

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 5月 1日現在

機関番号：32403

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550048

研究課題名（和文）炭素・炭素結合のラジカル開裂と再結合を示す揺動分子の合成と性質

研究課題名（英文） Synthesis and characterization of compounds fluctuating via radical cleavage and recombination of the carbon-carbon bond.

研究代表者

小林 啓二 (KOBAYASHI KEIJI)

城西大学・理学部・教授

研究者番号：50012456

研究成果の概要（和文）：炭素・炭素結合の開裂により、孤立電子をもつラジカル種が生成する可能性がある化合物を幾つか合成し、その熱および光による反応を検討した。反応の中間に生成するビラジカルは、期待に反して揺動的性質を示す安定な分子種として単離はできず、さらに反応へと進行し、意外な転位生成物を与えた。さらに、水素原子が、或る結合位置から分子中の別の位置に移り変わり、また元の位置に戻るといった運動を繰り返している化合物を幾つか合成し、そのダイナミックな挙動の分子構造上の要因を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：With the intention of exploring new diradical species which show dynamic interconversion between recombination and bond cleavage, possible precursor compounds were designed, prepared and characterized. Among those, a spiro-cyclohexadienone compound was found to undergo unusual photoinduced rearrangements via a diradical intermediate. Dynamic proton migration was found in some imino-enamine compounds and in precursor compound for galvinoxyl radicals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

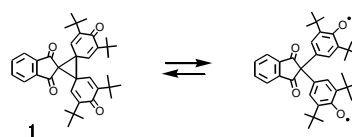
科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：

## 1. 研究開始当初の背景

研究を開始した当時、有機ラジカル分子に基づく分子磁性の研究が活発に行われており、本研究代表者も新しい安定ラジカル種を開発する研究を行っていた。その中で、下記の化合物 **1** が、溶液中でシクロプロパン環の炭素・炭素結合を可逆的に開裂・再結合させ、ビラジカ

ル種との間の早いダイナミックな平衡として存在することを見出した。



いわば、結合の開裂・再結合させる揺動分子と言うことができる。このようなダイナミックな挙動を示す分子は、当時から、動的NMR法の研究対象として興味もたれていたが、炭素・炭素結合のラジカル開裂を経る例はほとんど知られていなかった。

また、この化合物は結晶状態で加熱するとラジカル開裂して赤色に着色し、冷却により元に戻るというサーモクロミク性質を示す。結合の開裂・再結合を経るこのような機構によるサーモクロミズムの例もほとんど知られていないことから、揺動分子は興味深い研究対象と思われた。

以上のような研究状況を背景として、本研究が開始された。

## 2. 研究の目的

研究課題名に示された通り、溶液中で炭素・炭素結合のラジカル開裂と再結合を示す揺動分子を合成し、その分子構造上の要因を明らかにするとともに、結晶状態での挙動を明らかにして、究局的には、サーモクロミズムおよびラジカル種が示す磁性をスイッチできるような化合物を開発することを目指した。

## 3. 研究の方法

先の化合物**1**の骨格に倣った分子を設計し、合成を行った。すなわち、本研究の大部分は合成研究である。また、合成実験の途上に思いがけず得られた化合物の挙動や予想外の反応についても追跡し、新たな研究への展開につなげた。これには、おもにX線結晶解析の手法を用いた。

合成した化合物の動的挙動はダイナミックNMR法を用いて検討した。

## 4. 研究成果

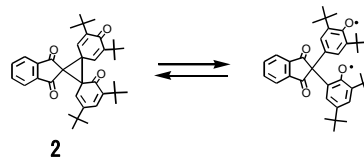
本研究の成果はおおよそ、次の四つのタイプに分類できる。

- [1] 分子内の結合開裂により二つの炭素ラジカルを与えるような分子の研究
- [2] 分子内プロトン移動を示す分子の研究
- [3] 合成実験途上に得られた化合物の結晶構造的研究
- [4] 合成実験途上に見出された新規 $\pi$ 共役化合物の特異的性質

