

平成 30 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06591

研究課題名(和文) 極度に長いC-C単結合の伸長/切断を伴う高次応答系の実現

研究課題名(英文) Toward the realization of higher-order response system exhibiting expandability/fissionability of the extremely elongated C-C single bond

研究代表者

石垣 侑祐 (Ishigaki, Yusuke)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：60776475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに報告されている最も長い炭素-炭素(C-C)単結合は1.791(3)である。本研究では、そのような極度に伸長したC-C単結合の伸長性/切断性に基づく応答系の構築を目標とした。一方、応答系の構築には、より長い結合の持つ「伸長性」が有効に機能すると考えられ、1.8を超える結合長を有する化合物の創出を目指した。その結果、長く弱い結合(コア)を剛直なsp²炭素骨格(シェル)で保護するような「分子内コア-シェル構造」に基づく分子設計戦略によって、1.806(2)という世界最長のC-C結合長を有する化合物を見出した。この1.8を超える結合領域を『超結合』と呼ぶことを提唱した。

研究成果の概要(英文)：The C-C single bond length of 1.791(3) angstrom has been considered the longest value among neutral organic compounds. Expandability/fissionability of such a long bond in crystals plays an important role for construction of response system. Toward the realization of higher-order response system, further longer C-C bond could work efficiently due to large expandability of the weakened bond. Therefore, we have designed a compound with a bond length beyond 1.8 angstrom.

In this study, a highly strained hydrocarbon, which has the longest C-C single bond with a bond length of 1.806(2) angstrom, has been synthesized based on the intramolecular "core-shell strategy": the weak C-C bond (core) is protected by the shape-persistent sp² carbon framework (shell). We proposed to term the C-C bond with a bond length of 1.8-2.0 angstrom "hyper covalent bond".

研究分野：構造有機化学

キーワード：長い結合 ssor効果 高歪み炭化水素 超結合 X線結晶構造解析 DFT計算 ラマン分光法 分子内コア-シェル構造 Sci

1. 研究開始当初の背景

有機化学の教科書に記載されているように、C-C 単結合の標準結合長は 1.54 Å であり、これまでに合成されたほぼ全ての有機化合物においてこの値を有している。これは一般的な事実であるが、最長の結合、あるいは最短の結合を目指した競争的研究も数多くなされてきた。以前、当研究グループにおいて合成した、N-メチルアクリダンが二つスピロ縮環したピラセン型分子は、93 K において 1.771(3) Å、413 K という高温下では 1.791(3) Å もの長さを有し、最長の C-C 単結合として世界記録を保持していた。この温度による C-C 結合の「伸長性/可逆的切断性」は、可逆的なサーモクロミズム挙動としても観測されたが、その詳細なメカニズムは明らかとなっていない。

一方、ある種の金属錯体や overcrowded ethylene 類は結晶状態での相転移に伴うメカノクロミズムを示すが、より狭義の分子変換に基づくメカノクロミズムは物理的な力をナノスケールの分子に伝達する困難さゆえに、成功例は限られている。例えば、スピロピラン骨格を有するポリマーの両端を引っ張ることで C-O 結合の切断が生じ、メロシアン色素の生成に由来する色調の変化が観測されている。同様にして C-S 結合でもメカノクロミズム挙動は確認されているが、結合の切断を伴うメカノクロミズム系はヘテロ原子に限られており、これらの応答系は不可逆的なものである。

2. 研究の目的

本研究は、極度に長い C-C 単結合を有する化合物において、その共有結合を機械的な刺激により伸長/切断することで、引張応力に応じた色調変化の誘起を目指すものである。引張というマクロな刺激をミクロな分子へ伝達し、色調の変化という肉眼でも検出可能な出力を得ること、すなわち『分子変換に基づくメカノクロミズム系の実現』が本研究の目的である。ここで、より長い C-C 結合がもたらし得る結合の「伸長性」は、クロミズム挙動を観測する上で有利に働くと考えられる。従って、本研究に付随する課題として、C-C 単結合長の世界記録更新も目標として設定した。一方、メカノクロミズム系の構築により、以前の系において観測されたサーモクロミズム挙動の起源も明らかにできると期待される。

