

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350022

研究課題名（和文） 世界記録に挑戦する化合物：最長の炭素-炭素結合と超原子価

研究課題名（英文） World-Record Molecules: The longest C-C bond and hypervalency

研究代表者

鈴木 孝紀（SUZUKI TAKANORI）

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：70202132

研究成果の概要（和文）：代表者らは、ヘキサフェニルエタン型分子に関するこれまで 10 年間の結果をもとに考察を行い、その結合の解裂で生じるジラジカル状態が立体的に近接位に強制されたままであり、且つ、共鳴やペリ環状反応によって閉殻構造に変換されないという条件を満たせば、これまでの常識を超える極度に長い結合を観測できると考えた。この予想をもとにテトラアリアルピラセン型分子をモチーフとした研究を行い、中性有機分子での世界最長結合 [1.791(3)Å] の観測、及び、長い結合ほど更に結合長が変化し易いという「伸長性」を発見した。

研究成果の概要（英文）：Based on our own results for hexaphenylethane derivative studied so far, it has been proposed that the compound with a ultralong C-C bond would be generated as a stable entity when the two unpaired electron are forced to stay in a proximity in the corresponding diradical without isomerization into the closed-shell species through resonance/peri-cyclic reactions. Based on the above concept have been designed a series of tetraarylprracenes where the longest C-C bond ever [1.791(3)Å] was determined experimentally. The "expandability" of such prestrained bonds was also uncovered.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	11,900,000	3,570,000	15,470,000
2010 年度	1,800,000	540,000	234,000
2011 年度	1,800,000	540,000	234,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：構造有機化学、物理有機化学

1. 研究開始当初の背景

2003 年米国 Zavitsas 教授は、共有結合長と結合解離エネルギーの直線性を仮定し、それをもとに、1.75 Å を超える極度に伸長した結合は存在し得ないと予測した。その時点での最長記録 1.734 Å はもはや極限值に近く、この値を超えることは不可能と思われてい

た。しかし代表者らは、ヘキサフェニルエタン型分子の系統的な合成と X 線構造解析に関するこれまで 10 年間の結果をもとに考察を行い、その結合の解裂で生じるジラジカル状態が、a) 立体的に近接位に強制されたままであること、b) 共鳴やペリ環状反応によって閉殻構造に変換されないこと、の二つの条件を満たすのならば、ラジカルへの解離が起こ

らない状態で、極度に長い結合を観測できると予想した。

究極の結合は、将来特異な機能性への発展が可能な新たな反応性を示す。例えば、極性を持たない C-C 単結合でも極度に伸長させることで、プロトンが挿入した化学種が可能になると予想した。それにより C-H-C 型三中心二電子結合化学種が発生する可能性があると考えた。

2. 研究の目的

炭素-炭素共有結合は有機化学に於けるもっとも重要かつ基本的な概念を構築する。反応有機化学においては、「いかに巧みに炭素-炭素共有結合を形成させるか」が、合成有機化学においては、「炭素-炭素結合形成反応を、どのように利用してターゲット化合物へ導くか」が、構造有機化学においては、「ターゲット化合物の特異な構造における共有結合の局在性-非局在性」が常に中心的な研究課題として取り上げられている。すべての有機化合物は共有結合によって形作られている。それほどまでに普遍的なものでありながら、結合長と結合解離エネルギーの関係など、その本質の完全な理解の為に、解明されるべき問題が残されている：それは、共有結合形成のための炭素原子間の距離の限界に関するものである。本申請課題の目的は、炭素-炭素共有結合の究極の姿を実験的に明らかにすることに挑戦し、それを手がかりに、共有結合の更なる可能性を探求することにある。また同時に、これまでの常識を覆す化学種の発生単離、構造解析、反応性の提示を目的とした。

