å in length, in five steps starting from commercially available fulorenone, was achieved. Various spectroscopic measurements and quantum chemical calculations revealed that the long single bond has sufficient covalent bonding character. Additionally, in order to investigate interactions between long bonds, attempts were made to synthesize two compounds having long bonds within a molecule, and successful generation of the precursor dianion species was achieved.

研究分野：構造有機化学

キーワード：炭素-炭素単結合 超結合 2 共有結合 ビラジカル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機化学者にとって、炭素-炭素単結合がどこまで伸長するかは長年の興味である。炭素-炭素単結合は時代と共に伸びていき、2018年にSuzukiらは単結合の限界とされていた1.80 Åを超える結合長をもつ化合物の単離に成功した(Suzuki, T. et al. *Chem* **2018**, *4*, 795)。さらに翌年Müllerらは1.9 Åを超える結合長を達成した(Müller, T. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1397)。このように最近になって単結合は、Suzukiらによって命名された「超結合」の領域に入り、限界を超えた結合のもつ性質に注目が集まっている。

2. 研究の目的

炭素原子間に形成される共有結合は、有機化学において最も基本的で重要な概念である。また、ほとんどの有機化合物は標準的な長さや角度を持つ結合で構成されていることから、共有結合は状態のばらつきが少ないのが特徴である。その炭素-炭素結合を標準の状態から大きくかけ離れた状態にすると通常観ることのできない性質が現れ、新たな視点で結合を眺めることで共有結合の本質的理解をより深めることができる。さらには、特殊な状態におかれた炭素-炭素結合が示す反応性や物性も明らかにすることもでき、新たな反応化学や機能性材料へとつながる。本研究は、炭素-炭素結合の非標準の状態として単結合の長さに注目し、2 Åを超える単結合を持つ化合物を創出し、その特殊な結合状態の電子構造の解明と、特異な反応性・物性の探索を通じて、有機化合物の新たな可能性を引き出すことを目的とした。

3. 研究の方法

2 Åを超える炭素-炭素単結合を持つ有機化合物は、これまでに単離された例はない。このことは、標準の状態から大きく外れた結合長を持つ化合物を得るには、分子骨格に特別な工夫が必要になることを意味している。これまでに我々は、骨格に大きなひずみを抱える化合物が、非常に長い炭素-炭素単結合を与えることを見出していた。その知見を活かして、本研究では同様の骨格を基軸に2 Åを超える結合を有する化合物を単離し、その性質を明らかにすることを目指した。

本研究では以下の4つの段階を経て研究目的を達成することにした。

- (1) 長い結合を持つ化合物の基本骨格の確立に示した構造の、XやYに導入する原子あるいは原子団が結合長に与える効果を調べ、2 Åを超えるような結合長をもつ分子の合成に挑む。例えば、Xにかさ高い置換基(CR₂, Rはかさ高いアルキル基)や、酸素原子、ホウ素原子を導入し、立体的効果や電子的効果が結合長に与える影響を明らかにする。
- (2) 長い結合の電子構造の解明では、精密な単結晶X線構造解析を用いた電子密度解析、Atom-in-Molecule (AIM)法を用いた電子状態解析、紫外可視分光や偏光反射分光を用いた結合性相互作用の解析、赤外・ラマン分光を用いた振動解析、さらにはCASPT2などの多電子励起配置まで考慮した高精度量子化学計算、を組み合わせることで電子構造の解明に挑む。
- (3) 長い結合の共役の構築では、長い結合の間に働く共役の可能性を検証する。通常、有機化合物においては、共役は二重結合や三重結合の間に働くものであるが、単結合同士に共役が生まれることは極めてまれである。この新しいタイプの共役が実際に生まれるのかどうか、生まれるのであればどのような構造で発現するのかを、新しい分子を合成することにより検証する。
- (4) 長い結合による新現象の探索では、長い結合、もしくは長い結合が示す新しい共役が、どのような物性・機能性を示すのかを明らかにする。また、弱い結合は特殊な反応性を有していることも期待できることから、どのような化合物と反応するのか、あるいは触媒機能が発現するのか、など化学反応性の観点からも特徴を見出す。

このような実験計画に基づき、研究を遂行した。

4. 研究成果

研究目的を達成する化合物として、図1に示す化合物**1**の合成を行った。市販のフルオレノンから4段階で**1**の前駆体であるジアニオン種を合成した。ジアニオン種は、NMR測定及び単結晶X線構造解析により構造を決定した。このジアニオン種を

