

様式 C-19

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30日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550046

研究課題名（和文）アセチレン内包型16族原子系拡張超原子価化合物群の創製と機能開発

研究課題名（英文）Establishment of Extended Hypervalent Chemistry Containing Acetylene Unit Incorporated in Group 16 Elements Through Synthesis and Property Development

研究代表者

林 聡子 (HAYASHI SATOKO)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号：00294306

研究成果の概要（和文）：我々が拡張超原子価結合と命名した直線状に並列した4個以上の原子による特異な σ 結合に、機能開発上極めて重要なアセチレンを組み込んだ新規な結合様式を有する化合物群の創製を目指した。直線状の分子（結合）軸の周りにらせん上に原子が配列した化合物の合成に成功し、結晶構造の解析や各種物性測定を行った。また zig-zag 構造や環状系の化合物群の合成にも着手した。包接化合物への展開も検討している。

研究成果の概要（英文）：We have developed the extended hypervalent chemistry, which consists of linear σ -type bonds in linearly aligned four or more atoms. Here, we aimed for the establishment of the novel extended hypervalent chemistry containing acetylene unit incorporated in the group 16 elements. Such novel extended hypervalent compounds were prepared that consist of linear molecular (or bond) axes surrounded by atoms helically distributed around the axes. Their structures and properties were determined. Such compounds were also prepared that consist of zig-zag type bonding schemes, which are important to clarify the nature of the novel extended hypervalent bonds. Cyclic system is also under preparation. Inclusion of smaller molecules in the compounds is planning.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機典型元素・構造有機化学・理論有機化学・NMR解析・アセチレン結合・ジアセチレン結合・アントラキノン・アントラセン

1. 研究開始当初の背景

我々は、非結合相互作用等の弱い相互作用そのものを研究対象とし、ナフタレンの1,8-位をモデルとして第16族原子間にお

ける非結合相互作用の全容解明を目指して研究を行っている。4個以上の原子が直線状に並列した特異な結合様式を有する化合物(1および2)を設計・合成し、この特

異なる結合様式を超原子価結合(3c-4e)に因んで拡張超原子価結合(*mc-ne*: $m \geq 4$)と命名した。拡張超原子価結合は超原子価結合に類似しているが、その特性は全く異なる。弱い相互作用を巧みに利用した研究例は多いが、弱い相互作用に真に迫り、その全容解明を目指した例はほとんどないといえる。この重要性は次第に認識され、査読付き論文誌にNakanishi et al.で紹介されたり、Inside Coverに採用されるようになった(*N. J. Chem.* 等)。さらには、本年1月にインドで開催された、ドイツのフンボルト財団主催のInternational Conference & Humboldt Kolleg on Recent Aspect of Organic/Organometallic Compounds and Their Usefulness in Materials and Industries (OOCUMI-2012) に International Advisory Board として招聘され、Plenary Lecture を行った。

またアセチレンは光学特性や電気伝導特性、また π 共役を利用した機能性超分子の骨格など様々な分野で用いられている。これまで第16族原子とアセチル結合またはジアセチレン結合をとともに有する化合物の構造や物性に興味もたれ、いくつかの化合物はX線結晶構造解析により構造が明らかにされている。またこれらの化合物は金属と錯体を形成することも知られている。しかし第16族原子とアセチル結合またはジアセチレン結合が非結合相互作用

