

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05073

研究課題名(和文) 励起芳香族性の解明を目指した歪み4電子系分子の合成と開殻分子への展開

研究課題名(英文) Excited state aromaticity in strained 4pi electron ring system: Synthesis and its application to open-shell molecules

研究代表者

中本 真晃 (Nakamoto, Masaaki)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・准教授

研究者番号：90334044

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高歪み炭素シグマ結合からなる正四面体炭化水素分子テトラヘドランと、その原子価異性体であり特異な電子系を有するシクロブタジエンを研究対象として、光や熱によって誘起される分子変換に関する実験的研究を遂行している。反芳香族性化合物の代表であるシクロブタジエンにおける光異性化機構の解明は、光エネルギーによって高活性な分子を作り出す研究への展開が期待され、その分子構造および電子状態の解明は重要な課題である。ここまでの研究において、ケイ素置換基により立体的かつ電子的に安定化されたテトラヘドランの光誘起原子価異性化により定量的にシクロブタジエンを合成できることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

芳香族分子を平面から歪ませ、球面状にしたフラーレン関連分子やシクロカーボンのようなベルト状芳香族分子に注目が集まっている。また適切に共役系を設計することで、non-ケクレジラジカル構造の分子の合成も報告されている。環状4nパイ電子系の分子は反芳香族性を有するとされているが、このような構造的特徴を有した分子は一般に反応活性であり、その物性は未解明なまま残されている。特徴的な電子系では、光エネルギーを利用する化学変換の機構として働くことが挙げられ、電子系と光エネルギーの相互作用を詳細に理解する上で重要な概念の一つされている。

研究成果の概要(英文)：Experimental studies on molecular conversion induced by light and heat, focusing on tetrahedrane, were carried out. The isomerization of the molecule consisting of highly strained carbon sigma bonds was investigated to form cyclobutadiene, which has a unique pi-electron system known as antiaromaticity. Recently we have expanded a simple and reliable method for synthesizing cyclobutadiene by photoinduced electron transfer of the corresponding tetrahedrane precursors. Based on the Huckel rule, cyclobutadiene shows antiaromatic character because of four pi electrons in single cyclic pi conjugation systems. Therefore the research of a stable compound was quite limited. Up to now, more than 20 stable tetrahedrane derivatives, including boron-substituted and phosphorus substituted and so on, have been successfully synthesized. Furthermore, most of them could be converted into the corresponding isomer of cyclobutadienes.

研究分野：有機元素化学

キーワード：高歪み結合 反芳香族性 シグマ共役 シクロブタジエン 原子価異性化 ピラジカル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

テトラヘドラン (tetrahedrane) とは、4つのシクロプロパン環が辺を共有して縮環した高歪み σ 結合からなる炭化水素分子である。分子内に存在する全ての炭素結合角は 60° に固定されているため、結合角歪みは現在知られているあらゆる有機化合物の中で最も大きいと考えられる。このようなエネルギー蓄積型分子は、化学結合の本質を理解する上で重要な知見を与えてくれるため、多くの研究がなされてきた。テトラヘドランに蓄えられた歪みエネルギーは約590 kJ/molと見積もられ、歪みエネルギーの開放によって従来では考えられなかった化学変換が可能になる。例えばテトラヘドランは反芳香族分子であるシクロブタジエン (cyclobutadiene) の異性体であり、光誘起電子移動により、一般的には合成困難なシクロブタジエンを効率よく合成できることが知られている(Chart 1)。

一般に空気や湿気に敏感な分子を安定に合成単離するためには高高い置換基による立体保護が必須である。1978年にMaierらは4つのtert-ブチル基をより保護された初めてのテトラヘドラン誘導体を報告した。我々はケイ素置換基に置き換えること

