

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05023

研究課題名(和文) 集積型反芳香族分子の合成と物性: シクロブタジエン二量体と三次元芳香族性

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Aggregated Antiaromatic Molecules: Cyclobutadiene Dimers and Three-Dimensional Aromaticity

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：高歪み反芳香族分子である「シクロブタジエン」を研究対象とし、高歪み分子における光や熱等の外部刺激によって誘起される化学変換のしくみに関して実験的を行った。単離可能なシクロブタジエンの効率的合成法を改良することで、集積体に向け有望な前駆体を合成することができた。その実証として、高歪みケイ素化合物であるシリピラミダンの合成に成功し、その分子構造と反応性を明らかにした。またシクロブタジエンコバルト錯体において脱シリルヨード化反応によって、高収率で官能基変換が可能であることを見出した。この方法を拡張すれば、共役拡張系分子内に複数のシクロブタジエンを組み込んだ分子群を合成できると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質とエネルギーの相互変換において、電子の介在なくして物理現象の完全理解はできないことから、電子共役概念の変革に大きな期待が寄せられている。新たな電子共役系を構築することは、光-エネルギー-物質の相互変換に新機軸を打ち出す鍵となる。これまでも数多くの特徴ある電子共役系が開発されており、特に近年、ナノカーボンへの期待から、その部分構造となるsp²炭素で構成される三次元共役系における発展は目覚ましい。さらに積層型反芳香族分子や超分子構造に(反)芳香族分子を組み込んだ化合物が次々と合成され、これまで理論予測しかなかった三次元芳香族性の発現も実証されつつある。

研究成果の概要(英文)：The study focused on the chemical transformations of the highly strained antiaromatic molecule cyclobutadiene by using photo irradiation and heating. By refining its synthesis, we could demonstrate a promising precursor for cyclobutadiene oligomers. For example, we successfully synthesized the highly strained silicon compound silapyramidane and revealed its molecular structure and reactivity. Additionally, we achieved high-yield functional group transformation of cyclobutadiene cobalt complexes through desilyl iodination reactions. This method can be extended to synthesize molecules containing multiple cyclobutadienes within a π -conjugated system.

研究分野：有機元素化学

キーワード：反芳香族分子 高歪化合物 シクロブタジエン 高周期典型元素 ケイ素

1. 研究開始当初の背景

有機 π 電子系の一般的特徴の一つに、光エネルギーを利用する化学変換機構として働くことが挙げられる。物質-エネルギー変換過程における物理現象の理解が進みつつある中、分子間相互作用としての共役電子系分子の概念の変革に大きな期待が寄せられている。近年、 π 電子共役系の高密度化、集積化、高次元化などをキーワードとして新たな共役系を構築することが、化学変換機構の解明に新機軸を打ち出す最重要課題となってきた。これまでも数多くの特徴ある環状 π 共役系が開発されており、特にナノカーボンへの期待は高まっている。炭素材料の高機能化に関しては、グラファイトや炭素繊維といった高分子材料における構造制御が主たる課題であったが、近年では共役系構造の基盤となる sp^2 炭素で構成された三次元共役系における発展も目覚ましい。積層型反芳香族分子や超分子構造に反芳香族分子を組み込んだ化合物も合成され、 π 電子共役においてこれまで実現されてなかった三次元芳香族性の発現が実証された (Shinokubo, 2016, 2019, Figure 1)。しかし、最も単純な環状 4π 電子系の代表的分子であるシクロブタジエンを組み込んだ三次元高密度 π 電子共役系は実現されていなかった。