用している系は極めて少なく、非結合相互作用を行った場合の構造、物性などに興味を持たれる。

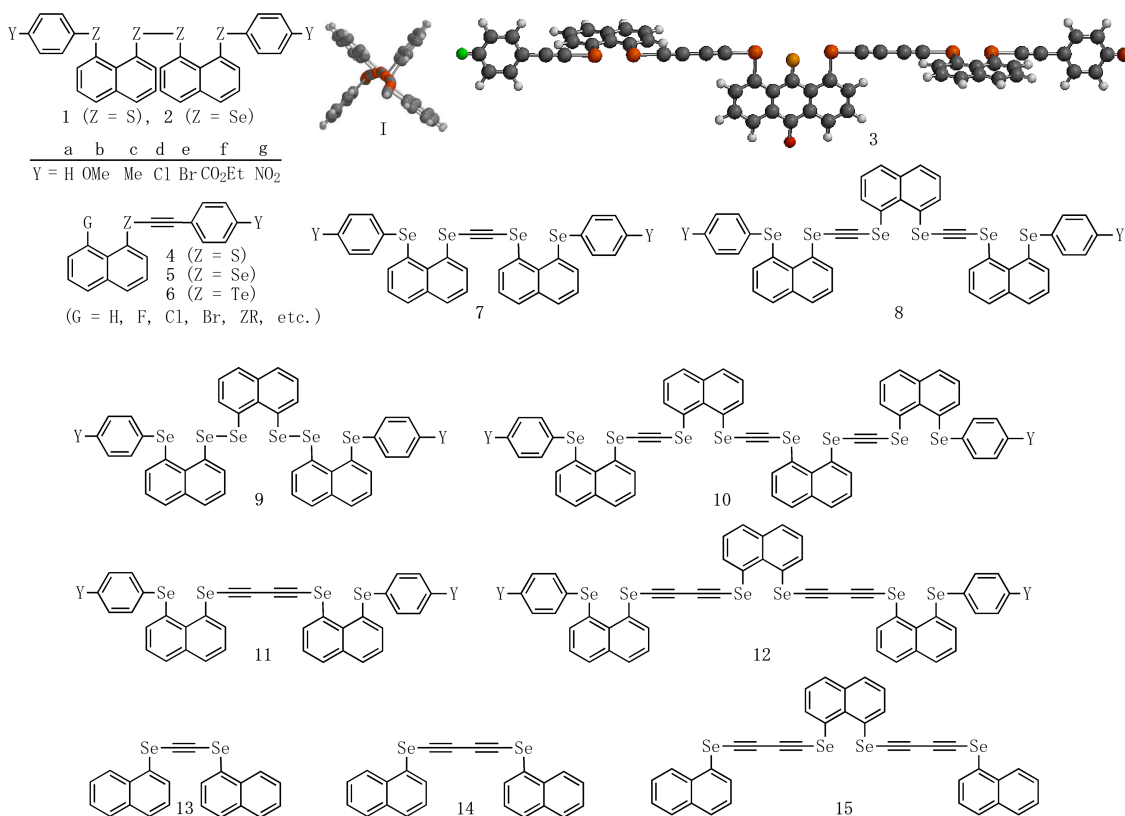
そこで拡張超原子価結合のような非結合相互作用をアセチレン結合間およびジアセチレン結合間に内包させ、染料や蛍光着色剤として利用されているアントラセンやアントラキノン骨格を活用して、**3**を代表とする新規な構造や物性を有する化合物群を設計・合成し、その機能を評価することを本研究の課題とした。キノンはそのユニークな特性から生体内で重要な役割を担っており(例えば、光合成の電子伝達物資、ビタミンK類)、また産業上も多くの分野で利用されている。キノンの最大の特徴は可逆的な酸化還元サイクルを形成できることである。これらの機能をうまく引き出せれば、新規な光学特性を有する分子やスイッチング超分子の構築が期待できると考えた。

2. 研究の目的

次に示す4つを中心に研究を行った。

- (1)らせん構造を期待できる**7**、**8**および**10**等の化合物(Chart 1)を合成し、結晶構造の解析や、各種物性測定を行う。
- (2)ナフタレン環、アントラキノン環、アントラセン環の2位や7位に立体障害と

