

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21143

研究課題名(和文) 非平面 骨格のひずみエネルギーを利用した 電子系化合物の機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis and Investigations of Antiaromatic Ring by Using Strain Energy of Non-Planar Pi-conjugated Systems

研究代表者

西内 智彦(Nishiuchi, Tomohiko)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：10706774

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非平面 骨格のひずみエネルギーの利用を提案し、その機能開拓を試みた。具体的な利用法は、折れ曲がり骨格を持つシクロオクタテトラエンを左右から引っ張ると非常にシンブルな方法でそれを平面化、即ち化合物の遷移状態を取り出すものであった。この試みは遷移状態における分子の構造解明や電子物性の解明に大きく役立ち、電子系化合物におけるひずみエネルギーの利用について一つの道筋を与えるものになると考えている。

目的化合物を幾つもの合成ルートによって合成を試みたが、いずれも目的物を得るには至らなかった。今後はその知見を活かして、より合成が可能と考えられるルートによって合成を引き続き試みる。

研究成果の概要(英文)： In this research, we have proposed the utilizing of strain energy in nonplanar pi-conjugated system and I attempted its functional development. The detail is planarization of tub-shaped cyclooctatetraene (COT) by pulling from each side to get a transition state of COT as well as to gain an antiaromatic property. This attempt can lead to understand the structure as well as electronic nature of transition state.

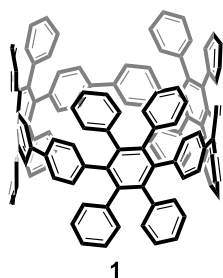
However, unfortunately, the synthesis of target compound composed of COT with bent p-quaterphenyl unit was unsuccessful even though several synthetic route were planned and tried. To achieve the purpose, I have continue the synthesis of its target compound by new synthesic route.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ひずみエネルギー 非平面 骨格 シクロオクタテトラエン 反芳香族性

### 1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブの部分骨格に相当する非平面 $\pi$ 共役系分子は、その構造の美しさと共に平面 $\pi$ 共役系化合物にはみられない独特な光学特性や分子間相互作用を有することから興味深い研究対象の一つとなっている。しかしながら、ほとんどの非平面 $\pi$ 共役系分子は高いひずみエネルギーを内在しているため、それらを合成する際は高い活性化エネルギーを必要とする場合が多く、時にその合成は困難を極める。一方で、このひずみエネルギーは言い換えると分子の持つポテンシャルエネルギーである。例えばひずみを有する環状化合物 **1** について、そのポテンシャルエネルギーを量子化学計算 (B3LYP/6-31G\*) で見積もった所、90 kcal/mol を超えていることが分かった (図1)。これは炭素-炭素単結合の持つ結合エネルギー (81~83 kcal/mol) を上回っており、適切な分子設計をすることで $\pi$ 骨格に大きなポテンシャルエネルギーを蓄積させることが可能であることを意味している。また、それと同時にこのような非平面 $\pi$ 骨格のポテンシャルエネルギーをうまく活用することで、別の $\pi$ 骨格にポテンシャルエネルギーを付与し、通常では捉えることのできないその $\pi$ 骨格の遷移状態を安定化させることができるのではないかと考えた。



ポテンシャルエネルギー  
94 kcal/mol

図1. 化合物 **1** とそのポテンシャルエネルギー

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、非平面 $\pi$ 骨格のひずみエネルギーの利用を提案し、その機能開拓を目指した。ベルト状やボウル状構造を持つ非平面 $\pi$ 共役系は、通常平面構造である芳香環が非平面化する為に高いひずみエネルギーを内在するものの、それを利用した研究展開はされてこなかった。本研究における具体的な非平面 $\pi$ 共役系のひずみエネルギーの利用法は、折れ曲がり構造を持つシクロオクタ

テトラエン (COT) に着目し、左右から引っ張るという非常にシンプルな方法で平面化、すなわち化合物の遷移状態およびそれに至る過程の構造を取り出す試みであった (図2)。通常、遷移状態を安定に取り出してその電子物性の解明をすることは不可能なため、本研究を進めることで、 $\pi$ 電子系化合物の新たな電子物性の開拓およびひずみエネルギーの利用について一つの道筋を与えるものになると考えた。