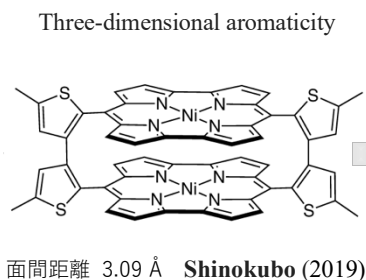


Figure 1. 反芳香族分子の集積化による三次元芳香族性の例。

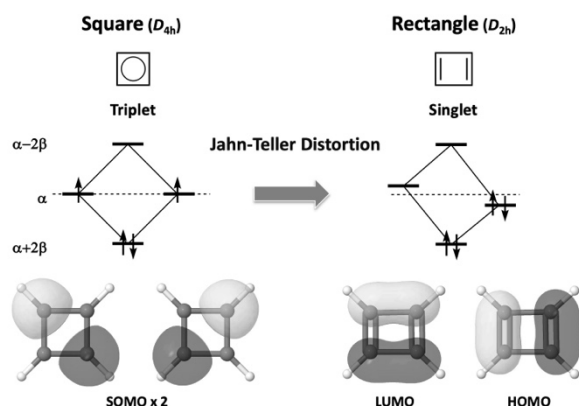
2. 研究の目的

環状分子内に共役可能な二重結合を2つもつシクロブタジエンには通常の π 電子系有機分子には見られない以下のような電子スピン状態に関する性質が知られている (Figure 2)。

(1) 最安定構造は長方形一重項である。正方形では三重項ビラジカル性を生じる。

(2) 励起状態では三重項芳香族性 (Baird 則) を獲得し、一重項よりも安定になる。

(3) 比較的小さな一重項(S)-三重項(T)のエネルギーギャップをもつ。室温付近での熱励起による S-T ギャップは 60kJ/mol 程度である。



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。

Figure 2. 正方形および長方形シクロブタジエンの分子軌道図

正方形シクロブタジエンでは縮退した2つの SOMO がある。わずかな構造変化に伴って縮退は解消される。これは二次の Jahn-Teller 効果としてよく知られている。長方形シクロブタジエンは、非常に低いエネルギー準位の LUMO をもつことが特徴の一つであり、 π 拡張系分子での物性や反応性を考える上で重要である。このことは周辺置換基や外部からのわずかな刺激によってスピン状態を容易に変換できることを意味している。近年、熱活性遅延蛍光材料や二光子吸収特性、太陽電池素子高効率化を目指した一重項分裂 (singlet fission) といった有機分子のスピン制御に注目が集まっている。いずれも励起状態での三重項のダイナミクス解明が鍵となる。特に一重項分裂は分子間相

相互作用であるので、2つの活性部分のトポロジカルな配置が重要である。そこで σ 結合で連結した鎖状オリゴマーや、あるいはフレキシブルな鎖で連結した π ダイマーの構造に興味をもたれる。すなわち、前者はビフェニルあるいはビニレン-フェニレンオリゴマーの反芳香族分子類縁体となる分子であり、後者はface-to-face π スタック二量体の芳香環をやはり反芳香族分子で置き換えた分子群とみなせる。いずれもシクロブタジエンに置き換えた化合物は合成されていない。分子内で隣接する位置に2つの反芳香族分子を並べると、単独の分子では見られなかった挙動を示すことが期待される。例えば最近、反芳香族化合物を積層させ三次元芳香族性の実験的な証明がノルコロール二量体において報告されている (Shinokubo, et al., *Nat. Commun.* **2016**, 7:13620, *Nat. Commun.* **2019** 10(1):3576)。原理的に狭い HOMO-LUMO ギャップをもつことになる反芳香族分子では開殻性を示し、いわゆる一重項分裂 (Singlet Fission) の必要条件の一つである $E(S1) \geq 2E(T1)$ をみたしている。励起芳香族性は π 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、これからは開殻系反芳香族分子の集積化を指向した研究へと展開していくことが期待されている。そのためには元素化学の知見を活用した新物質の創製と系統的な理解の深化が不可欠である。