3. 研究の方法

標準値から逸脱した結合長をもつ化合物は古くから多くの化学者の興味を集めてきた、有機化合物について X 線構造解析が適用され易くなるきっかけとなった直接法の開発後は、多くの芳香族化合物を中心に測定が行われた。中でも、Ehrenberg が [2.2]アントラセノファンanthraceneの光環化体について得た 1.77 (1) Å という値は、永きにわたり最も長い結合として認められてきた。またこの構造は軌道間相互作用によって結合が伸長するという魅力的な考えの基礎となった結果でもある。しかし、東大 小川教授や米国 Siegel 教授の詳細な再検討から、その報告は結晶相反応の関与する artifact によるものであることが示され、長年信じられてきた軌道間相互作用による結合伸長を疑問視するきっかけになっている。その後、artifact と厳密に区別する方法論が確立され、2001 年には、戸田教授らがナフトシクロブテン誘導体で

1.734(5) Å という長さを報告し、これがその時点での世界記録となっている。

以上のように、C-C 結合の極限構造を明らかにするには、X 線構造解析が最も有用な方法になると考えられる。また、C-H-C 型三中心二電子結合化学種は、McMurry や Sorensen のグループが超強酸中でアルケンのプロトン化によって発生させ、溶液状態における構造を NMR スペクトルから主に議論してきたが、本研究では陽イオン種を単離できるほど安定なものとしてデザインして合成単離し、水素の位置を含めて結晶構造解析で構造的特徴を明らかにするという直接的な方法を採用することとした。

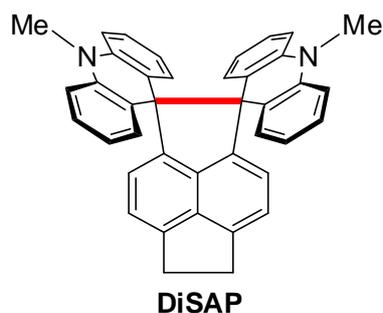
4. 研究成果

本研究で得られた大きな成果として、以下の三点が挙げられる。

1) 世界一長い C-C 結合の発見

ジプロモアセナフテンを出発物質として合成された DiSAP は 2 つのスピロアクリダspiroacridaneがピラセン骨格に連結された化合物である。このものの C1-C2 結合は、413K での結晶構造解析によって、1.791(3) Å と精密に決定された。この値は、中性の有機化合物として最も大きな値であり、世界記録が樹立された。

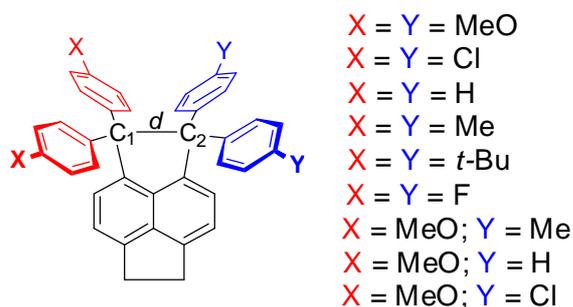
同じ化合物の結晶を 93K の極低温で測定すると 1.771(3) Å となり、300 度以上の温度変化での結合長の変化は 0.02 Å と非常に小さいことから、この結合長決定の実験条件下では、ジラジカル種の混在による誤差は無視できる。



2) ジラジカル種混在の関与の否定：結合長の置換基効果

結晶構造解析に際してその関与を否定すべきものは、ジラジカル種の混在による artifact である。直接立体障害の大小に影響し得ないアリール基の 4 位に対して、ラジカル安定化能の異なる置換基を導入した誘導体を系統的に合成してその低温結晶構造解析を実施した。いずれもが 1.7 Å を越える非常に長い結合をもち、その結合長は置換基によって大きく変化するが、結合長は置換基の

ラジカル安定化能を反映しないことが明らかとなった。



ここで実測された置換基による結合長のバリエーションが電子的効果によるものであるかどうかを確認するため、非対称置換化合物についても合わせて研究対象とした。対称置換体についての構造解析の結果との比較から、結晶中でのC1-C2結合長はアリール基電子的効果ではなく、その結晶中に置かれた分子の、それぞれ異なるC1-C2結合周りでのねじれ角の違いに基づき、立体効果の大きさによって決定付けられていることが明らかとなった。

