

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550041

研究課題名(和文) 第16族原子間における非結合相互作用を介在させたアセチレン化合物の合成と物性

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Acetylene Derivatives Intervened by Non-covalent Group 16 Atoms

研究代表者

林 聡子 (HAYASHI SATOKO)

和歌山大学・システム工学部・助教

研究者番号：00294306

研究成果の概要

8-G-1-(アリールエチニルカルコゲナ)ナフタレンの構造制御因子と第16族原子およびエチニル基の特性を明らかにし、その成果をもとに拡張超原子価化合物を複数のエチニル基で架橋させた長鎖・直線状化合物の合成を行った。これらアセチレン化合物の溶液状態と固体状態の構造解析および物性評価の結果、第16族原子間における非結合相互作用による6c-10eおよび10c-16e多原子直線状結合の構築を明らかにした。また理論的解明も行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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・エチニル基・構造・量子化学計算・長鎖・直線状結合・結合様式・孤立電子対・ナフタレン

1. 研究開始当初の背景

有機典型元素化学は、国内外で活発に研究が行われている分野である。これらの研究成果は、毎年開催される有機典型元素化学討論会(旧ヘテロ原子化学討論会)で発表され活発な討論が行われている。この討論会とは別に「新規典型元素化合物の創製とその応用」というテーマで、広島大学理学部の山本陽介教授を代表として平成18年度から学術振興

会の先端研究拠点事業(拠点形成促進型)が推進されていた。川島教授(東京大学)、関口教授(筑波大学)、時任教授(京都大学)をはじめとして、この分野における国内外の研究員のネットワークが形成され、シンポジウムで活発な論議が行われた。

申請者らは、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た。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・合成してきた。この特異な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、弱い相互作用そのものを研究対象とし、全容解明を目指した例はほとんどなかった。

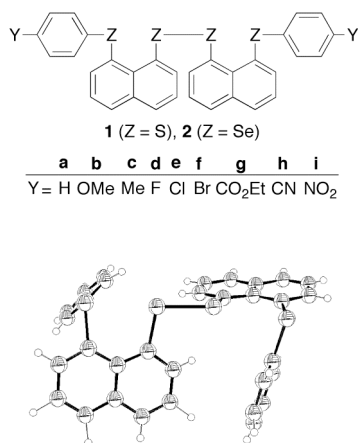


Fig. 1 ORTEP drawing of 2.

またアセチレンは光学特性や電気伝導特性、 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族原子とアセチル基やエチニル基を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。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族原子とアセチル基やエチニル基が非結合相互作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。

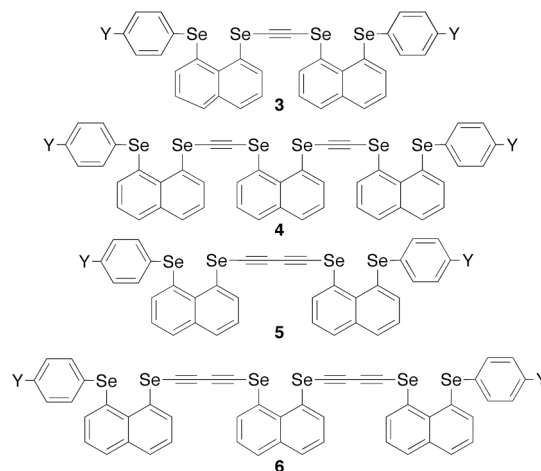
2. 研究の目的

高周期典型元素Zが長鎖系を構築する際には、ジグザグ型構造に加えて、Z原子による長鎖・直線状配列が観測される。この長鎖・直線状の σ 型結合は超原子価結合($mc-ne$: $m \geq 4$)と呼ばれ、 π 電子系とは異なる電子的・立体的特異性を有する化合物群を構成する。申請者らは幸い、4c-6e系(1, 2)の構築に成功し、特異な電子的・立体的性質を明らかにしてきた(図1参照)。

本研究の目的は、拡張超原子価結合中にアセチレンおよびジアセチレン結合を導入する(または、アセチレンおよびジアセチレン結合間に非結合相互作用を導入する)ことにより、またこれらの結合周辺の立体化学を制