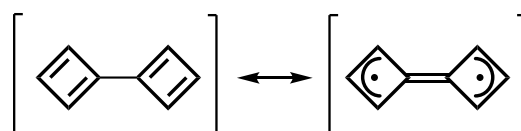


Figure 3. シクロブタジエン二量体 ジラジカル共鳴構造

3. 研究の方法

では、一体どのような方法でシクロブタジエンを合成するのか？我々の開発した戦略は、合成等価体としてテトラヘドランの光異性化を利用することである。テトラヘドラン (tetrahedrane) とは、4つのシクロプロパンが辺を共有して縮環した正四面体構造をした超高歪み炭化水素分子のことである。この結合角歪みは、現在知られている有機化合物の中で最も大きいと考えられ、結合にかかる歪みエネルギーは約 590 kJ/mol に達する。この値は通常の炭素-炭素単結合解離エネルギーの 350 kJ/mol をはるかに越えているが、1978年に Maier らは tert-ブチル基によって速度論的に安定化された誘導体の合成に初めて成功した (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 520 (1978))。申請者らのグループではケイ素置換基を導入した誘導体を合成し、tert-ブチル体に比べて熱安定性が格段に向上していることを報告している (*J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13819 (2002))。反応性の自在制御を目的として導入したケイ素置換基には、同時に高歪み σ 結合を安定化する顕著な効果も認められた。またケイ素置換基にはさらなる分子変換を可能にする典型金属置換基としての一面も併せもつ。この性質を利用することで炭素 π 共役系に直接結合したテトラヘドラン誘導体として、申請者らが最初の安定な化合物を報告した (*J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3172 (2009))。

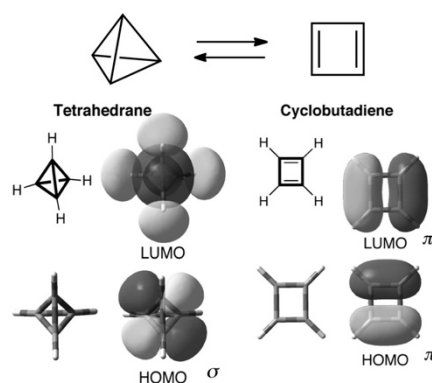
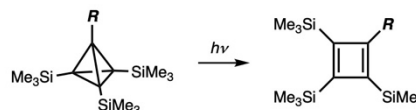


Figure 4. シクロブタジエンとテトラヘドラン。異性化に関わる分子軌道



Scheme 1 鍵となる異性化反応

本研究では、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反芳香族分子における分子間軌道相互作用と電子系の物性解明を目指してきた。

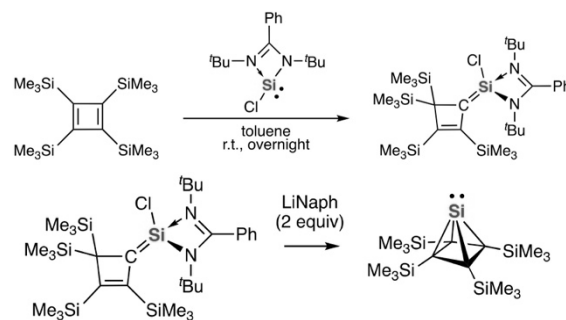
4. 研究成果

シクロブタジエンを起点としたシラピラミダンの合成

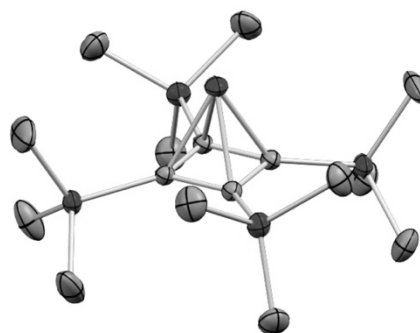
J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 8, 4757-4764.

シラピラミダンとは、四角錐構造をした高歪化合物の一つであり、底面をシクロブタジエンが構成し、頂点にはケイ素単原子からなる化合物のことである。これまでに高周期14族類縁体(ゲルマ(Ge), スタンナ(Sn), プルンバ(Pb))は合成されているものの、シラ(Si)ピラミダンは対応する合成前駆体の調製が容易でないため合成は未到達であった。そこで本研究では反芳香族性を示す単離可能なシクロブタジエンを前駆体として用いることで、この課題を克服した。すなわち、単一原子シリコンの導入方法として、ケイ素上に保護基を導入することで、単離可能な前駆体に導くことができた。具体的には、分子内配位により安定化されたケイ素二価化学種シリレンと中性シクロブタジエンとの形式的な[4+1]付加環化に続くシリル基の1,2-転位反応により中間体シリレンを合成し、還元反応によりシラピラミダンを合成した。この化合物は本研究課題で目指していた「シクロブタジエン二量体」とは異なるものの、シクロブタジエンの反応性に関する理解を深め、反芳香族分子のもつ合成的価値を示すことができたと言える。