で、さまざまなテトラヘドランおよびシクロブタジエン誘導体の合成を行ってきた(*J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3172. 他)。ケイ素置換基を有効に利用することで、温和な条件での分子変換が可能となり、利用可能な化学反応の種類は飛躍的に増えた。この手法は、反応性の高い分子骨格を、周辺置換基(ここではケイ素置換基)によって安定な空間へと閉じ込める速度論的安定化として現在、広く反応活性種の研究に用いられている。また、反芳香族性の特異な共役系には励起芳香族性やnon-Kekuléジラジカル構造を示すとの理論予測がある。これまでに反芳香族性に起因する興味深い物性が理論的に提唱され、機能性分子への展開が期待されていたものの、合成上の制約のため高度に官能基化された誘導体を自在に合成することはできなかった。高歪み分子から反芳香族分子への化学変換を汎用性の高い合成法として確立すれば、Hückel反芳香族性の拡張した π 共役系へと展開され、 π 共役系とは何かという根源的な問いに対する知見が深化すると期待される(Chart 2)。

Chart 1

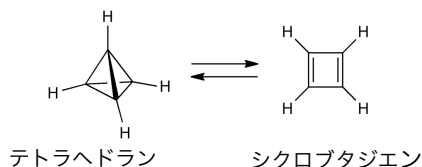
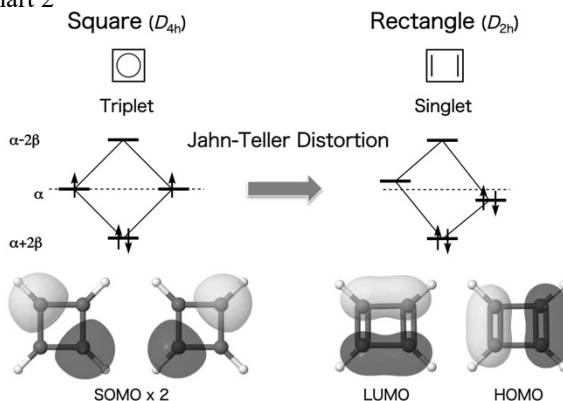


Chart 2



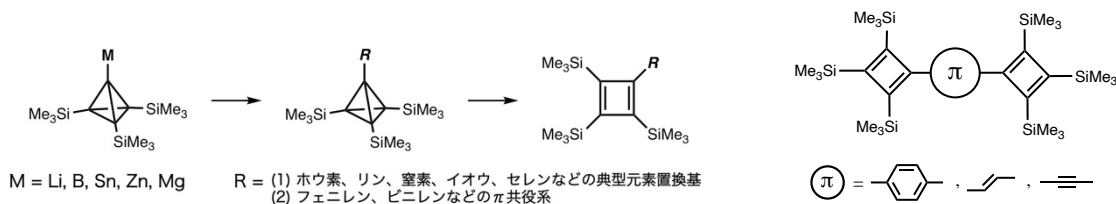
正方形三重項は、励起状態 (Excited state) で、芳香族性を示すことが提唱。

2. 研究の目的

有機分子の電子物性は共役 π 電子系の設計によって決まるため、種々の π 共役系が機能性分子として活用されているが、4 π 反芳香族化合物は合成上の制限により安定な化合物に限られており、物性調査はほとんど行われてこなかった。そこで4 π 反芳香族分子の代表的分子であるシクロブタジエンの化学特性と電子構造に注目した。本研究では、高歪み炭素 σ 結合からなる正四面体炭化水素分子、テトラヘドランとその原子価異性体であるシクロブタジエンを研究対象として、光や熱等の外部刺激によって誘起される分子変換のしくみに関して実験的および理論的に解明することを研究目的として取り組んできた。

3. 研究の方法

本研究課題では、様々な高歪み結合からなる分子を構築し、光による物質変換および高歪み電子系の物性解明を行った。テトラヘドランからシクロブタジエンへの原子価異性化については、種々の置換基を導入した誘導体を合成し、分子変換に及ぼす置換基からの電子的影響について、速度論解析および単結晶構造解析、分子軌道計算などの手法により、構造化学的な観点から化学結合に関する幾つかの知見を得た(Scheme 1)。当初の計画では、光エネルギーを利用した高効率な化学変換反応に関する「励起芳香族性」の解明を期待していたものの、この点に関する実験的観測は現時点では困難であった。一方で、反芳香族性の回避をドライビングフォースとする non-Kekulé ジラジカル分子の合成に関する研究においては、未だ予備的ではあるものの開殻性を示す分子の安定化を示唆するデータを得ている(Figure 1)。