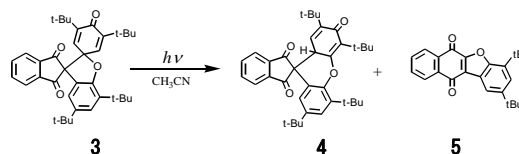
以上の成果のうち、主な内容を、以下順を追って記す。

### [1] ラジカル

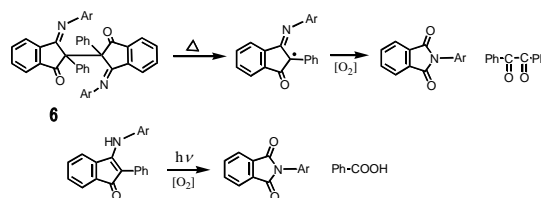
本研究のきっかけとなった化合物**1**はフェノキンド環のパラ位どうして繋がっているが、これをパラとオルトでつなげた場合は下図のような開裂・再結合が期待される。



そこで、化合物**2**の合成を目指したが、実際に得られたのは**2**の異性体**3**であった。そこで**3**の光反応を行ったところ、異性体**4**と**5**が単離された。



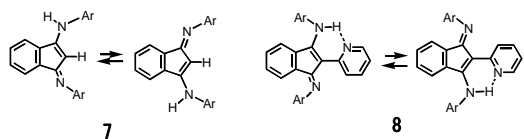
炭素・炭素結合の開裂により push-pull 効果による安定化が期待されるラジカルの発生を目指す中で、化合物**6**を合成した。**6**は熱反応によりジラジカルを経ると思われる意外な転位反応を起こすことを見出した。この反応の詳細を検討する中で、母体骨格に相当する化合物でも、同様の転位反応が光照射により誘起されることを見出した。



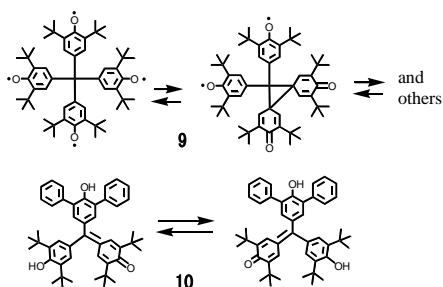
### [2] プロトン移動

安定ラジカルの発生が期待される化合物を分子設計し、その前駆体を合成する過程で、イミノ・エナミン互変異性挙動を示す化合物**7**を得た。**7**の塩酸塩も単離することができ、これらの結晶構造、溶液構造とともに、特異なプロトン付加の挙動とダイナミックなプロトン移動について、NMRを用いて明らかにした。

また、ピリジン環を導入した化合物**8**では、分子内部回転と連動したプロトン移動のダイナミクスを明らかにした。



多重に縮重転位を起こす可能性をもつ化合物 **9** とその誘導体の合成を目指し、ガルビノキシラジカル誘導体 **10** を得た。**10** は t-Bu 基を置換したフェノール環のみがプロトン交換を起こしていることが NMR により確かめられた。フェニル基の置換したフェノール環が関与していない点が興味深い。この化合物 **10** について、一度融解したのち再び固化するという現象を見出した。熱測定、粉末 X 線解析などから、この本質を探っている。

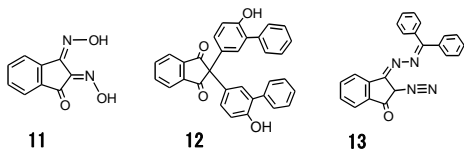


以上のいずれの化合物についても光誘起プロトン移動についても検討したが、芳しい結果は得られなかった。

### [3] 結晶構造

合成実験途上に得られた化合物合 **11** が溶媒和した種々の結晶 (擬多形) を与えることを見出し、それらの結晶構造を明らかにした。この多形は、同一の溶媒に対して、組成比の異なる結晶を与え、そのそれぞれに多形が存在するという珍しい例となった。

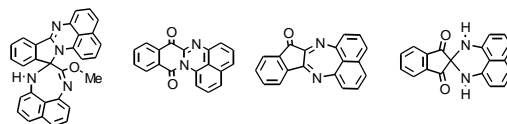
また、化合物 **12** は、包接結晶のホスト化合物となることを見出した。それぞれ、結晶構造を明らかにし、水素結合による超分子ネットワークのパターンを検討した。その結果、カルボニル基 2 個とヒドロキシ基 2 個からなる 4 中心分岐型水素結合を特徴づけ、Cambridge Structure Database のデータから、この水素結合モチーフが広く一般的に出現することをみいだした。これまで見過ごされていた分子間相互作用のパターンである。