Chart 1



なる基を導入する等して、zig-zag構造をとると期待できる化合物群を合成し、結晶構造の解析や、各種物性測定を行う。

- (3) 環状系化合物群の合成を行なう。
- (4) 包接化合物群への展開を検討する。

3. 研究の方法

- (1) 実験に先立ち、計算先導により目的化合物やその関連化合物の合成経路、安定性、構築の可能性等について知見を得た。そのため大きな困難は避けられたと考えている。
- (2) 化合物の合成を行い、化合物の単結晶を作成し、X線結晶構造解析を行った。
- (3) 溶解性の問題が考えられるため、アルキル基を導入したアントラキノン類やアントラセン類の合成を行う。またアントラキノンの酸素を硫黄に変えた骨格も活用する予定であった（アルキル基の導入はかなり困難であり、現在着手中である）。
- (4) 化合物の電子状態を知るため多核の NMR を測定し、測定値と計算値を比較しつつ検討を行った。
- (5) UV スペクトルを測定し、第 16 族原子、アセチレン結合、ジアセチレン結合、アントラキノン骨格、アントラセン骨格に着目し、系統的に整理・分析した。
- (6) 酸化還元電位 (CV) を測定し、理論計算からもその値を求め、それらを各分子軌道やそのエネルギーと比較検討して、その結合様式や特異性を酸化還元電位の立場から明らかにした。
- (7) 分子軌道計算を併用して、化合物の特異な結合様式や特異性を明らかにした。

4. 研究成果

- (1) 超原子価および拡張超原子価結合をアセチレン架橋させた多原子直線状結合系の構築

第16族元素が関与する超原子価結合およびをさらに拡張させた拡張超原子価結合を、アセチレン架橋した、多原子直線状結合系の構築を目指し、Chart 1に示した、**7** (Y = Me)、**8** (Y = Me) および **10** (Y = Me) の合成を行った。またその構造を決定し、その因子について検討を行った。

図1に**7**のX線結晶構造解析の結果を示した。セレン原子間の距離はファンデルワールス半径の和より0.7 Å程度短く、Se---Se-C≡C-Se---Seの6原子がほぼ直線状に配列した構造であった。

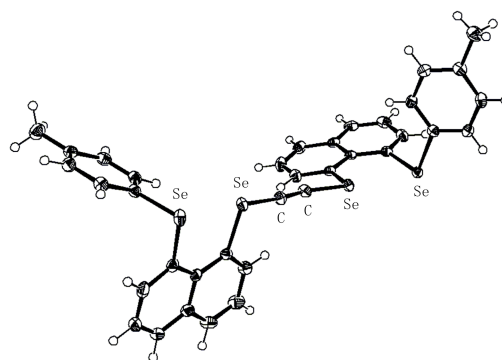


図1.7の結晶構造

量子化学計算の結果から**7**が6c-10e多原子直線状結合を形成し、この結合が構造の安定化に寄与していることを明らかにした（図2および図3参照）。また比較化合物として1-(C₁₀H₇)Se-C≡C-Se(C₁₀H₇)-1' (**13**)を設計し、合成し、溶液状態の構造についてNMR化学シフトおよび量子化学計算を用い検討を行った。

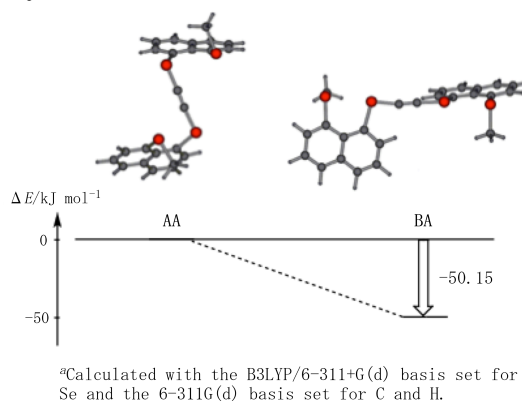


図2. **7**の最適化構造と相対エネルギー

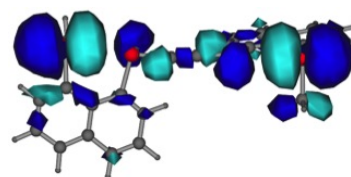


図3. **7**の軌道図 (HOMO-2)

続いて1-(8-*p*-MeC₆H₄SeC₁₀H₆)SeC≡CSe(C₁₀-H₆)SeC≡C-Se(C₁₀H₆SeC₆H₄Me-*p*-8')-1' (**8**)を設計し、合成にも成功した。構造を決定すべく、単結晶を作成中、大変興味深いことにエチニル基が脱離した1-(8-*p*-MeC₆H₄SeC₁₀H₆)Se-Se(C₁₀H₆)Se-Se(C₁₀H₆SeC₆H₄Me-*p*-8')-1' (**9**) (Se6体)を生成した。既に我々は1-(8-*p*-MeC₆H₄SeC₁₀H₆)SeSe(C₁₀H₆SeC₆H₄Me-*p*-8')-1' (Se4体)の合成に成功し、王立化学会誌に投稿したところ、その新規性や理論的解析が評価され、論文のInside Coverに採用さ