3) 「伸長性」の発見：

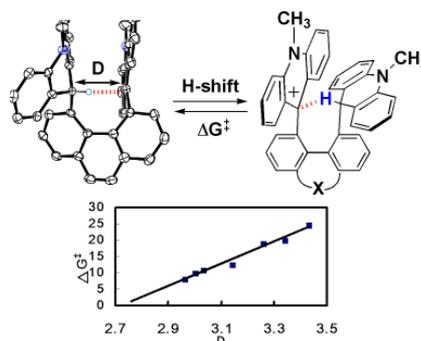
1.7Åを越える非常に長い結合をもつ化合物は安定に単離され、その結合長は低温結晶構造解析により厳密に決定できる一方で、その値は化合物の固有値ではないことが明らかとなってきた。

例えば、多形を作るものではその異なる結晶で、更には同一結晶中に結晶学的に異なる分子が存在する場合にはそれらの間で、大きく異なる値が実測された。即ち、同一分子でも、その分子の置かれた環境によりねじれ角等が変化し、それに伴い結合長が大きく異なる例が複数現れたのである。

これは、結合伸長により解離エネルギーが低下し、固有値から伸長/収縮することによって失う/得られるエネルギーが小さいことで、長く伸びた結合が「伸長性」を有し、様々な実測値として観測され得ることを意味する大きな発見である。

上記のような物質群の特異な反応性として、酸によるC-C結合の解離が挙げられる。特に、DiSAPは酢酸程度の弱い酸によっても結合が切断されることが見出された。その初期生成物と推定されたC-H-C型三中心二電子結合化学種についても本研究では合わせて検討を行い、固体状態での構造はX線解析で、溶液中の構造は動的NMRの手法で明らかにした。三中心二電子結合化合物における興味のある中心は、架橋原子の局在性/非局在性にあり、系統的なアリレン骨格、陽イオン骨

格の検討から、C-H-C部位のC-C距離が2.7Å以上では局在型、それ以下では非局在型になることを提案できた。



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 23 件)

1) Non-additive Substituent Effects on Expanding Prestrained C-C Bond in Crystal: X-ray Analyses on Unsymmetrically Substituted Tetraarylpyracenes Prepared by a Flow Microreactor Method,

T. Suzuki, Y. Uchimura, Y. Ishigaki, T. Takeda, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, A. Nagaki, J. Yoshida,

Chem. Lett., 41(5), 541-543 (2012) 査読有

2) Induced Preference for Axial Chirality in a Triarylmethyl cation upon Complexation with Natural gamma-Cyclodextrin: Strong ECD Signaling and Fixation of Supramolecular Chirality to Molecular Chirality

T. Suzuki, H. Tamaoki, K. Wada, R. Katoono, T. Nehira, K. Fujiwara,

Chem. Commun., 48, 2812-2814 (2012) 査読有

3) Molecular Gyroscope with a *trans*-cyclohexane-1,4-diimine rotor unit: Isolation and characterization of a geometrical isomer as a formal intermediate of hindered rotation,

H. Sugino, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki,

Chem. Lett. 41, 79-81 (2012) 査読有

4) Photophysical characterization of 4,4'-bis(N-carbazolyl)tolan derivatives and their application in organic light emitting diodes,

M. Ohkita, A. Endo, K. Sumiya, H. Nakanotani, T. Suzuki, C. Adachi,

J. Luminescence, 131, 1520-1524 (2011) 査読有

5) Hysteretic Tricolor Electrochromic Systems Based on the Dynamic Redox Properties of