Scheme 1 シクロブタジエン誘導体の合成方法

Figure 1 本研究で合成に取り組んだ分子

4. 研究成果

典型元素置換基や π 共役系を高歪み骨格に導入すれば、異性化の中間体と考えられている開殻系分子への実験的アプローチになる。この学術的目的に関して、以下 3 つの研究成果を得ることができた。

(1) 含ホウ素安定化基を有する反芳香族性 π 共役系分子群の合成
環外に導入する典型元素置換基として、カルボカチオンと等電子構造にあるホウ素置換基の導入を検討した。出発原料として各種典型元素置換基をテトラヘドラン上に導入した誘導体を合成し、続いて光異性化を行うことで、対応する置換シクロブタジエンの合成に関して詳細な知見を得た。ここまで、ビス(ジイソプロピルアミノ)ボリル基を

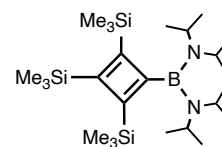
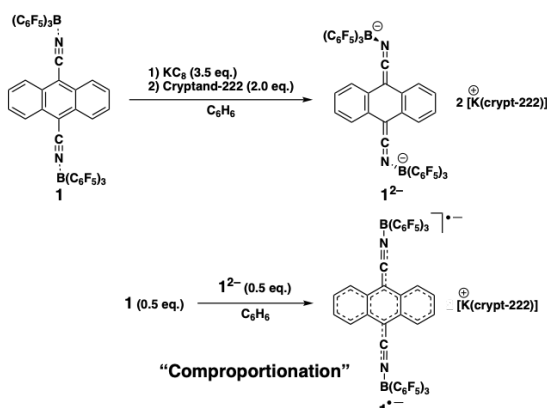


Figure 2 Boryl cyclobutadiene

有する誘導体に関して、対応するシクロブタジエンの合成および分光学的な観測に成功している。現時点では単離には至っておらず、分子構造の詳細は解明できていない。一方、電気陽性な置換基が光異性化を阻害することが示唆され、励起状態での電子物性に及ぼす効果に興味もたれた。周辺置換基が光物性等に及ぼす効果についてさらなる知見を得るため、関連化合物の合成にも着手した。

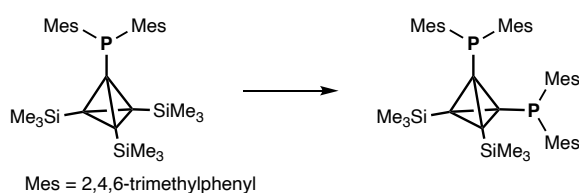
続いて、トリスペンタフルオロフェニルボラン(BCF)と 9,10-ジシアノアントラセン(DCA)を 2:1 の当量比で混合し、生成した Lewis 付加体 1 (Scheme 1) の合成、単離、構造解析を行った。この付加体は反芳香族性を示さないものの、2 電子還元により生成するジアニオン種は形式的に 16 π 電子系となり、反芳香族性を示す可能性があり、その分子構造と電子状態に関して調査を継続している。