カルベン前駆体として安定なジアゾ化合物 **13** を合成した。X 線結晶解析により、このジアゾ基の CNN 結合は直線ではなく、 $173^\circ$  に曲がっていることが分った。ジアゾ基の N 原子は  $sp^2$  混成で直線形であると考えられていた常識を覆す発見であろう。

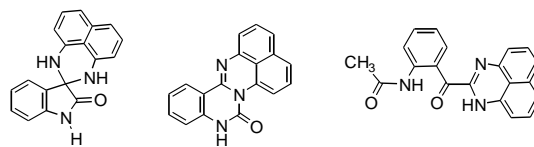
### [4] $\pi$ 共役化合物

新規安定ラジカルの発生前駆体を探索すべく、ニンヒドリンとジアミン類との反応を種々試みた。たとえば、1,8-ジアミノナフタレンとの反応では、反応条件により以下のような生成物が得られた。このうちスピロアミナルは赤色の固体であり、空間を介したスピロ共役による電荷移動吸収が着色の要因であることを、電子スペクトルの溶媒効果や DFT 計算より明らかにした。また、幾つかの予想外の生成物のキャラクタリゼーションを行った。

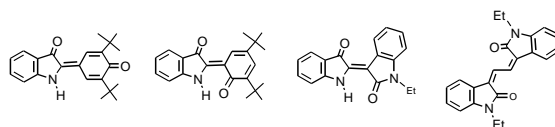


その他のジアミンでも、興味深い生成物が得られた。

さらに、ニンヒドリン同様に高い求電子性炭素をカルボニル基の隣接位置にもつイサチンにたいして試み、種々の反応生成物を単離することができた。たとえば、イサチンと 1,8-ジアミノナフタレンとの酢酸中での反応により以下の化合物が単離された。



さらに、イサチンとの反応を展開するなかで先に記した **1** と似た構造のシクロプロパン化合物を合成すべく、様々な反応を行う中で、以下のような興味深い構造の色素化合物を得た。



### 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. Photorearrangements In Spiro-Conjoined Cyclohexa-2,5-dien-1-one.  
M. Suzuki, K. Imai, H. Wakabayashi, A. Arita, K. Johmoto, H. Uekusa, and K. Kobayashi, *Tetrahedron*, **67**, 5500-5506 (2011).
2. Supramolecular Networks in Crystalline Inclusion Complexes Formed from a New Host: 2,2-Bis(4-hydroxy-3-phenylphenyl)-1H-indene-1,3(2H)-dione.  
K. Kasugai, S. Hashimoto, K. Imai, A. Sakon, K. Fujii, H. Uekusa, N. Hayashi, and K. Kobayashi, *Crystal Growth & Design*, **11**, 4044-4052 (2011).
3. Crystal Structure of Benzene-Solvate of Bis(benzophenone) Azine: A Color Polymorph.  
K. Imai, M. Takahashi, R. Ishii, and K. Kobayashi  
*X-ray Structure analysis Online*, **27**, 75-76 (2011).
4. Polymorphism in Solvate Crystals of Indantrione 1,2-Dioxime.  
M. Suzuki and K. Kobayashi, *Crystal Growth & Design*, **11**, 1814-1820 (2011).
5. Imino-Enamine Tautomerism and Dynamic Prototropy in 1-Imino-3-amino-1H-indens.  
Y. Mukano, M. Momochi, Y. Takanashi, M. Suzuki, H. Wakabayashi, H. Teramae, and K. Kobayashi, *Tetrahedron*, **66**, 605-611 (2010).
6. Reactions of Ninhydrin with Benzo[b]-thiophenes.  
N. Suzue, R. Ishii, R. Kamiya, H. Wakabayashi, and K. Kobayashi, *Heterocycles*, **78**, 2467-2475 (2009).
7. Solid-State Transformation of Achiral Crystals to a Chiral Crystal by Guest Release from Host-Guest Inclusion Crystals of Achiral Host Compound.  
H. Saito, M. Suzuki, H. Miyamae, N. Hayashi, and K. Kobayashi, *Chem. Lett.* **38**, 1080-1081 (2009).

