

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750032

研究課題名(和文) 極度に伸長したC-C単結合を有する化学種の創成と結合のジラジカル性の追求

研究課題名(英文) Syntheses of compounds with ultralong C-C bond and investigation of their diradical character

研究代表者

武田 貴志 (Takeda, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80625038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：極度に伸長したC-C単結合を有する化合物の物性探索と更なるC-C結合の伸長を実現する分子の探索を行った。メチルアクリダンがジスピロ型に組み込まれたピラセン誘導体においてサーモクロミズム現象が結晶及び粉末状態で発現することが確かめられた。また、ピラセンの分子足場をより剛直な系とすることでC-C結合がより伸長する可能性がDFT計算によって示された。C-C単結合の結合伸長の分子設計指針の有用性をC=C二重結合に適用し、長いC=C二重結合を有する化学種の創成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Examination of physical properties of compounds with an ultralong C-C bond and investigation of molecules with a further elongated C-C bond were conducted. Thermochromism phenomenon was observed in bis(acridan) with pyracene scaffold both in the crystalline and powder states. DFT calculations suggested longer C-C bond might be found when more rigid scaffold is used. Molecular design for elongation of C-C bond was applied to C=C double bond to prepare compounds with a long C=C bond.

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：長い結合 X線結晶構造解析 サーモクロミズム ジラジカル DFT計算

1. 研究開始当初の背景

共有結合は化学の根幹を成す重要な概念の一つである。共有結合を理解するアプローチの一つとして、その結合を伸縮もしくは、曲げることで”普通の共有結合”との違いを探索する研究がなされてきた。炭素-炭素単結合は有機化学において根幹を成す結合のひとつである。これまでに短いC-C単結合や、長いC-C単結合を有する化学種が合成されてきた。

長い結合では結合の伸長により、電子対の共有安定化エネルギーが低下すると考えられる。結合を一定の長さまで伸長させていくと、結合安定化エネルギーが零となり、結合の解離が起きると考えられる。このことから、「どこまでC-C結合は伸びるのか」とともに「長い結合の弱い結合に由来する特性」に興味を持たれてきた。

長いC-C単結合の創製には単結合周りに効率的に立体障害を導入することが有効であることが明らかにされている。これまでに1.7 Åを超えるC-C単結合が安定に存在できることが報告されている。研究代表者らは化合物1において1.771(3) Å (93 K)のC-C単結合が存在することを報告した。この結合長は精密に決められた最長のものである。

一方で極度に伸長したC-C結合の特性に関する研究はほとんどなされていない。長いC-C単結合の結合強度についてはラマン分光分析を用いて調査されているが、特異な物性探索については十分には行われていない。

2. 研究の目的

本研究の目的はより長いC-C単結合を有する化学種の探索及び長いC-C単結合で認められる特異な物性の探索である。これに加え特異な共有結合の幅広い探索をめざし、長いC=C二重結合を有する化学種の創成についても検討した。

3. 研究の方法

長いC-C単結合を有する化学種の探索はDFT計算を基盤として行った。この際、これまでに研究代表者らが見出したテトラアリールピラセン骨格をベースとして分子探索を行った。

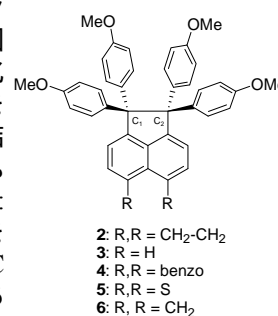
長いC-C単結合で認められる物性の探索は化合物1を用いて検証した。1は過去に物性探索に必要な量の合成を検討していなかったことから、合成法の検討から開始した。

C=C二重結合の伸長の検討には、長いC-C単結合の例を踏まえ、嵩高いアリール基をC=C二重結合周りに導入することを検討した。

4. 研究成果

(1) より長いC-C単結合を有する化学種の探索

長いC-C単結合を有するテトラアリールピラセンの置換基を変えることで結合の伸長が認められるかをDFT計算により検証した。単結晶X線構造解析よりテトラアリールピラセン2がテトラアリールアセナフテン3よりも長い結合を有していることを見出していた[2: 1.726(3) Å; 3: 1.670(3) Å]ことから、ピラセン骨格を変えた場合の効果を検証した。ピラセンがアセナフテンよりもより剛直な分子足場であることを考慮し、さらに剛直なベンゾ縮環誘導体4のC-C結合長をDFT(B3LYP/6-31G*)を用いた構造最適化により見積もったところ、1.773 Åであり2とほぼ同程度の結合長(1.770 Å)にとどまった。一方で、ピラセンの五員環の一つを四員環に置き換えた化合物5,6では1.8 Åを超える長いC-C単結合を有すると見積もられた(5: 1.826 Å, 6: 1.832 Å)。共有結合をもたない最短のC...C接触距離が1.8 Åであることから該当化合物の結合の安定性に興味をもたれる。