合成したシラピラミダンは無色の熱的に安定な結晶として単離し、単結晶X線構造解析により、その分子構造を明らかにした。特徴的な頂点原子は反転した sp^3 結合を有していることが分かった。量子化学計算によりシラピラミダンはケイ素の 3p 軌道とシクロブタジエンの反芳香族不安定化の起源である縮重した SOMO とが効果的に相互作用に安定化され、これはケイ素単原子に対して 4π 電子配位子とみなせる構造であり、以前からあった理論予想とも整合的であった。また、反応性調査により、シラピラミダンが配位子として働き、鉄錯体を合成できること、また、スピロビシロールの原料として働きうることを見出した。ピラミダンが遷移金属に配位した例はこれまでになく、ケイ素上にある形式的な非共有電子対の存在を示した結果である。ケイ素原子は四角錐構造をした五配位構造という珍しい構造的特徴をもつ化合物であった。現在、更なる反応性を調査している。



Scheme 2. シラピラミダン合成スキーム



$\text{Si}_{\text{apex}}-\text{C}$: 2.023(2) - 2.037(2) Å
WBI (bond order): 0.48, 0.49

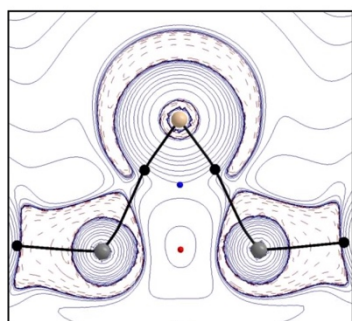


Figure 6. AIM 解析。ケイ素原子上にある球状の非共有電子対。

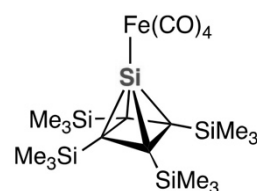


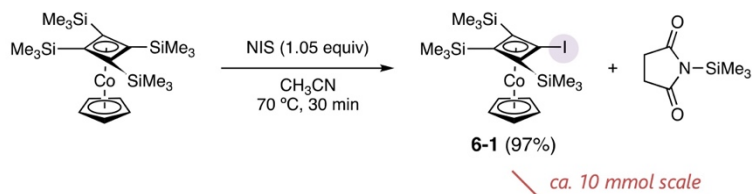
Figure 5. シラピラミダンの分子構造

シクロブタジエンコバルト錯体における置換基変換法の開発

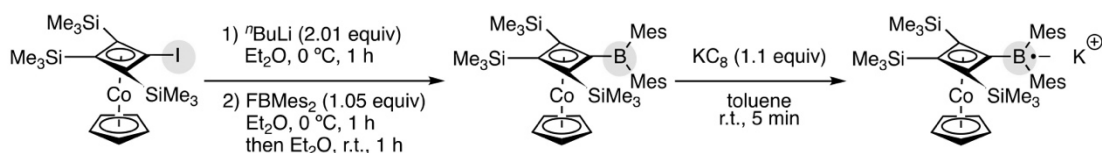
テトラヘドランを用いたシクロブタジエン上の置換基変換法には合成できる基質に制限があることが分かった。また、それ以外にもスケールアップの困難さや合成中間体の取り扱いの難しさ等に問題があった。これらを解決するために新たな合成経路としてシクロブタジエンコバルト錯体のヨウ素化とその変換反応を着想した。ヨード脱シリル化は極めて効率的に進行し、リチオ化、シリル化、ボリル化、熊田-玉尾-Corriu クロスカップリングなど多様な置換