れている。そのことから今回の**9** (Se6体)の生成は大変意義深いものである。現在**9**の構造解析を行うために、単結晶を作成中である。

さらに1-(8-*p*-MeC₆H₄SeC₁₀H₆)Se-C≡C-Se-(C₁₀H₆)Se-C≡C-Se-(C₁₀H₆)Se-C≡C-Se-(C₁₀H₆SeC₆H₄-Me-*p*-8')-1' (**10**)を設計し、合成にも成功した。しかし溶解性が悪く、単結晶作成や物性測定は困難であった。

これらの結果および**8**からエチニル基が脱離して**9**が生成したことを受けて、化合物の安定性に加え、合成上の操作性の容易さを考慮して、ジアセチレン化合物の合成に取り組んだ。

(2) 超原子価および拡張超原子価結合をアセチレンおよびジアセチレン架橋させた多原子直線状結合系の構築

まず始めに1-(8-*p*-MeC₆H₄SeC₁₀H₆)Se-C≡C-C≡C-Se-(C₁₀H₆SeC₆H₄Me-*p*-8')-1' (**11**)を設計し、合成した。またその構造を決定し、その因子について検討を行った。図4に**11**のX線結晶構造解析の結果を示した。この場合もセレン原子間の距離はファンデルワールス半径の和より0.7 Å程度短く、Se---Se-C≡C-C≡C-Se---Seの8原子がほぼ直線状に配列した構造であった。量子化学計算の結果、**11**が8c-12e多原子直線状結合を形成し、この結合が構造の安定化に寄与していることを明らかにした。

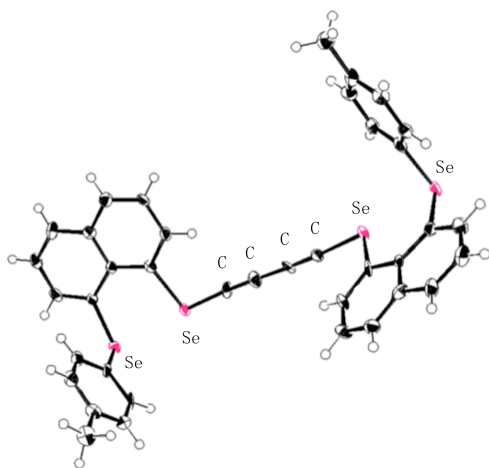


図4. **11**の結晶構造

また比較化合物として1-(C₁₀H₇)Se-C≡C-C≡C-Se-(C₁₀H₇)-1' (**14**)を合成し、溶液状態の構造についてNMR化学シフトおよび量子化学計算を用い検討を行った。

図5に**11**、**7**および**14**のUV-visスペクトルを示した。**11**は8c-12e結合を有し、**7**は6c-10e結合を、また比較化合物**14**は、6c-8e結合を有しており、**11**の共役長が最も長い。図6に

において、**11**が最もレッドシフトしていることとよく一致している。

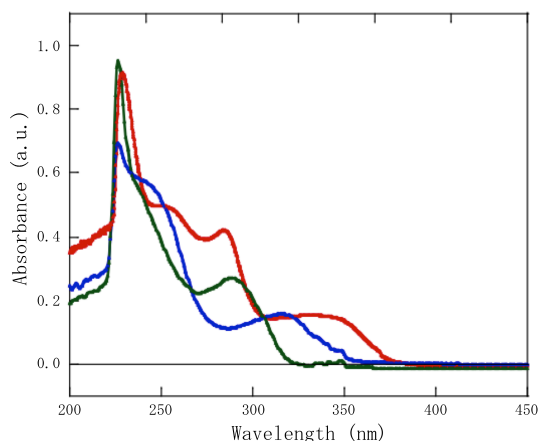


図5. UV-visスペクトル: 赤for **11**; 緑for **7**; 青 for **14**; 2.5×10^{-3} mmol/L in CH₂Cl₂