(2) 長いC-C単結合を有する化合物1が示す特異な物性の探索

1は単結晶状態に置いてサーモクロミズム挙動を示すことが明らかにされている。この由来を詳細に検証することを目指した。サーモクロミズムの可逆性を検証する目的で1の粉末状態での温度可変UV-Visスペクトルを測定した。その結果1は粉末状態に置いてもサーモクロミズムを示すとともに、高い可逆性があることが確かめられた。

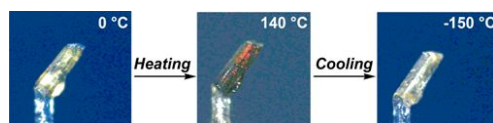


図1. 1の単結晶が示すサーモクロミズム

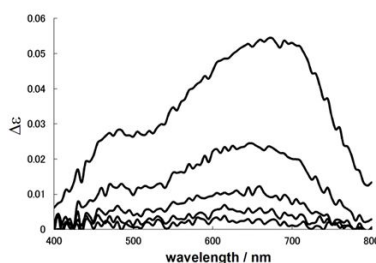


図2. 1の粉末状態での温度可変UV-Visスペクトル。昇温していくに従い吸収が増大する。

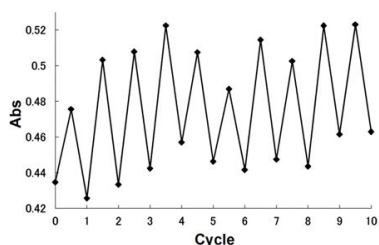


図 3. 昇温および降温時における 1 の粉末の 650 nm の吸収変化

詳細な物性解析をめざし前駆体のグラムスケール合成を行った。今後 1 への変換を検討していく予定である。

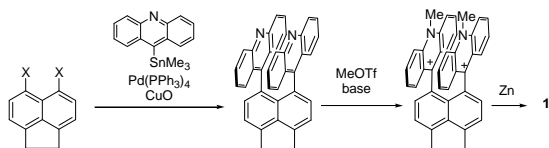


図 4. 1 の合成スキーム

(3) 長い C=C 二重結合を有する化学種の創成立体障害に基づく共有結合の伸長の有用性を示すとともに、特異な共有結合種を創成することをめざし長い C=C 二重結合を有する化学種の創成を検討した。剛直なアセナフレン-1,2-ジイル骨格に大きな平面を有するアクリジンを導入した化合物 7 を設計し、合成及び単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、1 において 1.379 Å の C=C 結合を有することが確かめられた。この結合は C=C 結合の標準結合長 (1.33 Å) より約 5% 程長い。7 から導かれた電子状態及び立体障害の度合いが異なる誘導体 8-12 を用いて比較検証した結果、7 で認められた C=C 結合の伸長の由来は主に二つのアクリジン間での立体障害であることが確かめられた。

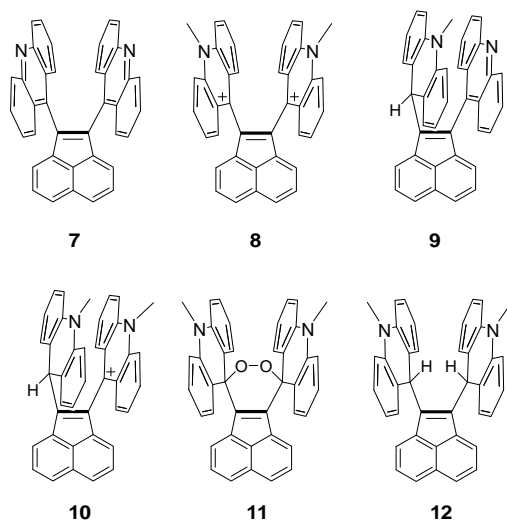


図 5. 1 の ORTEP 図

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 8 件)