3. 研究の方法

目的とする応答系の実現に向けて重要な点は分子設計である。そのため、適切なアリール基を DFT 計算により導き、計算による結合長の値と X 線結晶構造解析による実測値を比較することで設計の最適化を図った。次いで、ラマン分光法を用いて極度に長い C-C 単結合の有無と「可逆的伸長性」を明らかにした。また、基本骨格であるピラセン誘導体に

対して、重合性官能基を導入したモノマーを合成し、ポリマー化による応答系構築を目指した。

4. 研究成果

①長い C-C 単結合を有するジヒドロフェナントレン (DHP) 誘導体の構築

より長い C-C 単結合を創出するには、単結合周りの「重なり形配座」に基づく立体反発が効果的である。一般的に、テトラアリール DHP 誘導体は立体反発を軽減するために単結合周りでねじれた配座をとる。一方、6 員環がスピロ縮環した誘導体においてもねじれ形配座をとるが、7 員環に置き換えることで重なり形配座をとると考えた (図 1)。そこで、二つのジベンゾシクロヘプタトリエンがスピロ縮環した誘導体 **1** を設計し、DFT 計算 (B3LYP/6-31G*) を行ったところ、重なり形配座による結合の伸長が予測されたため、実際の検討に着手した。

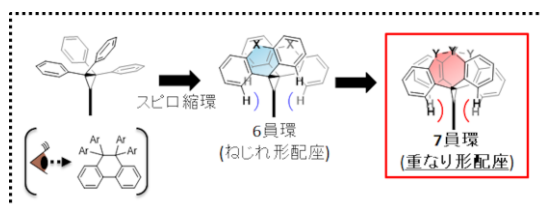


図 1. 重なり形配座を誘起する分子設計

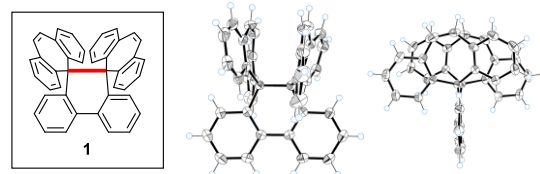


図 2. 化合物 **1** の X 線結晶構造

合成した **1** の結晶構造を確認すると、DHP 骨格はほぼ平面構造をとっており、重なり形配座に基づく 1.6665(17) Å という長い C-C 単結合を有することを見出した (図 2)。この値は従来の DHP 誘導体のものよりも大きいことから、7 員環を用いる本分子設計指針の有用性が確かめられた。また、中性体 **1** を酸化すると二つのジベンゾトロピリウム生成による安定なジカチオンを与えた。これにより、純粋な炭化水素に基づくエレクトロクロミズム系の構築を達成した (図 3)。一方、この

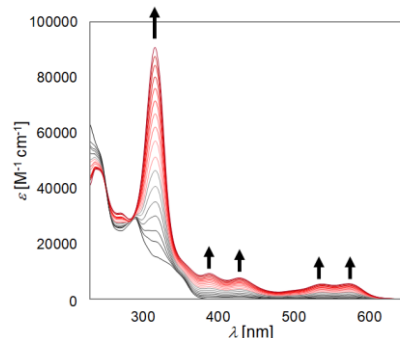
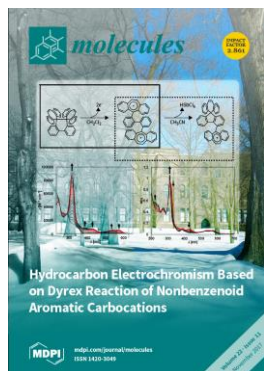


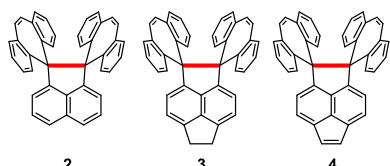
図 3. 化合物 **1** の定電流電解酸化を UV/Vis スペクトルで追跡した様子