さらに1-(8-*p*-MeC₆H₄SeC₁₀H₆)Se-C≡C-C≡C-Se-(C₁₀H₆)Se-C≡C-C≡C-Se-(C₁₀H₆SeC₆H₄Me-*p*-8')-1' (**12**)を設計し、合成した。またその構造の決定因子について検討を行った。また比較化合物として1-(C₁₀H₇)Se-C≡C-C≡C-Se-(C₁₀H₆)Se-C≡C-C≡C-Se-(C₁₀H₇)-1' (**15**)を合成し、溶液状態の構造についてNMR化学シフトおよび量子化学計算を用い検討を行った。

その結果、**12**は、図7に示したような構造をとっており、14c-20e結合を有していることが分かった。

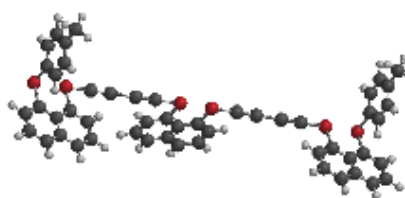


図6. **12**の構造

さらに図7に示したらせん構造化合物**16**、zig-zag構造化合物**17**および**18**、環状構造化合物**19**の合成の際の鍵化合物となる(ハロカルコゲニル)アントラキノンおよびアントラセン(**20**)の合成に成功した。鍵化合物**20**を用い、化合物**16**および**17**の合成に成功したが、溶解性が悪く、化合物の単離が非常に困難であった。単結晶作成の容易さも考慮して、現在アルキル基導入を行っている。

化合物**18**および**19**についても合成を行っており、環状系化合物群、包接化合物群への展開を検討している。

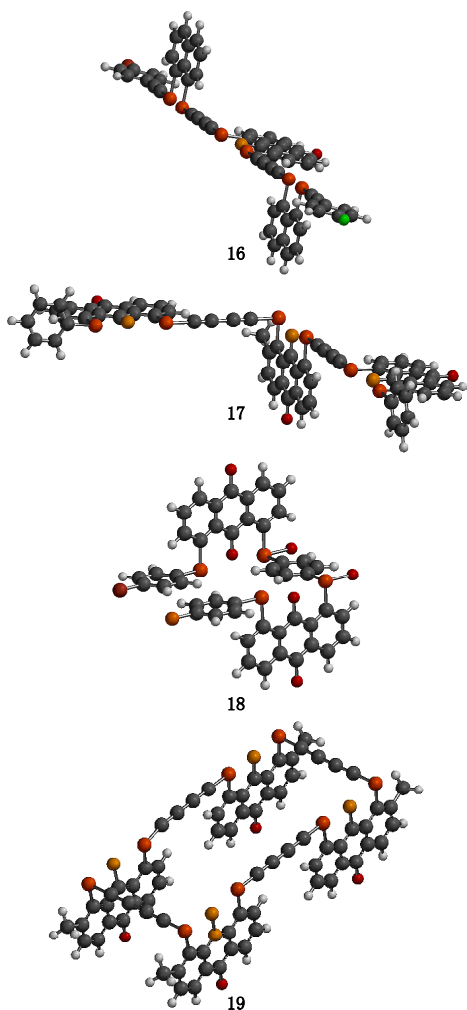


図7. らせん構造化合物16, zig-zag構造化合物17および18, 環状構造化合物19

これまで、光学特性や電気伝導特性を有するアセチレンやジアセチレンと第16族元素による非結合相互作用系の構築は極めて少なかった。本研究では、ジアセチレンと第16族元素の相互作用が比較的大きく、安定であることを明らかにした。また擬似的ではあるが、これらに非結合相互作用を組み込めば、多原子直線状結合系が構築できることを明らかにした。これらの成果は、多くの化学の分野で共有できるものであり、有機元素化学の新展開が期待される。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計11件)

- ① T. Nakai, M. Nishino, S. Hayashi, M. Hashimoto and W. Nakanishi, Role of $p(Z)-\pi$ (Ar/Nap) conjugation in structures of 1-(arylchalcogen)-naphthalenes for $Z = \text{Te}$ versus Se, S and O: experimental and theoretical investigations, *Dalton Transactions*, 査読有, **41**, 7485-7497 (2012).