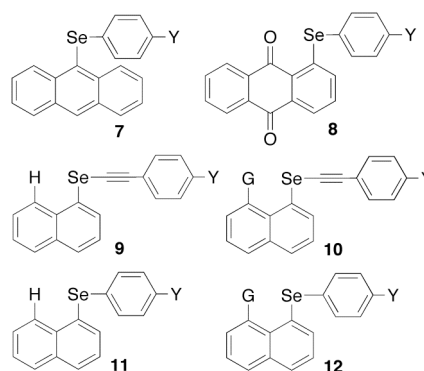
御することにより、新奇な結合や物性を開拓することである。

3-6およびさらに長鎖-C-Se \cdots Se-C \equiv C \equiv C-Se \cdots Se-C結合や-C-Se \cdots Se-C \equiv C \equiv C-Se \cdots Se-C結合を有する化合物の合成を目指す。これらが直線状である場合は、ナフタレン環は互いに直交する必要がある。従って、4や6の場合は、ナフタレン自身が、らせん状に並列した構造をとる可能性が高いと考えられる。これらの溶液状態および結晶中における構造、特異な電子的・立体的性質の解明を目指す。



3. 研究の方法

[1] 本研究を進める上で溶液中での構造解析の基準として、(arylselanyl)anthracenes (7) および 1-(arylselanyl)anthraquinones (8) の ^1H および ^{13}C NMR化学シフトの有用性を明らかにした。またこれまでに報告例の少ない、エチニルカルコゲニル基についての基礎的な知見を得るため、1-($p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CSe}$) C_{10}H_6 (9) および 8-G-1-($p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CSe}$) C_{10}H_6 (10); G = Cl and Br, Y = H (a), OMe (b), Me (c), F (d), Cl (e), CN (h) and NO_2 (i) を合成し、構造決定因子について検討を行った。また既に明らかにされているエチニル基を有さない 1-($p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{Se}$) C_{10}H_6 (11) や 8-G-1-($p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{-Se}$) C_{10}H_6 (12) との比較検討も行った。

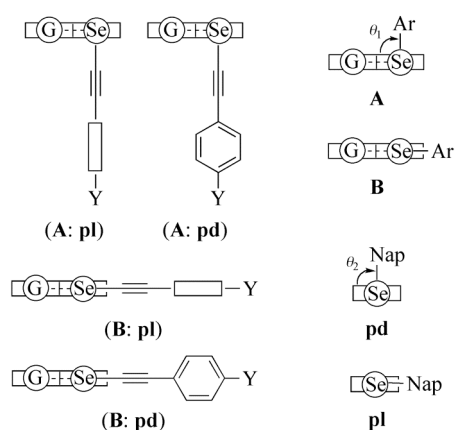


[2] これらの知見をもとに3-6の合成およびその構造決定因子について検討を行った。

4. 研究成果

アリール基による配向効果の検討 申請者らは、7および8は溶液および固体状態において、アントラセン環およびアントラキノン環とSe-C(Ar)とのなす角が 90° の場合をA構造、 180° の場合をB構造とし、またアリール基とSe-C(Atc)およびSe-C(Atq)が直交した場合をpd、平行した場合をp1構造と定義すると、すべての置換基Yでそれぞれ(A: p1)、(B: pd)構造を有する。

このことを用いて ^{77}Se NMR化学シフト δ (Se)から、アリール基による配向効果およびその支配因子について既に明らかにされている。その発展と3-6の合成の基礎的知見として、従来から行われてきた ^1H および ^{13}C NMR化学シフト δ (H)、 δ (C)を用いた解析法の適応範囲と限界、またアリール基による配向効果とその支配因子について検討を行った。その結果7, 8が溶液状態での構造解析においてそれぞれ(A: p1)、(B: pd)構造の基準として非常に有用であることを明らかにした。



Scheme 1 Plausible structures of 9 and 10: A and B notation for naphthyl group, pd and p1 for phenyl group, and the combined one for 3-6.