ジカチオン種はジクロロメタン中で安定であるが、アセトニトリルのような極性溶媒ではフリーデルクラフツ型の環化反応が進行した。これにより溶媒依存型の応答挙動を見出した。以上の成果を、*Molecules* 誌にて報告し、表紙に選出された。



②1.8 Åを超える世界最長の C-C 単結合を有するジヒドロピラシレン誘導体の創出

結合を伸長させるもう一つの方法として、予め歪みのかかった縮環骨格を用いることが挙げられる。そこで、ナフタレンのペリ位における架橋炭素間距離が短くなることで、もう一方の炭素間距離が長くなる「Scissor 効果」を適用することで炭素間距離の制御を行うこととした。一方で、結合の過度な伸長は結合の解離を引き起こし、ジラジカルの生成や続く分解反応が生じてしまうと考えられる。その解決方法として「分子内コアシェル構造」に基づく分子設計戦略を新たに立案した。すなわち、結合の伸長により弱められた結合(コア)を剛直な sp^2 炭素骨格(シェル)によって保護するような分子設計であり、化合物の安定化に大きく寄与するものである。DFT 計算 (B3LYP/6-31G*及び M06-2X/6-31G*) によりシェル構造を探索したところ、ジベンゾシクロヘプタトリエン骨格が適していると判明し、①と同様に重なり形配座に基づく長い C-C 単結合が予測された。そこで、Scissor 効果の有効性を実証するため、アセナフテン誘導体 **2**、ピラセン誘導体 **3**、及びジヒドロピラシレン誘導体 **4** を設計し、合成を実施した (図 4)。



	2	3	4
B3LYP/6-31G*	1.769 Å	1.826 Å	1.835 Å
M06-2X/6-31G*	1.730 Å	1.767 Å	1.771 Å
Expt. (200 K)	1.720(2)-1.742(2) Å	1.773(3) Å	1.7980(18) Å
Expt. (400 K)	1.723(3)-1.746(3) Å	1.771(3) Å	1.806(2) Å

図 4. 化合物 **2-4** の構造と結合長

いずれの誘導体も良好な単結晶を与えたため、ラマン分光法と X 線結晶構造解析により C-C 単結合の存在と、結合長を確認することとした。ラマン分光測定では、化合物 **2-4** のすべてにおいて C-C 伸縮振動の存在が認められ、最も長いと予測された **4** では 587 cm^{-1} に伸縮振動を示した。これは、最も単純な C-C 単結合を有するエタンにおける伸縮振動 (993 cm^{-1}) よりもはるかに小さく、長い C-C 単結合の弱さが明らかとなった。これら

のラマンスペクトル (図 5 上) はシミュレーションパターン (図 5 下) とよく一致した。

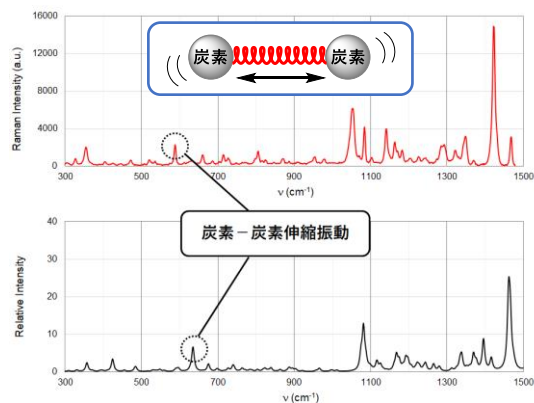


図 5. 化合物 **4** のラマンスペクトル
上: 単結晶を用いた測定結果
下: 計算結果 (B3LYP/6-31G*)

伸縮振動により結合の存在が確認できたことから、次に X 線結晶構造解析を行った。結晶構造を確認すると、いずれの誘導体も完全な重なり形配座をとっており、DFT 計算による最適化構造とよく一致していた (図 6)。