- ② W. Nakanishi, S. Hayashi, M. B. Pitak, M. B. Hursthouse, and S. J. Coles, Dynamic and Static Behaviors of N-Z-N σ (3c-4e) ($Z = \text{S, Se, and Te}$) Interactions: Atoms-in-Molecules Dual Functional Analysis with High-Resolution X-ray Diffraction Determination of Electron Densities for 2-(2-Pyridylimino)-2H-1,2,4-thiadiazolo[2,3-*a*]pyridine, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, **115**, 11775-11787 (2011).
- ③ A. Tanioku, T. Nakai, S. Hayashi, and W. Nakanishi, How do Weak Z-X-X and Stronger X-Z-X Interactions Affect NMR Chemical Shifts of Halogen Adducts with Chalcogenides ($R_2Z \cdot X_2$)? Theoretical Background on the Structural Prediction of $R_2Z \cdot X_2$ Through Chemical Shifts in Solutions, *Heteroatom Chemistry*, 査読有, **22**, 446-456 (2011).
- ④ O. Guzyr, C. Vinas, H. Wada, S. Hayashi, W. Nakanishi, F. Teixidor, A. V. Puga, and V. David, Synthesis, Structural, Spectroscopic and Electrochemical Studies of Carborane Substituted Naphthyl Selenides, *Dalton Transactions*, 査読有, **40**, 3402-3411 (2011).
- ⑤ T. Nakai, S. Hayashi, and W. Nakanishi, P(O, S, Se, and Te)- π (Ar) Conjugations as Factors to Control Fine Structures of 1-(Chalcogen)naphthalenes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 査読有, **185**, 1031-1045 (2010).
- ⑥ S. Hayashi, T. Nakamoto, M. Minoura, and W. Nakanishi, Evidence for Effective $p(Z)-\pi$ (Ar) Conjugations ($Z = \text{S, Se, and Te, as Well as } Z = \text{O}$) in 9-(Arylchalcogenyl)tritylenes: Experimental and Theoretical Investigations, *J. Org. Chem.*, 査読有, **74**, 4763-4771 (2009).
- ⑦ S. Hayashi and W. Nakanishi, How Are Non-bonded G---Z ($Z = \text{O, S, and Se}$) Distances at Benzene 1,2-, Naphthalene 1,8-, and Anthracene 1,8,9-Positions Controlled? An Approach to Causality in Weak Interactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **82**, 712-722 (2009).
- ⑧ S. Hayashi, K. Yamane, and W. Nakanishi, Fine Structures of 8-G-1-($p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{C} \equiv \text{CSe}$) C_{10}H_6 ($G = \text{H, Cl, and Br}$) in Crystals and Solutions: Ethynyl Influence and Y- and G-Dependences, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 査読有, Article ID 347359, DOI: 10.1155/2009/347359 (2009).
- ⑨ A. Tanioku, S. Hayashi, and W. Nakanishi, Analysis of $^1J(\text{Se, S})$ Based on MO Theory: Predominant Contribution of Paramagnetic Spin-Orbit Terms and Torsional Angular Dependence in $^1J(\text{Se, S})$, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 査読有, Article ID 381925, DOI: 10.1155/2009/381925 (2009).
- ⑩ T. Nakamoto, S. Hayashi, and W.

Nakanishi, Structures and Dynamic Stereochemistry of 9-Arylselanyltritylenes: X-ray Crystallographic, Spectroscopic and Theoretical Investigations, *New J. Chem.*, 査読有, **33**, 1588-1595 (2009).

- ⑩ S. Hayashi, K. Yamane, and W. Nakanishi, H/D Isotope Effect on δ (Se) in 8-Methyl-1-(arylselanyl)naphthalenes and Related Selenides: Nonbonded C-H---Se Through-space versus Through-bond Mechanisms, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 査読有, **184**, 1481-1495 (2009).