κ

-クロラニルで二電子酸化したところ、濃紫色のプリズム状結晶が得られた。単結晶X線構造解析を行ったところ、化合物**1**はかなり長い炭素間距離(2.042 Å)を有していることがわかった。仮に2.042 Åの炭素原子対が共有結合であれば、異常に長い単結合が得られたことになる。そこで共有結合であるかどうかを判断するために、様々な手法(単結晶X線構造解析に基づく差電子密度、紫外可視吸収、¹³C NMR化学シフト、Wiberg Bond Index、一重項-三重項のエネルギー差、ジラジカル性)で解析したところ、これらの解析法はすべて二つの炭素原子間に十分な共有結合性相互作用が存在することを支持していた。一方で、電子密度を詳細に解析するAtom-in-Molecules法によると、二つの炭素原子間に結合は存在しないという結論が得られた。

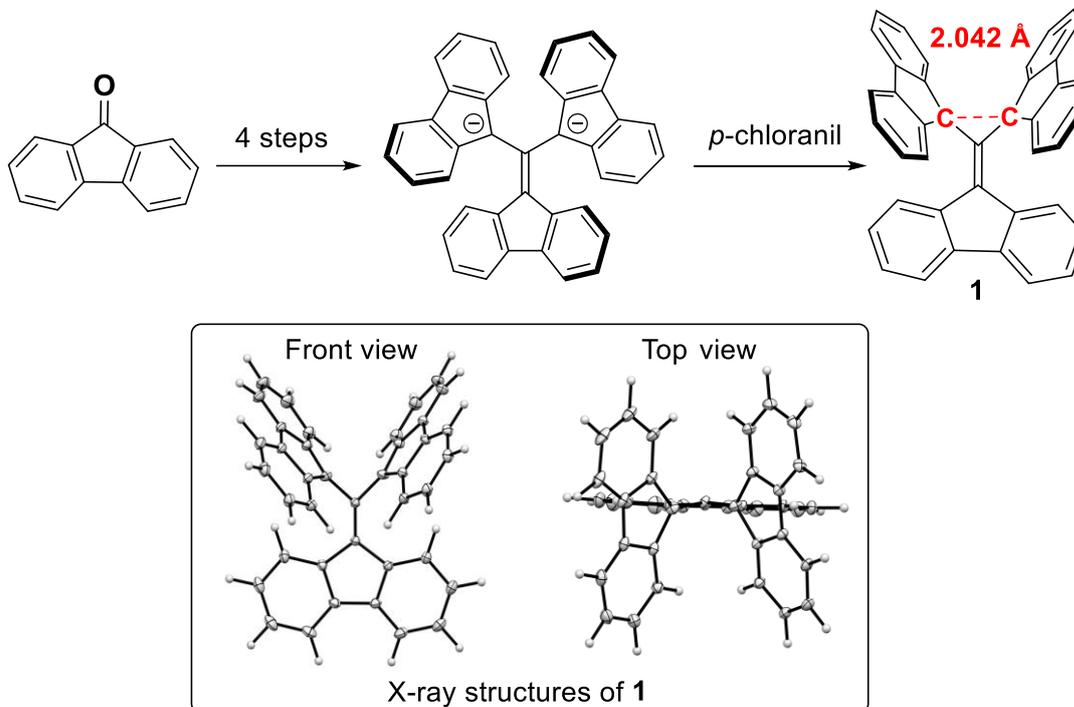


図1. 2.04Åの長さを持つ化合物**1**の合成とX線構造

異常に長い炭素-炭素単結合の単離に成功したことから次に、長い単結合間の相互作用を検証する課題に取り組んだ。具体的には、分子内に二つの長い結合を有する化合物の合成を行い、各種分光測定やX線構造解析により、相互作用の有無を調べることにした。具体的に合成を行ったのは図2に示す化合物**2**、**3**である。