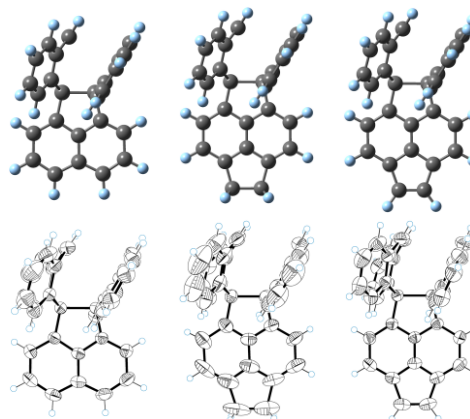


図 6. 左:化合物 **2**, 中:化合物 **3**, 右:化合物 **4**
上段: 最適化構造, 下段: 結晶構造 (400 K)

それぞれの誘導体の結合長を比較すると、化合物 **4** において最も長い C-C 単結合長が観測され、200 K では $1.7980(18)\text{ Å}$ という従来の記録を超える値を有していた (図 4)。さらに、測定温度を 400 K まで上昇させると結合が伸長し、 $1.806(2)\text{ Å}$ という世界最長の C-C 単結合の創出に成功した。この解析は非常に精度よく行われ、400 K においても結合電子を観測できたことから、結合の存在が裏付けられている。また、特筆すべき点は化合物の安定性である。400 K のような高温下でも単一の化学種として $^1\text{H NMR}$ スペクトルを与え、重クロロホルム溶液を室温で 100 日間放置しても全く分解は見られなかった。これは、「分子内コアシェル構造」が効果的に働き、結合の開裂と続く分解反応が抑制されたためと考えられる。本成果は、*Chem* 誌にて報告し、 1.8 Å を超える結合領域を『超結合』と呼ぶことを提唱した。

③重合性官能基を導入したピラセン誘導体
メカノクロミズム系の構築に向け、重合性官能基としてビニル基を選択し、比較的合成の容易なテトラアリアルピラセン誘導体から合成に着手した。既存の手法に則って合成を進めたところ、反応性の高い官能基の存在によって中間体の安定性に低下が見られたが、目的とするビニルフェニル基を有するモノマー分子 **5** を構築することができた。結晶構造を確認すると、C-C 単結合長は 1.717(4) Å であった (図 7)。通常の単結合よりは長いものの、目的とする応答系の実現にはさらに長い結合が必要と考えられる。

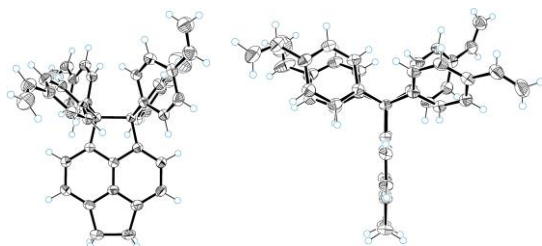


図 7. モノマー分子 **5** の結晶構造

一方、①、②の研究成果において有効な分子設計指針が導かれた。従って、ジベンゾシクロヘプタトリエン骨格に重合性官能基を導入することで、結合の伸長性/切断性に基づくメカノクロミズム系の構築が実現できるものと期待される。

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 7 件)

- (1) Takanori Suzuki, Yusuke Ishigaki, Kazuma Sugawara, Yu Umezawa, Ryo Katoono, Atsushi Shimoyama, Yoshiyuki Manabe, Koichi Fukase, Takanori Fukushima, "Narrower HOMO-LUMO gap attained by conformational switching through peripheral polyarylation in 1,4,5,8-tetraaza-9,10-anthraquinodimethanes", *Tetrahedron* **2018**, 74(18), 2239-2244. 査読有
DOI: 10.1016/j.tet.2018.03.041
- (2) Yusuke Ishigaki, Takuya Shimajiri, Takashi Takeda, Ryo Katoono, Takanori Suzuki, "Longest C-C Single Bond among Neutral Hydrocarbons with a Bond Length beyond 1.8 Å", *Chem* **2018**, 4(4), 795-806. 査読有
DOI: 10.1016/j.chempr.2018.01.011
- (3) Yusuke Ishigaki, Yuki Hayashi, Kazuma Sugawara, Takuya Shimajiri, Wataru Nojo, Ryo Katoono, Takanori Suzuki, "9,10-Dihydrophenanthrene with Two Spiro(dibenzocycloheptatriene) Units: A Highly Strained Caged Hydrocarbon Exhibiting Reversible Electrochromic Behavior", *Molecules* **2017**, 22(11), 1900. 査読有 [selected as a cover]