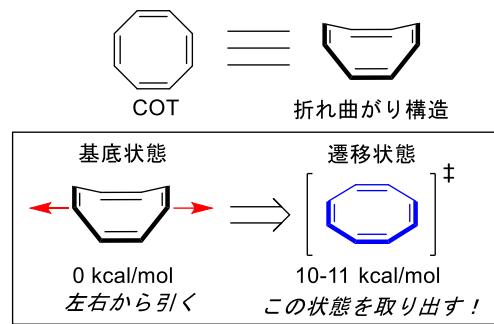


図2. COT の構造と平面化のコンセプト

### 3. 研究の方法

このコンセプトを実現すべく設計した具体的な分子を図3に示す。このCOTは二つのイミド基を有し、その先のフェニル基の間に非平面 $\pi$ 共役ユニットをアーチ状になるように導入している。このアーチ状ユニットのひずみエネルギーによってCOTが左右に引っ張られ平面化するという手法である。量子化学計算 (M06-2x/6-31G(d)) によると、COT骨格の折れ曲がり角度は1.4度となり、ほぼ平面構造を有することが予想された。COTの遷移状態の構造、すなわち平面性についての評価はX線結晶構造解析による直接観察を始め、平面COTが反芳香族性を示すことから $^1\text{H-NMR}$ による常磁性環電流の測定や可視紫外吸収スペクトル測定など、多角的に評価することが可能である。

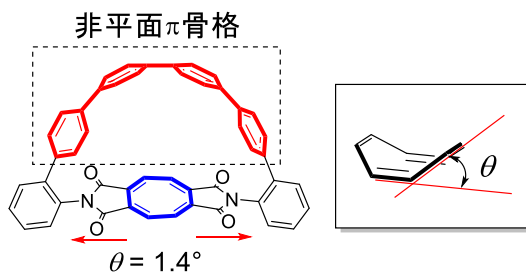


図3. 非平面 $\pi$ 骨格のひずみエネルギーを用いた平面COTの分子構造と折れ曲がり角度 $\theta$

以上の評価を元に、以下に示す項目について明らかにすることで、非平面 $\pi$ 骨格のひずみエネルギー活用についての検討を計画した。

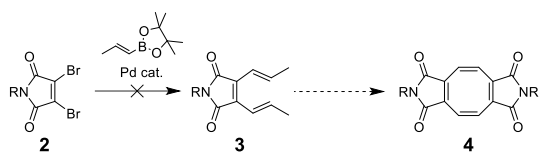
①アーチ状ユニットのひずみエネルギー、すなわち COT を左右に引く張力は、アーチ状ユニットの長さに依存する。そこで、アーチ状ユニットの長さの異なる分子をそれぞれ合成し、COT の平面性およびその反芳香族性の相関について実験的に明らかにする。

②その際、アーチ状ユニットの $\pi$ 骨格が異なる化合物も合成することで、平面 COT の性質がアーチ状ユニットの $\pi$ 骨格の影響を受けるのか調べ、COT の角度に依存した性質を明らかにする。

③アーチ状ユニットのひずみエネルギーと COT の平面性について、その性質を明らかにした後、非平面 $\pi$ 骨格にアゾベンゼン骨格を採用して、光によって COT の基底状態と遷移状態の切り替えができるシステムの構築を行い、非平面 $\pi$ 骨格のひずみエネルギーによる機能開拓も試みる。

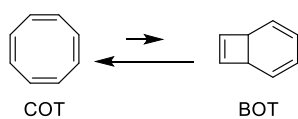
#### 4. 研究成果

目的の化合物を得るために様々な有機合成手法を用いて検討を行った。最初の検討として、中心骨格のイミド基を有した COT 誘導体 **4** の合成に、Grubbs 試薬を利用したメタセシス反応を考え、その前駆体となる化合物 **3** の合成に取り組んだが、それを得ることはできなかった(式 1)。ここでは化合物 **3** がヘキサトリエン骨格を有することから、副反応としてペリ環状反応が起こってしまったのではと推測した。



式 1. メタセシス反応を利用した COT 骨格形成の試み

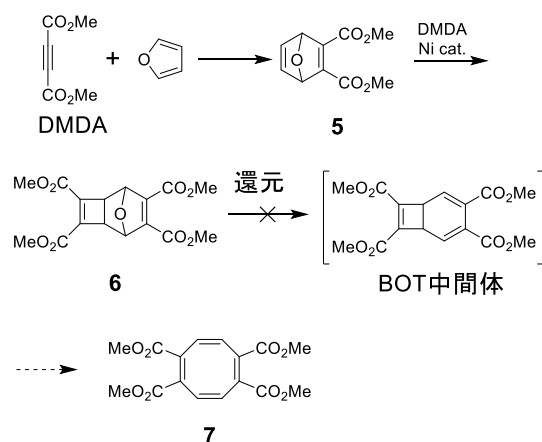
次に、式 2 に示す COT とビシクロオクタトリエン (BOT) の異性化を利用してその合成を試みた(式 3)。