1-(アリールエチニルセラニル)ナフタレンの構造におけるエチニル基の効果 9を合成し、構造決定因子について検討を行った。X線結晶構造解析の結果、図2に示したように9において置換基Yが電子供与性基である場

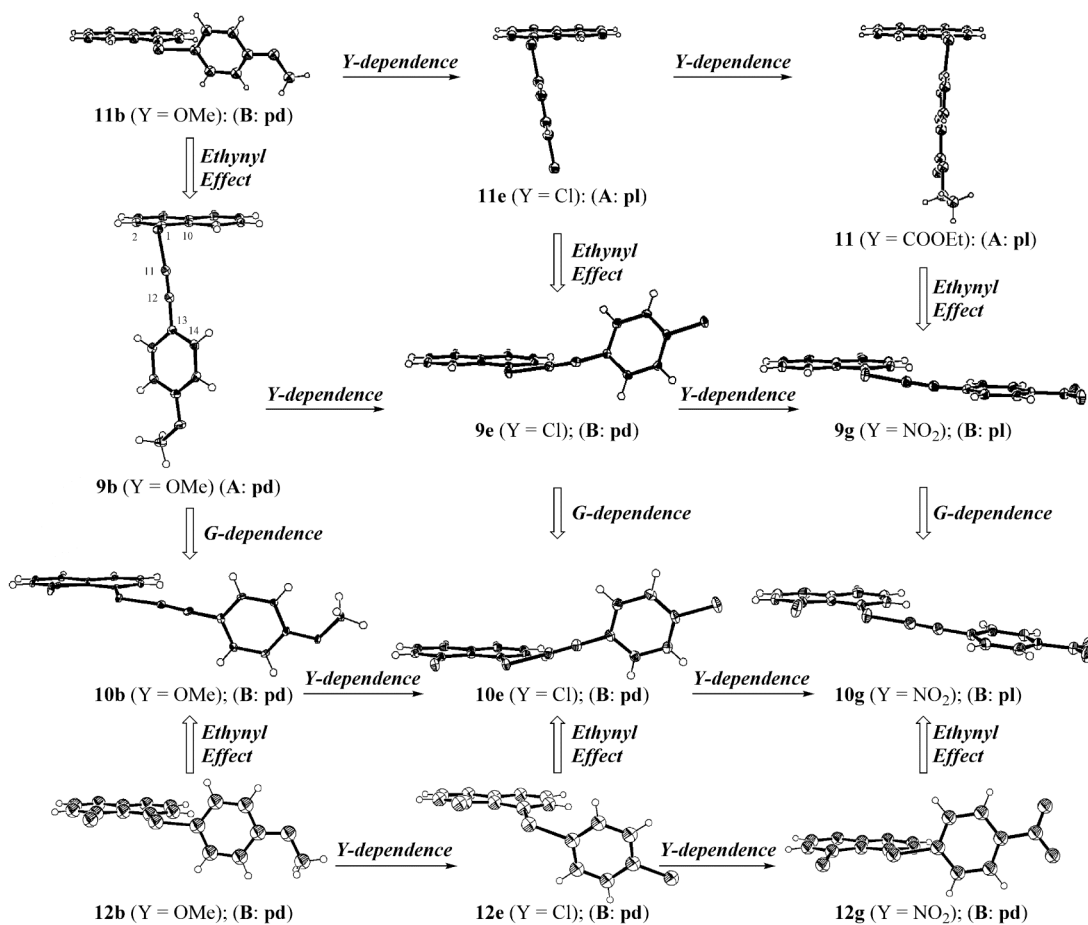


Fig. 2 Ethynyl Effect in 9 and 10 and Y-dependence in 9-12.

合はA構造、電子吸引性基である場合にはB構造をとっていた。この結果は11の系と比較すると、全く逆の結果であった。

クリスタルパッキングの観点から検討を行ったところ、9a, 9cおよび9dは二量体構造をとっていた(図3参照)。量子化学計算の結果、これらは分子自体の安定性に加え、二量体構造をとることによる $\pi(C_{6A})\cdots\sigma^*(Se_{2B}-C_{sp})$ 型の3c-4e相互作用およびナフタレン環どうしによる π -stackingの効果が構造の安定化に寄与していることが判明した。

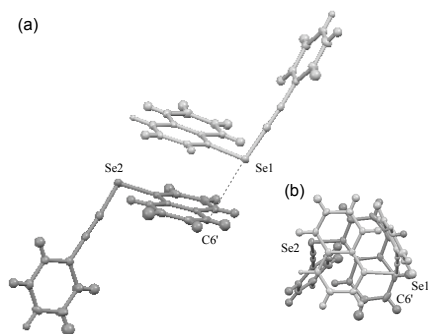


Fig. 3 Dimer formed in **1a**, which contains **1a_A** and **1a_B**: (a) a side view ($r(Se1\cdots C6')$: 3.392 Å) and (b) a top view.