DOI: 10.3390/molecules22111900

- (4) Takanori Suzuki, José P. Cerón-Carrasco, Hitomi Tamaoki, Yusuke Ishigaki, Ryo Katoono, Takanori Fukushima, Horacio Pérez-Sánchez, "Stereoselective Encapsulation for A Triarylmethylium *o,o*-Dimer by Natural γ -Cyclodextrin: Origin of Chiral Recognition for the Axially Chiral Dicationic Guest", *Heterocycles* **2017**, 94(6), 1123-1132. 査読有
DOI: 10.3987/COM-17-13674
- (5) Eisuke Ohta, Hiromitsu Uehara, Ying Han, Kazuhisa Wada, Hidenori Noguchi, Ryo Katoono, Yusuke Ishigaki, Hiroshi Ikeda, Kohei Uosaki, Takanori Suzuki, "Organic Molecular Layer with High Electrochemical Bistability: Synthesis, Structure, and Properties of a Dynamic Redox System with Lipoate Units for Binding to Au(111)", *ChemPlusChem* **2017**, 82(7), 1043-1047. 査読有
DOI: 10.1002/cplu.201600649
- (6) Takanori Suzuki, Takuma Kuroda, Hitomi Tamaoki, Sho Higasa, Tatsuo Nehira, Ryo Katoono, Yusuke Ishigaki, Kenshu Fujiwara, Takanori Fukushima, Hidetoshi Yamada, "Oxidative Desulfurization of Electron-Donating 5,5,7,7-Tetraaryl-5,7-dihydrodibenzo[*c,e*]thiophenes and the Related Heterocycles: Generation of Dicationic Dyes upon Two-Electron Oxidation", *Heterocycles* **2017**, 95(2), 816-829. 査読有
DOI: 10.3987/COM-16-S(S)50
- (7) Yusuke Ishigaki, Hidetoshi Kawai, Ryo Katoono, Kenshu Fujiwara, Hiroki Higuchi, Hirotosugu Kikuchi, Takanori Suzuki, "Bis(diarylethenyl)thiophenes, -bithiophenes, and -terthiophenes: A New Series of Electrochromic Systems that Exhibit a Fluorescence Response", *Can. J. Chem.* **2017**, 95(3), 243-252. 査読有
DOI: 10.1139/cjc-2016-0222

[学会発表] (計 14 件)

- (1) 石垣侑祐, 島尻拓哉, 上遠野亮, 鈴木孝紀, "Longest C-C single bond among neutral hydrocarbons with a bond length beyond 1.8 Å based on the intramolecular core-shell strategy", 日本化学会第 98 春季年会 (船橋), 2018 年 3 月, 1F2-37
- (2) 石垣侑祐, 菅原一真, 島尻拓哉, 上遠野亮, 鈴木孝紀, 「テトラアリアルアントラキノジメタン型電子供与体の構築とメカノフルオロクロミズム」, 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会 (札幌), 2018 年 1 月, 2B02
- (3) 石垣侑祐, 林裕貴, 菅原一真, 島尻拓哉, 能條航, 上遠野亮, 鈴木孝紀, 「2 つのジベンゾシクロヘプタトリエンを有する高歪み炭化水素の酸化還元応答挙動」, 化