[学会発表] (計12件)

- ① 林 聡子・島袋 里佐・松岩 浩平・中西 和郎, ナフタレン系におけるカルコゲン-カルコゲン非共有相互作用: Z_2 2c-4e, Z_2C 3c-4eおよび Z_4 4c-6eに対するAIM2元関数解析, 日本化学会第92春季年会, 4K4-13, 2012. 3. 25-28, 神奈川大学 (神奈川)。
- ② S. Hayashi, T. Nakai, and W. Nakanishi, Orientational Effect on ^{77}Se NMR Chemical Shifts of Aryl Selenides, XVIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (17th ISPCS), p. 79 (P-47). p. 79 (P-47), 2011. 7. 12-15, Bystre (Poland).
- ③ S. Hayashi, T. Nakai, T. Nakamoto, and W. Nakanishi, Experimental and Theoretical Investigations on $p(Z)-\pi$ (Ar) Conjugation where $Z = \text{S, Se, and Te}$, Together with $Z = \text{O}$, 14th Asian Chemical Congress 2011 (14 ACC), P0-G7-03, 2011. 9. 5-8, Bangkok (Thailand).
- ④ 松岩 浩平・見座 弘祥・林 聡子・中西 和郎, アントラキノン系におけるO---Se-X 3c-4eおよびX-Se---O---Se-X 5c-6e (X = Cl, Br, I)相互作用の動的・静的挙動: AIM2元関数解析法の適用, 日本化学会第91春季年会, 2C4-50, 2011. 3. 26-29, 神奈川大学 (神奈川)。
- ⑤ 西野 充浩・林 聡子・橋本 正人・中西 和郎, 平面および直交型アリアルセレンおよびアリアルテルロ化合物の構造とNMR化学シフト基準への寄与, 日本化学会第91春季年会, 2C4-37, 2011. 3. 26-29, 神奈川大学 (神奈川)。
- ⑥ 中井 孝仁・林 聡子・中西 和郎, 1-(カルコゲナ)ナフタレンの構造: 1-($p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{Z}$) C_{10}H_7 の微細構造におけるYおよびZ依存性, 第37回有機典型元素化学討論会, P-6, 2010. 11. 25-27, 室蘭市民会館ホール (北海道)。
- ⑦ 林 亮平・林 聡子・中西 和郎, 拡張超原子価結合間にジアセチレン架橋を組み込んだ新規直線状相互作用の構築, 第37回有機典型元素化学討論会, P-2, 2010. 11. 25-27, 室蘭市民会館ホール (北海道)。
- ⑧ S. Hayashi, T. Nakamoto, T. Nakai, M. Minoura, and W. Nakanishi, Evidence for the $p(Z)-\pi$ (Ar) Conjugation for $Z = \text{S, Se, and Te}$, as Well as $Z = \text{O}$: Experimental and

Theoretical Investigations, *Halchem V*, p. 25, 2010. 9. 19-23, Cagliari (Italy).

- ⑨ S. Hayashi, T. Nakamoto, T. Nakai, M. Minoura, and W. Nakanishi, Determination of planar and perpendicular structures of aryl selenides in solutions based on ^{77}Se NMR chemical shifts, The11th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-11), 0037, 2010. 8. 1-6, Oulu (Finland).
- ⑩ 林 聡子・桂 静郁・中西 和郎, フススザンヌ、ハーストハウスマイク、高精度電荷密度測定とAIM2元関数解析に基づいた拡張超原子価結合 $\text{C}_5\text{S}_2\text{O}$ 5c-6eの解明, 日本化学会第90春季年会, 1-G3-08, 2010. 3. 26-29, 近畿大学 (大阪)。
- ⑪ 西野 充浩・紺谷 拓哉・土居 由里枝・中井 孝仁・林 聡子・中西 和郎, 9-(アリアルテラニル)アントラセンの ^{125}Te NMR 化学シフトはアリアルテラニル基の平面構造を実証するか, 日本化学会第90春季年会, 1-G3-07, 2010. 3. 26-29, 近畿大学 (大阪)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 聡子 (HAYASHI SATOKO)
和歌山大学・システム工学部・准教授
研究者番号: 00294306

(2) 研究分担者

中西 和郎 (NAKANISHI WARO)
和歌山大学・システム工学部・教授
研究者番号: 80110807