[学会発表] (計 17 件)

1. イサチンの N-アルキル化に伴う意外な生成物——2 分子縮合による  $\pi$  共役系の拡張  
加園将紀、高橋俊介、若林英嗣、小林啓二  
日本化学会第 92 春季年会(横浜) 2012 年 3 月
2. ガルビノキシラジカル誘導体の前駆体ビスフェノールの合成と性質  
荻野大樹、河合正行、若林英嗣、塚田秀行、小林啓二  
日本化学会第 92 春季年会(横浜) 2012 年 3 月
3. イサチンのスピロ接合体およびキノノイド体の合成と性質  
青山礼子、若林英嗣、小林啓二  
第 22 回基礎有機化学討論会(つくば) 2011 年 9 月
4. ニンヒドリンの Umpolung---ヒドラゾンとの反応  
今井一則、高橋舞、若林英嗣、小林啓二  
第 22 回基礎有機化学討論会(つくば) 2011 年 9 月
5. アルコキシアズレン類とニンヒドリンとの反応  
富田惇輝、今井一則、宮前博、小林啓二、若林英嗣  
第 22 回基礎有機化学討論会(つくば) 2011 年 9 月
6. 四塩化チタンを触媒とする 2-フェニル-1,3-インダンジオンとフェニルヒドラジン類との反応における骨格転位反応  
坂ノ下絵里子、山田岳司、若林英嗣、小林啓二  
日本化学会第 91 春季年会(横浜) 2011 年 3 月
7. 1-イミノ-2-アリールインダン-3-オン誘導体の光転位反応  
河合正行、百地舞、若林英嗣、小林啓二  
日本化学会第 91 春季年会(横浜) 2011 年 3 月
8. 粉末 X 線結晶構造解析による光反応性ジスピロ化合物の擬似多形転移の解明  
有田敦子、中井泉、関根明子、植草秀裕、鈴木雅也、小林啓二  
日本化学会第 91 春季年会(横浜) 2011 年 3 月

9. アズレン類とニンヒドリンの反応  
山田裕之、佐藤晃、今井一則、小林啓二、  
若林英嗣  
日本化学会第91春季年会(横浜) 2011年  
3月
10. Polymorphs and pseudopolymorphs of  
solvated crystals of indantrione-1,2-  
-dioxime  
Mitsuaki Suzuki and Keiji Kobayashi  
The Pacificchem 2010 (Honolulu), 2010,  
December
11. 新しい scissors 形ホスト化合物による  
包接結晶の形成と結晶構造  
春日井健太、今井一則、小林啓二  
第19回有機結晶シンポジウム(大阪)、  
2010年11月
12. 1,3-インダンジオンの2位にジアミン類  
が環状接合したスピロ化合物における  
分子内電荷移動相互作用  
瀬戸秀幸、横橋利明、若林英嗣、寺前裕  
之、小林啓二  
第21回基礎有機化学討論会(名古屋)、  
2010年9月
13. スピロ接合 2,5-シクロヘキサジエノン  
誘導体の光転位反応  
鈴木雅也、若林英嗣、小林啓二  
第21回基礎有機化学討論会(名古屋)、  
2010年9月
14. ニンヒドリンとジアミン類との反応  
瀬戸秀幸、若林英嗣、小林啓二  
日本化学会第90春季年会(東大阪)、2010  
年3月
15. スピロ接合シクロヘキサジエノン化合  
物の光反応  
鈴木雅也、若林英嗣、小林啓二  
日本化学会第90春季年会(東大阪)、2010  
年3月
16. ニンヒドリンのジオキシム体における  
アルコール溶媒和結晶の多形・擬多形  
鈴木光明、宮前博、若林英嗣、小林啓二  
第18回有機結晶シンポジウム(東京)、  
2009年10月
17. 2-(2-ピリジル) インダン-1,3-ジオンおよび  
ジイミン誘導体の互変異性構造とプロトン  
移動  
鈴木光明、高梨友理子、宮前博、若林英  
嗣、小林啓二  
第20回基礎有機化学討論会(桐生)、  
2009年9月

[図書] (計 0 件)

[その他]

ホームページ等  
<http://www.josai.ac.jp/~m-design/>

## 6. 研究組織

- (1)研究代表者  
小林 啓二 (KOBAYASHI KEIJI)  
研究者番号：50012456
- (2)研究分担者  
なし
- (3)連携研究者  
加藤立久 (KATO TATSUHISA)  
研究者番号：80175702