8-G-1-(アリアルエチニルセラニル)ナフタレンの微細構造決定因子としての $n_p(G)\cdots\sigma^*(Se-C_{sp})$ 3c-4e相互作用の役割 ナフタレンの8位に孤立電子対をもつハロゲンを導入した**10**を合成し、構造への寄与について検討を行った。X線結晶構造解析の結果、図2に示したようにすべての置換基YでB構造をとっており、既に明らかにしている**12**の系と同様の結果であった。またSe-C1の距離はファンデルワールス半径の和より0.7 Å程度短かった。量子化学計算の結果から $n_p(G)\cdots\sigma^*(Se-C_{sp})$ 3c-4e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。

また**9**, **10**の溶液状態での構造について、本研究課題でその有用性を先きに明らかにした**7**, **8**を基準として解析を行ったところ、**9**は主にA、**10**はフェニル基の回転はあるがB構造に平衡が偏った構造であると解析された。

エチニル基を介在した拡張超原子価結合系の構築とその一次元構成単位としての展開 **3-6**を合成し、これまでの知見を元に構造決定因子について検討を行った。図4に**3**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。量子化学計算の結果から**3**が6c-10e多原子直線

状結合を有し、構造の安定化に寄与していることを明らかにした。また**3**および**4**の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。**3**, **4**ともにセレン原子とエチニル基が直線状に配列した構造をしており、溶液状態においてもそれぞれ6c-10e、10c-16e多原子直線状結合を有すると期待できる結果であった。

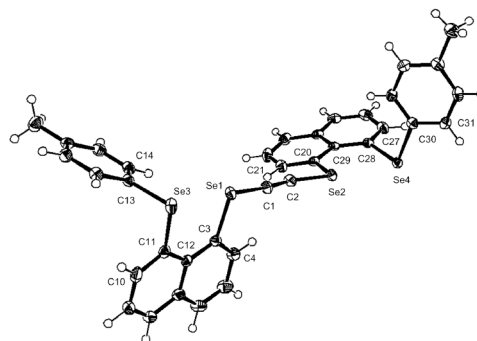


Fig. 4 ORTEP drawing of **3** (50% probability thermal level).

さらに**3**および**4**の合成にも成功した。

これらの成果より、エチニル基が介在した拡張超原子価結合系の一次元構成単位としての今後の展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計14件)

1. S. Hayashi and W. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (0-08261) (2009), 査読有.
2. T. Nakai, S. Hayashi, and W. Nakanishi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, in press (2009), 査読有.
3. S. Hayashi, W. Nakanishi, A. Furuta, J. Drabowicz, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *New J. Chem.*, **33**, 196-206 (2009), 査読有.
4. W. Nakanishi, S. Hayashi, and K. Narahara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 13593-13599 (2008), 査読有.
5. T. Nakamoto, S. Hayashi, and W. Nakanishi, *J. Org. Chem.*, **73**, 9259-9269 (2008), 査読有.
6. S. Hayashi and W. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 1605-1615 (2008), 査読有.
7. K. Yamane, S. Hayashi, W. Nakanishi, T.

- Sasamori, and N. Tokitoh, *Polyhedron*, **27**, 3557-3566 (2008), 査読有.
8. W. Nakanishi, S. Hayashi, S. Morinaka, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *New J. Chem.*, **32**, 1881-1889 (2008), 査読有; *New J. Chem.*, **Inside Cover**, **32**, (2008), 査読有.
 9. W. Nakanishi and S. Hayashi, *Chem. Eur. J.*, **14**, 5645-5655 (2008), 査読有.
 10. K. Yamane, S. Hayashi, W. Nakanishi, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *Polyhedron*, **27**, 2478-2486 (2008), 査読有.
 11. S. Hayashi, K. Yamane, and W. Nakanishi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, in press (2009), 査読有.
 12. S. Hayashi, K. Yamane, and W. Nakanishi, *J. Org. Chem.*, **72**, 7587-7596 (2007), 査読有.
 13. S. Hayashi and W. Nakanishi, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **811**, 293-301 (2007), 査読有.
 14. W. Nakanishi, Takashi Nakamoto, S. Hayashi, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, *Chem. Eur. J.*, **13**, 255-268 (2007), 査読有.