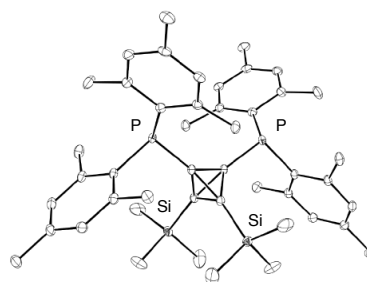
Scheme 2 DCA-BCF 付加体の還元

(2) リン置換シクロブタジエン誘導体の合成

置換基の電子的性質が高歪み炭素 σ 結合と励起芳香族性に影響を及ぼす可能性が認められたため、引き続きリン置換基を導入したテトラヘドラン誘導体を合成し、その異性化も検討した。既報の合成法を参考にして、ジメシチルホスフィノ基 (Mes_2P) を有するテトラヘドランを合成した。続いて 9,10-ジシアノアントラセン存在下、420 nm 以上の光照射を行うと、反応は定量的に進行しシクロブタジエンが得られた。シクロブタジエンの分子構造は X 線結晶構造解析により結合交替のある長方形構造であることが明らかになった。リン置換基は当該光異性化を加速する効果が期待されたものの、予想ほどの効果は現れなかった。これまでの知見から、電子求引性置換基を導入すると、分子内（もしくは分子間）電荷移動によって炭素結合解裂が促進されることが示唆されていた。今回の結果は、これまでの実験結果から予測されるものとは異なり、その原因を明らかにするため、現在さらなる官能基変換を含め、励起電子状態の解明に向けて調査している。



Scheme 3 ホスフィノテトラヘドランの合成

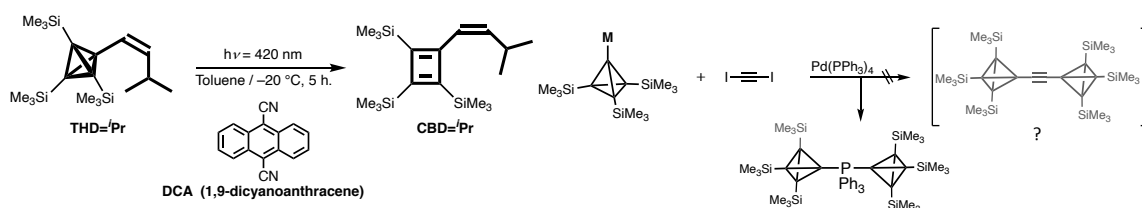


ORTEP drawing of tetrahedrane 3.

(3) π 共役拡張型シクロブタジエン誘導体の合成の試み

ビニル基及びエチニル基と σ 共役したテトラヘドラン前駆体を合成した。既報に従って調製したテトラヘドリリチウム化合物に対して、2 段回収率 37% でビニル置換体を合成した。続いて、トルエン溶液に -20°C で 420 nm の光を照射したところ、単一生成物としてシクロブタジエン誘導体 4 への異性化が進行することが明らかになった。4 の生成は各種 NMR により同定したが、熱安定性が十分でなく単離はできない。遮光下、室温にて分子内 *antrafacial* [1,7]-水素移動にてヘプタトリエンへと定量的に異性化していることが分かった。速度論解析の結果 $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 21.6 \text{ kcal/mol}$ と算出され、これまでに報告されている [1,7]-水素移動の活性化自由エネルギーと比べても明らかに小さい。これはシクロブタジエンの反芳香族不安定化の解消による加速と考えられる。

続いて、アルキンを架橋部とした π 共役拡張型シクロブタジエンの合成に取り組んだ。ジハロアセチレンとのクロスカップリング反応など、合成検討を行なったが目的物は得られていない。しかし、興味深い予想外の化合物として、5 配位リン化合物であるホスホランにテトラヘドランが導入された化合物が得られることが結晶構造解析により分かった。生成機構は不明であるが、リン原子を介した 2 つのテトラヘドラン構造が直線に位置しており、シクロブタジエン誘導体への異性化についてさらなる検討が必要である。