- (1) Takashi Takeda, Yasuto Uchimura, Hidetoshi Kawai, Ryo Katoono, Kenshu Fujiwara, Takanori Suzuki, "Preparation and structure of acenaphthylene-1,2-diylidene(9-acridine) derivatives with a long C=C bond" *Chemical Communications*, 査読有, **2014**, 50, 3924-3927.
DOI: 10.1039/c3cc49573f
- (2) Kazuhisa Wada, Yuuna Chiba, Takashi Takeda, Hidetoshi Kawai, Ryo Katoono, Kenshu Fujiwara, Takanori Suzuki, "Chiral memory units based on dynamic redox systems with a dibenzoxepinone skeleton: Drastic change in racemization barrier and electrochemical bistability" *Heterocycles*, 査読有, **2014**, 88, 945-952.
DOI: 10.3987/COM-13-S(S)93
- (3) Takanori Suzuki, Yasuto Uchimura, Takashi Takeda, Hidetoshi Kawai, Ryo Katoono, Kenshu Fujiwara, Kei Murakoshi, Takanori Fukushima, Aiichiro Nagaki, Junichi Yoshida, "Expandability of ultralong C-C bond: Largely different C₁-C₂ bond length determined by low-temperature X-ray structural analyses on pseudopolymorphs of 1,1-Bis(4-fluorophenyl)-2,2-bis(4-methoxyphenyl)pyracene" *Chemistry Letters*, 査読有, **2014**, 43, 86-88.
DOI: 10.1246/cl.130872
- (4) Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa, "Multi-Functional Molecular Rotators with Dielectric, Magnetic and Optical Responses" *RSC Advances*, 査読有, **2014**, 4, 743-747.
DOI: 10.1039/C3RA44515A
- (5) Kazuhisa Wada, Takashi Takeda, Hidetoshi Kawai, Ryo Katoono, Kenshu Fujiwara, Takanori Suzuki, "Geometrical remote steric effects in 4,5-disubstituted-9,10-dihydrophenanthrene: Expansion of prestrained C₉-C₁₀ bond in di(spiroacridan) derivatives" *Chemistry Letters*, 査読有, **2013**, 42, 1194-1196.
DOI: 10.1246/cl.130502
- (6) Takashi Takeda, Yasuto Uchimura, Hidetoshi

Kawai, Ryo Katoono, Kenshu Fujiwara, Takanori Suzuki, "Hexaphenylethanes with an ultralong C-C bond: Expandability of the C-C bond in highly strained tetraarylpyracenes" *Chemistry Letters*, 査読有, **2013**, *42*, 945-952.

DOI:10.1246/cl.130598

- (7) Takashi Takeda, Yoshito Tobe, "Synthesis and structure of 1,4,5,8-tetraethynyl-naphthalene derivatives" *Chemical Communications*, 査読有, **2012**, *48*, 7841-7843.
DOI: 10.1039/C2CC33740A
- (8) Takanori Suzuki, Yasuto Uchimura, Yusuke Ishigaki, Takashi Takeda, Ryo Katoono, Hidetoshi Kawai, Kenshu Fujiwara, Aiichiro Nagaki, Junichi Yoshida, "Nonadditive substituent effects on expanding prestrained C-C bond in crystal: X-ray analyses on unsymmetrically substituted tetraarylpyracenes prepared by a flow microreactor method" *Chemistry Letters*, 査読有, **2012**, *41*, 541-543.

〔学会発表〕(計10件)

- (1) 武田 貴志, 芥川 智行「ジシアノメチレン基を導入したキナクリドン誘導体の動的挙動とエレクトロクロミズム」日本化学会第94春季年会、2014年3月28日、名古屋大学
- (2) Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa "Preparation and properties of quinoxaline based electron acceptor" International symposium for the 70th anniversary of the Tohoku branch of the chemical society of Japan, 2013年9月29日、東北大学
- (3) 武田 貴志, 星野 哲久, 芥川 智行「長鎖アルコキシ置換ジシアノピラジノキノキサリンが形成する液晶・ナノミセル」第7回分子科学討論会、2013年9月27日、京都テルサ
- (4) 武田 貴志, 杉原 寛之, 富永 亮, 鈴木 康孝, 川俣 純, 芥川 智行「ジシアノメチレン基が置換したキナクリドン誘導体の構造と光物性」第24回基礎有機化学討論会、2013年9月6日、学習院大学
- (5) 武田 貴志, 内村 康人, 上遠野 亮, 河合 英敏, 藤原 憲秀, 鈴木 孝紀「アセナフチレン-1,2-ジイルジ(9-アクリジン)誘導体で認められる長い C=C 結合」第24回基礎有機化学討論会 2013年9月5日
- (6) Takashi Takeda, Makoto Tominaga, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Tomoyuki Akutagawa "Molecular structure and photophysical properties of quinacridone and acridone based electron acceptors" 15th International symposium on novel aromatic compounds, 2013年8月1日、Taipei, Taiwan

- (7) Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa "Liquid crystalline n-type semiconductor: Dicyanopyrazinoquinoxaline with long alkoxy chains" The 11th international symposium on functional π -electronic systems, 2013年6月3日、Arcachon, France
- (8) 武田 貴志, 芥川 智行「電子受容性を有する長鎖アルコキシ置換ジシアノピラジノキノキサリンの合成と物性」日本化学会第93春季年会、2013年3月25日、立命館大学
- (9) 和田 和久, 葎本 泰代, 太田 賢司, 河合 英敏, 武田 貴志, 上遠野 亮, 藤原 憲秀, 鈴木 孝紀「ビス(スピロアクリダン)置換ジヒドロフェナントレンの C₉-C₁₀ 結合: 骨格のねじれと結合長の相間」日本化学会第93春季年会、2013年3月23日、立命館大学
- (10) Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa "Synthesis of tetraazaacenes having four alkyl of amide chains" International conference on science and technology of synthetic metals (ICSM 2012), 2012年7月10日、Atlanta, GA, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 貴志 (TAKEDA, Takashi)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号: 80625038