式 2. COT と BOT の異性化反応

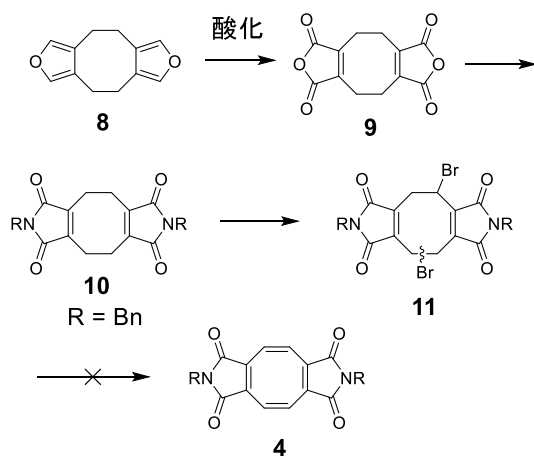
DMDA とフランの Diels-Alder 反応によって化合物 **5** を得た後、再び DMDA と **5** を Ni 触媒を

用いて [2+2] 反応をさせることで BOT 前駆体 **6** を得ることが出来た。この後 **6** を還元することで BOT 骨格を有する中間体を経て化合物 **4** の前駆体となりうる **7** の合成を試みたが、この還元反応を進めることはできなかった。



式 3. BOT の異性化反応を利用した COT 誘導体 **7** の合成検討

以上の二つの試みより、段階的に八員環を構築していくのではなく、あらかじめ八員環骨格を有した化合物から化合物 **4** の合成を試みることを計画した(式 4)。



式 4. 八員環を持つ **8** を原料にした化合物 **4** の合成検討

八員環構造を有する化合物 **8** を既報を参考にして合成した後、フラン骨格の酸化とイミド化を経てシクロオクタジエン骨格を有する化合物 **10** を得ることに成功した。その後のジブロモ化も問題なく進行し、化合物 **4** の前駆体である **11** も得ることが出来た。化合物 **4** を得るためには、脱 HBr 反応をする必要があるため、様々な無機・有機塩基を用いて試みたものの、残念ながらここでも反応を進行させることが出来なかった。

そこでイミド基と COT 骨格を直接繋いだ構造である **4** の骨格以外に本研究の目的を達成し得る骨格がないか、量子化学計算を用いて構造探索も行った。図 4 には、チエンル基、

ベンゾイミド基やシクロペンタンとスピロ架橋したフルオレニル基を導入した際の構造を示している。興味深いことにこれらの化合物は、イミド基を導入したCOTとは異なり、左右から張力がかかっているにも拘らず折れ曲がり構造を有する事が予想された。チエニル基、フルオレニル基の場合においては、左右からの張力がCOTに効率的に伝わらず分散してしまうために平面構造が取れないのではないかと考えている。またベンゾイミド基の場合は、左右からの張力に対してベンゾイミド基骨格自体がしなる事で力のバランスをとっており、COT骨格を平面化させるだけの張力が働いていないと考えている。

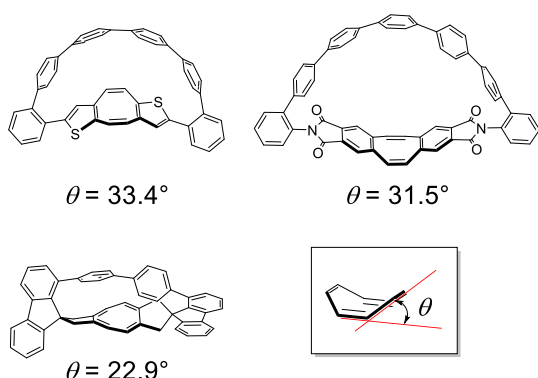


図 4. チエニル基(左上)、ベンゾイミド基(右上)、フルオレニル基(左下)を導入した分子とCOTの折れ曲がり角度(M06-2x/6-31G(d))

以上の結果より、イミド基以外の骨格を有するCOT誘導体では、左右から張力を加えても平面化させることが難しいと予想される。従って今後は、これまでとは異なる合成経路によって、当初設計したイミド基を有する平面COTの合成を引き続き継続していく予定である。

#### 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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

①清水和人、西内智彦、平尾泰一、久保孝史  
「非平面π共役系のひずみエネルギーを利用した反芳香環の合成」第26回基礎有機化学討論会、2015年9月、愛媛大学

② Kazuto Shimizu, Tomohiko Nishiuchi, Yasukazu Hirao, Takashi Kubo  
“Synthesis and Properties of Antiaromatic Ring by Using Strain Energy of Non-Planar Pi-conjugated Systems” IKCOC-13, Nov. 2015, Kyoto, Japan.

③ Kazuto Shimizu, Tomohiko Nishiuchi, Yasukazu Hirao, Takashi Kubo  
“Synthesis and Properties of Antiaromatic Ring by Using Strain Energy of Non-Planar Pi-conjugated Systems” Pacificchem 2015, Dec. 2015, Honolulu, USA.

[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 0 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://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

西内 智彦 (NISHIUCHI, Tomohiko)  
大阪大学・理学研究科・助教  
研究者番号：10706774

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4) 研究協力者

( )