- Unsymmetrically Substituted Dihydrophenanthrenes and Biphenyl-2,2'-Diyl Dications: Efficient Precursor Synthesis by a Flow Microreactor Method, Y. Ishigaki, T. Suzuki, J. Nishida, A. Nagaki, N. Takabayashi, H. Kawai, K. Fujiwara, J. Yoshida, *Materials* 4, 1906-1926 (2011) 査読有
- 6) Improved synthesis of C8-C20 segment of pectenotoxin-2, K. Fujiwara, Y. Suzuki, N. Koseki, S. Murata, A. Murai, H. Kawai, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 52, 5589-5592 (2011) 査読有
- 7) 1,4-Diaryl-7,10-dimethoxyquinoxalino[2,3-b]quinoxalines and their dihydro derivatives: Redox switching of NIR absorption and fluorescence, Y. Miura, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *Chem. Lett.* 40, 975-977 (2011) 査読有
- 8) Synthesis of the C22-C37 segment of prorocentoin A. Takemura, Y. Katagiri, K. Fujiwara, H. Kawai, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 52, 1222-1224 (2011) 査読有
- 9) Model studies for the stereoselective construction of the BC-ring of armatol F based on Ireland-Claisen rearrangement and relay ring-closing metathesis, K. Fujiwara, K. Tanaka, Y. Katagiri, H. Kawai, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 51, 4543-4546 (2010) 査読有
- 10) Studies toward the total synthesis of armatol F: stereoselective construction of the C6 and C7 stereocenters and formation of the A-ring skeleton, K. Fujiwara, Y. Hirose, D. Sato, H. Kawai, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 51, 4263-4266 (2010) 査読有
- 11) Enhancement of transcriptional activity of mutant p53 tumor suppressor protein through stabilization of tetramer formation by calix[6]arene derivatives, R. Kamada, W. Yoshino, T. Nomura, Y. Chuman, T. Imagawa, T. Suzuki, K. Sakaguchi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20, 4412-4415 (2010) 査読有
- 12) Intramolecular Chirality Transfer in trans-5,6-Diaryl-5,6-dihydro-1,10-phenanthroline-5,6-diols: Solvato- and Halochromic Responses by Circular Dichroism, T. Suzuki, Y. Miura, T. Nehira, H. Kawai, K. Fujiwara, *Chem. Lett.* 39, 695-697 (2010) 査読有
- 13) Drastic Change in Racemization Barrier upon Redox Reactions: Novel Chiral-memory Units Based on Dynamic Redox Systems, T. Suzuki, K. Wada, Y. Ishigaki, Y. Yoshimoto, E. Ohta, H. Kawai, K. Fujiwara, *Chem. Commun.* 46, 4100-4102 (2010) 査読有
- 14) Halochromic Chiroptical Response of Novel Bis(9-acridinyl)-type Fluorophores with a Helical pi-Framework, T. Nehira, Y. Yoshimoto, K. Wada, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *Chem. Lett.* 39, 165-167 (2010) [Editor's Choice] 査読有
- 15) Intramolecular Triarylmethane-methylium Complex: Generation, Properties and X-ray Structure of C-H Bridged Carbocation, T. Suzuki, T. Takeda, Y. Yoshimoto, T. Nagasu, H. Kawai, K. Fujiwara, *Pure Appl. Chem.*, 82, 1033-1044 (2010) 査読有
- 16) Phenanthrene-4,5-diylbis(10-methylacridinium) with a Short C+ - - C+ Contact: Preparation, Molecular Structure, Redox Properties, and Electrochromic Interconversion with Dihdropyrene Derivative, T. Suzuki, Y. Yoshimoto, K. Wada, T. Takeda, H. Kawai, K. Fujiwara, *Heterocycles*, 80, 149-155 (2010) 査読有
- 17) Dynamic Molecular Propeller: Supramolecular Chirality Sensing by Enhanced Chiroptical Response through the Transmission of Point Chirality to Mobile Helicity, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16896-16904 (2009) 査読有
- 18) 4,5-Bis(diarylmethylene)-1,3-dithiole: A Novel Helical Electron Donor Exhibiting Electrochromic Behavior, T. Suzuki, S. Mikuni, Y. Ishigaki, H. Higuchi, H. Kawai, K. Fujiwara, *Chem. Lett.*, 38, 748-749 (2009) 査読有
- 19) Multi-input-Multi-output Molecular Response System Based on Dynamic Redox Behavior of 3,3,4,4-Tetraaryldihydro[5]helicene Derivatives: Reversible Formation/Destruction of Chiral Fluorophore and Modulation of Chiroptical Properties by Solvent Polarity, T. Suzuki, Y. Ishigaki, T. Iwai, H. Kawai, K. Fujiwara, H. Ikeda, Y. Kano, K. Mizuno, *Chem. Eur. J.*, 15, 9434-9441 (2009) 査読有
- 20) Preparation and X-ray Structures of trans-5,6-Diaryl-5,6-dihydro-1,10-phenanthroline-5,6-diols: Formation of Supramolecular Rod by Hydrogen Bonds, T. Suzuki, Y. Miura, R. Tamaki, H. Kawai, K. Fujiwara, *Chem. Lett.*, 38, 670-671 (2009) 査読有
- 21) Negligible diradical character for the ultralong C-C bond in 1,1,2,2-tetraarylpyracene derivatives at room temperature, T. Takeda, H. Kawai, R. Herges, E. Mucke, Y. Sawai, K. Murakoshi, K. Fujiwara, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* (50th anniversary special issue)