基変換反応が適用可能であることを見出した。また、ボリル化体の還元的脱メタル化の検討中にラジカルアニオン種を単離・結晶構造解析した。

このラジカルアニオン種は還元によって錯体の配位モードが変わる興味深い挙動を示すことが分かった。



Scheme 3. シクロブタジエンコバルト錯体のヨード脱シリル化。



Scheme 4. シクロブタジエンコバルト錯体の周辺置換基の官能基変換の例

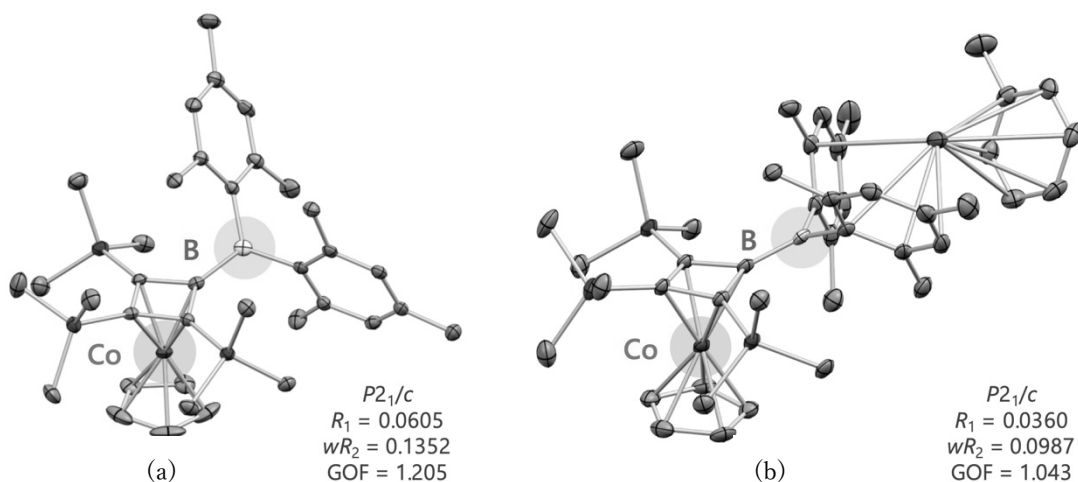


Figure 7. ホウ素置換シクロブタジエンコバルト錯体の分子構造。

(a) ボリル置換コバルト錯体 (b) アニオンラジカルの分子構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Imagawa Taiki, Giarrana Luisa, Andrada Diego M., Morgenstern Bernd, Nakamoto Masaaki, Scheschke David	4. 巻 145
2. 論文標題 Stable Silapyramidanes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4757 ~ 4764
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c13530	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 Kimura Yoshitaka, Lugo-Fuentes Leonardo I., Saito Souta, Jimenez-Halla J. Oscar C., Barroso-Flores Joaquin, Yamamoto Yohsuke, Nakamoto Masaaki, Shang Rong	4. 巻 51
2. 論文標題 A boron, nitrogen-containing heterocyclic carbene (BNC) as a redox active ligand: synthesis and characterization of a lithium BNC-aurate complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7899 ~ 7906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT01083F	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 Nakanishi Kazuki, Jimenez-Halla J. Oscar. C., Yamazoe Seiji, Nakamoto Masaaki, Shang Rong, Yamamoto Yohsuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis and Isolation of an Anionic Bis(dipyrido-annulated) N-Heterocyclic Carbene CCC-Pincer Iridium(III) Complex by Facile C-H Bond Activation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9970 ~ 9976
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01236	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 Matsuo Takumi, Yamaguchi Tatsuya, Hirohata Tomoki, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Maeda Yutaka, Kawachi Atsushi	4. 巻 2021
2. 論文標題 Synthesis of Alkoxy Substituted Oligosilanes using [beta-(Alkoxy)disilanyl]lithium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4096 ~ 4102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202100668	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 Oishi Takumi, Lugo-Fuentes Leonardo I., Jing Yichuan, Jimenez-Halla J. Oscar C., Barroso-Flores Joaquin, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Tsunoji Nao, Shang Rong	4. 巻 12
2. 論文標題 Proton to hydride umpolung at a phosphonium center via electron relay: a new strategy for main-group based water reduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 15603 ~ 15608
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC05135K	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 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Taiki Imagawa
2. 発表標題 Carbon-Silicon Mixed Cluster: Silapyramidane
3. 学会等名 第8回野依フォーラム若手育成塾
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taiki Imagawa, Diego M. Andrada, Bernd Morgenstern, Masaaki Nakamoto and David Scheschkewitz
2. 発表標題 Carbon-Silicon Mixed Cluster: Silapyramidane