- 学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会 (札幌), 2018 年 1 月, 2B01
- (4) 石垣侑祐, 「ジベンゾシクロヘプタトリエン骨格を有する高歪み炭化水素の特異な性質」, 2017 年度高分子・ハイブリッド材料研究センター (PHyM) 若手フォーラム (仙台), 2017 年 12 月, 招待講演
- (5) Yusuke Ishigaki, Takuya Shimajiri, Ryo Katoono, Takanori Suzuki, "Highly strained aromatic hydrocarbons with a bond length of C-C single bond beyond 1.8 Å", The 18th RIES-HOKUDAI International Symposium (Sapporo, Japan), Nov. 2017, P38, Best Poster Award
- (6) Yusuke Ishigaki, Keisuke Sugimoto, Ryo Katoono, Takanori Suzuki, "A Novel Electrochromic System with Perfluoroarenes: Conjugated Diene-type Electron Donor and Its Dication", The 18th RIES-HOKUDAI International Symposium (Sapporo, Japan), Nov. 2017, P10
- (7) Yusuke Ishigaki, Takuya Shimajiri, Ryo Katoono, Takanori Suzuki, "Highly Strained Caged Hydrocarbons with an Ultralong C-C Single Bond", The 5th International Symposium on AMBITIOUS LEADER'S PROGRAM Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science (Sapporo, Japan), Nov. 2017
- (8) 石垣侑祐, 林裕貴, 菅原一真, 島尻拓哉, 上遠野亮, 鈴木孝紀, 「スピロ縮環型ジヒドロフェナントレン誘導体: 立体障害に基づく炭素-炭素単結合の伸長」, 第 28 回基礎有機化学討論会 (福岡), 2017 年 9 月, 2P073
- (9) 石垣侑祐, 島尻拓哉, 上遠野亮, 鈴木孝紀, 「極度に伸長した C-C 単結合を有するジスピロジベンゾシクロヘプタトリエン誘導体の合成/構造/性質」, 第 28 回基礎有機化学討論会 (福岡), 2017 年 9 月, 2P065
- (10) Yusuke Ishigaki, Keisuke Sugimoto, Hitomi Tamaoki, Ryo Katoono, Takanori Suzuki, "A Novel Redox System Based on Perfluoroarenes: Toward Advanced Response Systems Assembled by S_NAr Reaction", 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (Stony Brook, USA), July 2017, P-55
- (11) 石垣侑祐, 島尻拓哉, 内村康人, 上遠野亮, 鈴木孝紀, 「1.80 Å を超える C-C 単結合: 実験値と理論値の比較」, 日本化学会第 97 春季年会 (横浜), 2017 年 3 月, 3F6-36
- (12) 石垣侑祐, 杉本佳亮, 石割文崇, 上遠野亮, 福島孝典, 鈴木孝紀, 「フッ化アレーン骨格を有する共役ジエン型電子供与体の構築と酸化還元挙動」, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会 (札幌), 2017 年 1 月, 1B08
- (13) 石垣侑祐, 島尻拓哉, 上遠野亮, 鈴木孝紀, 「ジベンゾシクロヘプタトリエンがスピロ縮環したジヒドロピラシレン誘導体: 1.8 Å を超える C-C 単結合」, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会 (札幌), 2017 年 1 月, 1B07
- (14) Yusuke Ishigaki, Ryo Katoono, Takanori Suzuki, "A Novel Electrochromic Systems Based on Bis(diarylethenyl)-thiophene Framework Exhibiting a Fluorescence Response", The 10th International Symposium on Integrated Synthesis (Awaji, Japan), Nov. 2016, P37
- [その他]
- 『Yusuke Ishigaki, Takuya Shimajiri, Takashi Takeda, Ryo Katoono, Takanori Suzuki, *Chem* **2018**, 4(4), 795-806.』に関する報道
- (1) 北海道大学プレスリリース (和文・英文)
 - (2) Nature (Research Highlights)
 - (3) Chemical & Engineering News
 - (4) EurekAlert!
 - (5) Phys.org
 - (6) ChemEurope.com
 - (7) Chemistry World
 - (8) AlphaGalileo
 - (9) ResearchSEA
 - (10) SpaceDaily.Com
 - (11) Bright Surf
 - (12) 日経産業新聞 (2018 年 3 月 9 日第 6 面)
 - (13) オプトロニクスオンラインニュース (2018 年 3 月 12 日)
 - (14) 大学ジャーナルオンライン (2018 年 3 月 25 日)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
石垣 侑祐 (ISHIGAKI, Yusuke)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号: 60776475