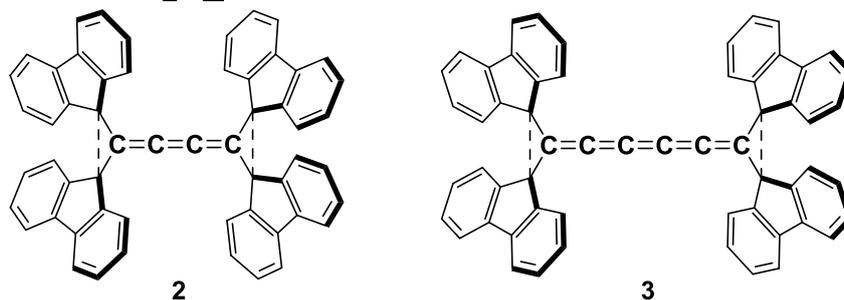


図2. 長い結合間の相互作用を調べる目的で設計した化合物

化合物**2**、**3**についてはそれぞれ多段階合成により、その前駆体となるジアニオン種の発生まで成功した。図3に**2**のジアニオン種である**4**とその¹H NMRスペクトルを示す。¹H NMRスペクトルからわかるように、負電荷は分子全体に非局在化しており、すべてのフルオレニル環は等価であった。

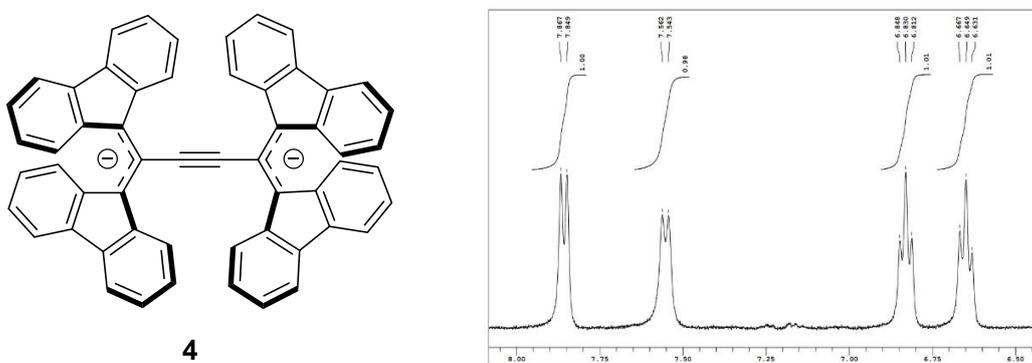


図3. **2**のジアニオン種**4**とその¹H NMRスペクトル(THF-*d*₆, room temperature)

2と**3**のジアニオン種を各種酸化剤で二電子酸化し目的の**2**および**3**の合成を試みたが、構造不明な茶色の固体が得られるのみであった。今後、酸化反応の条件をさらに検討して**2**と**3**の単離を行い、長い結合間の相互作用について知見を得る予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hamamoto Yosuke, Hirao Yasukazu, Kubo Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Biradicaloid Behavior of a Twisted Double Bond	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4729 ~ 4734
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcclett.1c00664	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirao Yasukazu, Daifuku Yoko, Ihara Keiji, Kubo Takashi	4. 巻 60
2. 論文標題 Spin-Spin Interactions in One Dimensional Assemblies of a Cumulene Based Singlet Biradical	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 21319 ~ 21326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202105740	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kubo Takashi, Suga Yuki, Hashizume Daisuke, Suzuki Hiroki, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi, Kishi Ryohei, Nakano Masayoshi	4. 巻 143
2. 論文標題 Long Carbon-Carbon Bonding beyond 2 in Tris(9-fluorenylidene)methane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14360 ~ 14366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c07431	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nishiuchi Tomohiko, Kisaka Kazuki, Kubo Takashi	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis of Anthracene Based Cyclic Clusters and Elucidation of their Properties Originating from Congested Aromatic Planes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5400 ~ 5406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202013349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 フェナレニルラジカルの高密度共役化
3. 学会等名 第11回化学フェスタ（2021年度）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 高密度共役を生み出す物質の開発
3. 学会等名 第14回 物性科学領域横断研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保 孝史
2. 発表標題 結合と非結合の狭間で：一重項ピラジカル種に関する最近の研究
3. 学会等名 2021年度有機合成化学北陸セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi KUBO
2. 発表標題 Duality of Reactivity Characterized by Closed-Shell and Open-Shell Electronic Structure
3. 学会等名 PACIFICHEM2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤井 匠平、久保 孝史
2. 発表標題 長い炭素間結合を二つ有する化合物の合成検討
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤井 匠平、久保 孝史
2. 発表標題 フルオレニル骨格を用いた長い炭素間結合を二つ有する化合物の合成検討
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------