Scheme 3. Photoisomerization to CBD=Pr

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Imagawa Taiki, Nakamoto Masaaki, Shang Rong, Adachi Yohei, Ohshita Joji, Tsunoji Nao, Yamamoto Yohsuke	4. 巻 49
2. 論文標題 Complexation of B(C6F5)3 and 9,10-Dicyanoanthracene: Dual Role of Borane as Spatial and Electronic Tuner	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1022 ~ 1025
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200339	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Susukida Kohei, Lugo-Fuentes Leonardo I., Matsumae Shozo, Nakanishi Kazuki, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Shang Rong, Barroso-Flores Joaquin, Jimenez-Halla J. Oscar C.	4. 巻 39
2. 論文標題 A Digallane Gold Complex with a 12-Electron Auride Center: Synthesis and Computational Studies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4372 ~ 4379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yan Chenting, Takeshita Masato, Nakatsuji Jun-ya, Kurosaki Akihiro, Sato Kaoko, Shang Rong, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Adachi Yohei, Furukawa Ko, Kishi Ryohei, Nakano Masayoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis and properties of hypervalent electron-rich pentacoordinate nitrogen compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5082 ~ 5088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC00002G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yan Chenting, Shang Rong, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Adachi Yohei	4. 巻 49
2. 論文標題 The Substituent Effect of Bridged Triarylamine Helicenes on Light-emitting and Charge Transfer Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 457 ~ 460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chenting Yan, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Yohsuke Yamamoto, Yohei Adachi	4. 巻 49
2. 論文標題 The Substituent Effect of Bridged Triarylamine Helicenes on Light-emitting and Charge Transfer Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 457-460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sihan Zhang, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Yohsuke Yamamoto, Yohei Adachi, Joji Ohshita	4. 巻 48
2. 論文標題 Bis(diphenylphosphinyl)-functionalized dipyrrodo-annulated NHC towards copper(I) and silver(I)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 12250-12256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT02435B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xin-Dong Jiang, Yuya Toya, Shiro Matsukawa, Satoshi Kojima, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Yohsuke Yamamoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and characterization of a pair of 0-fac/0-mer 12-P-6 alkyloxaphosphates with a P-O-C-C four-membered ring	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3466-3472
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc05158e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 今川大樹, 中本真晃, Shang Rong, 山本陽介
2. 発表標題 B(C6F5)3-ジシアノアントラセン錯体の合成、還元および構造解析：光学特性と電子構造に及ぼすルイス酸の影響
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木博喜・森迫祥吾・Shang Rong・山本陽介・中本真晃
2. 発表標題 立体障害のある新規アミノ基を用いたジアミノジボレンの合成検討
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 一ノ関諒・Shang Rong・中本真晃・山本陽介
2. 発表標題 2つのジアミノポリル基を配位部とした新規ピンサー配位子の合成と錯形成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Airi Oguri, Masaaki Nakamoto, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Attempts to synthesize antiaromatic s-dimer: Silyl group conversion of cobalt complex
3. 学会等名 The 17th Nano Bio Info Chemistry symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今川大樹, 中本真晃, Shang Rong, 吉田拓人, 山本陽介
2. 発表標題 B(C ₆ F ₅) ₃ -ジシアノアントラセンLewis付加体の合成、還元および構造解析：光学特性と電子構造に及ぼすLewis酸の影響
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今川大樹, 中本真晃, Shang Rong, 吉田弘人, 山本陽介
2. 発表標題 B(C6F5)3-ジシアノアントラセンLewis付加体の合成、還元および構造解析: Lewis酸がもたらす 共役系の変化
3. 学会等名 第14回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今川大樹・中本真晃・稲垣佑亮・関口章・Shang Rong・山本陽介
2. 発表標題 光異性化によるホウ素置換基を有するシクロブタジエンの合成
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木啓太・Shang Rong・中本真晃・山本陽介・岡庭健斗・小林謙・関口章
2. 発表標題 共役拡張型シクロブタジエンの合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会 徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中本真晃
2. 発表標題 ケイ素置換基を有する高歪み化合物の構造と反応性: ジラジカル性を示すシクロブタジエン
3. 学会等名 第22回ケイ素化学協会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaaki Nakamoto, Akira Sekiguchi
2. 発表標題 Tetrahedranes and Cyclobutadienes: Diradical Character of para-Phenylene-linked Cyclobutadiene
3. 学会等名 AROMATICITY-2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関