[学会発表] (計13件)
国際会議発表

1. 林聡子・山根健太郎・中西和郎, Ethynyl, Y, and G dependences as the factors to control fine structures of 8-G-1-(p-YC₆H₄CCSe)C₁₀H₆, together with the behavior in solutions, Halchem IV, 2008.9.26, Platja d' Aro (スペイン)。
2. 山根健太郎・林聡子・中西和郎, Orientational Effect of Aryl Groups: Applicability of ¹H and ¹³C NMR Chemical Shifts, Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, Poland, P-17, 2007.6.26, Lodz (ポーランド)。

国内会議発表

1. 西塚真二・山根健太郎・林聡子・中西和郎・笹森貴裕・時任宣博, エチニル架橋ナフチルセラニルおよびフェニルセラニル誘導体の合成とその構造, 第35回有機典型元素化学討論会, P-06, 2008.12.12, 首都大東京 (東京)。

2. 中本貴士・林聡子・中西和郎, 9-(アリアルセラニル)トリプチセンの⁷⁷Se NMR化学シフト: 平面型構造を有するセレニドの新しい基準としての評価とその応用, 第35回有機典型元素化学討論会, P-04, 2008.12.12, 首都大東京 (東京)。

3. 中筋千晴・林聡子・中西和郎・笹森貴裕・時任宣博, 1-(8-GC₁₀H₆)ZZ(C₁₀H₆G-8')-1' (G = H, Halogens, Z' R; Z, Z' = S, Se)におけるG₂Z₂ 4c-6eの関与する電子スペクトル, 第35回有機典型元素化学討論会, P-01, 2008.12.12, 首都大東京 (東京)。

4. 高野勝己・林聡子・中西和郎・笹森貴裕・時任宣博, 種々の構造を有する1,8-ビス(カルコゲナ)ナフタレンの合成:AA構造に起因するσ*→π*遷移を伴う電子スペクトル, 第35回有機典型元素化学討論会, P-02, 2008.12.12, 首都大東京 (東京)。

5. 山根健太郎・林聡子・中西和郎・笹森貴裕・時任宣博, 8-G-1-(アリアルエチニルセラニル)ナフタレンの微細構造決定因子としてのn_p(G)---σ*(Se-C_{sp}) 3c-4e相互作用の役割, 日本化学会第88春季年会, 3_H4_15, 2008.3.28, 立教大学 (東京)。

6. 西野充浩・林聡子・中西和郎, ⁷⁷Se NMR化学シフトにおける隣接基の影響: 分子軌道に立脚した解析, 日本化学会第88春季年会, 4H4-18, 2008.3.29, 立教大学 (東京)。

7. 山根健太郎・西塚真二・林聡子・中西和郎・笹森貴裕・時任宣博, エチニル基を介在した拡張超原子価結合系の構築とその一次元構成単位としての展開, 第19回基礎有機化学討論会, A1-6, 2008.10.4, 大阪大学 (大阪)。

8. 山根健太郎・林聡子・中西和郎・笹森貴裕・時任宣博, 1-(アリアルエチニルセラニル)ナフタレンの構造に対するエチニル基の効果, 第34回有機典型元素化学討論会, 07B, 2007.12.14, 大阪大学 (大阪)。

9. 中本貴士・林聡子・中西和郎・箕浦真生・山本学, 9-(アリアルセラニル)トリプチセンにおける平面型構造の動的立体化学, 第34回有機典型元素化学討論会, P-49, 2007.12.14, 大阪大学 (大阪)。

10. 中本貴士・林聡子・中西和郎・箕浦真生・山本学, トリプチシル基の構造特性を活用したアリアルセラニル基の平面構造維持, 第37回構造有機化学討論会, 3P-42, 2007.10.28, 北海道大学 (北海道)。

11. 中本貴士・林聡子・中西和郎・箕浦真生・山本学, ^{77}Se 化学シフトに基づくアリールセラニル基の平面型構造解析における9-トリプチシル基の優位性, 第37回構造有機化学討論会, 2A-13, 2007.10.27, 北海道大学(北海道)。

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・助教
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