50, 3693-3697 (2009) 査読有
22) Stereoselective construction of an anti-beta-alkoxy ether by Ireland-Claisen rearrangement for medium-ring ether synthesis, K. Fujiwara, N. Kawamura, H. Kawai, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 50, 1236-1239 (2009) 査読有
23) Intramolecular methylacridan-methylacridinium complexes with a phenanthrene-4,5-diyl or related skeleton: Geometry-properties relationship in isolable C-H bridged carbocations, T. Suzuki, Y. Yoshimoto, T. Takeda, H. Kawai, K. Fujiwara, *Chem. Eur. J.* 15, 2210-2216 (2009) 査読有

[学会発表] (計4件)

<研究代表者による国際学会発表>

1) Advanced Electrochromism Based on Dynamic Redox Systems: Toward the Realization of Unimolecular Memory and Multi-Functional Properties, T. Suzuki, 12th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Oct. 13th, 2011, Chitose, 口頭発表

2) Multi-input-and-Multi-Output Molecular Response Systems Based on Helical pi-Framework, T. Suzuki, T. Hehira, H. Kawai, K. Fujiwara, *Pacificchem 2010*, Dec. 16th, 2010, Honolulu, USA ポスター発表

3) Multi-input-and-Multi-Output Molecular Response Systems Based on Novel Redox Pairs with a Helical pi-Framework, T. Suzuki, Y. Ishigaki, H. Kawai, K. Fujiwara, *Symposium on Molecular Chirality 2010*, July 11th, 2010, Sapporo 口頭発表

4) Intramolecular Methylacridane-acridinium Complexes: Isolation, Structure, and Reactivities of the C-H Bridged Carbocation, T. Suzuki, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, July 20th, 2009, Luxemburg 口頭発表

[図書] (計1件)

1) Ultralong C-C bond, T. Suzuki, T. Takeda, H. Kawai, K. Fujiwara, *Strained Hydrocarbons: Beyond the van't Hoff and Le Bel Hypothesis*, Chap. 2.5, pp80-82, Ed. H. Dodziuk, WILEY-VCH 2009

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 孝紀 (SUZUKI TAKANORI)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：70202132

(2) 研究分担者

藤原 憲秀 (FUJIWARA KENSHU)
北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：20222268
河合 英敏 (KAWAI HIDETOSHI)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：50322789

(3) 連携研究者

なし