3. 学会等名 25th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC-25) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taiki Imagawa, Diego M. Andrada, Bernd Morgenstern, Masaaki Nakamoto and David Scheschkewitz
2. 発表標題 Carbon-Silicon Mixed Cluster: Silapyramidane
3. 学会等名 29th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中本真晃
2. 発表標題 高歪炭化水素分子テトラヘドランと反芳香族分子シクロブタジエンの合成と構造 - いかにして反応活性種を安定に単離するか
3. 学会等名 第36回若手化学者のための化学道場 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masaaki Nakamoto, Taiki Imagawa, Mako Iwasaki, Yuzuru Kobayashi, Akira Sekiguchi
2. 発表標題 Silyl tetrahedanes and cyclobutadienes: highly strained hydrocarbons goes to antiaromatics
3. 学会等名 The 8th Asian Silicon Symposium (ASiS) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taiki Imagawa, Diego M. Andrada, Hiroto Yoshida, Masaaki Nakamoto, David Scheschkewitz
2. 発表標題 A stable silapyramidane
3. 学会等名 The 8th Asian Silicon Symposium (ASiS) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口 正晶, 今川大樹・吉田弘人・Shang Rong・中本真晃
2. 発表標題 ピラミッド構造を有する新規ジボロンの合成と構造
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今川大樹, Andrada M. Diego・吉田 拓人・中本 真晃・Scheschkewitz David
2. 発表標題 シラピラミダンの合成と反応性
3. 学会等名 第26回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今川大樹, Andrada M. Diego・吉田拓人・中本真晃・Scheschkewitz David
2. 発表標題 シラピラミダンの合成と反応性
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口 正嗣, 今川大樹・吉田拓人・Shang Rong・中本真晃
2. 発表標題 カテコールポリル基を有する高歪みボラピラミダンの合成と構造
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾野 萌, 大石拓実・Leonardo I. Lugo-Fuentes・J. Oscar C. Jimenez-Halla・中本真晃・久保和幸・水 田勉・Rong Shang
2. 発表標題 二つのホウ素中心を含むホスフィン配位子を有する新規後期遷移金属 錯体の合成及び反応性の調査
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 博斗, 古川柊・木村好貴・Leonardo I. Lugo-Fuentes・J. Oscar C. Jimenez-Halla・中本真晃・久保和幸・水田勉・Rong Shang
2. 発表標題 ジボロンを含む酸化還元活性な N-複素環配位子の開発と遷移金属錯 体への応用
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中本真晃・今川大樹・鈴木啓太・岩崎真子・Shang Rong・関口 章・吉田拡人
2. 発表標題 ケイ素置換基により安定化された高歪炭化水素分子, および反芳香族分子の合成と構造
3. 学会等名 第25回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島田雄大・Shang Rong・吉田拡人・中本真晃
2. 発表標題 ケイ素置換ホスファルキンを用いた新規高歪みリン化合物の合成検討
3. 学会等名 第25回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今川大樹・中本真晃・岡澤一樹・吉澤一成・Shang Rong・吉田拡人・山本陽介
2. 発表標題 反芳香族ジシアノアントラセンジアニオンにおいてトリアリールボランとの錯形成がもたらす 共役系の変化
3. 学会等名 48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松前 翔三・Shang Rong・中本真晃・吉田 弘人
2. 発表標題 窒素、ホウ素、リンから成る新規ヘテロ5員環無機配位子の開発
3. 学会等名 48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾野 萌・大石 拓実・Leonardo I. Lugo-Fuentes・ J. Oscar C. Jimenez-Halla・Joaquin Barroso-Flores・中本 真晃・吉田 弘人・Shang Rong
2. 発表標題 2つのポリル基を有する新規トリアリールホスフィンの合成と小分子活性化における新規反応性
3. 学会等名 48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小栗 愛理・SHANGRong・吉田 弘人・山本 陽介・中本 真晃
2. 発表標題 ケイ素置換シクロブタジエン二量体の合成検討
3. 学会等名 48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

吉田研究室
<https://yoshida-lab.hiroshima-u.ac.jp/>

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
---------	---------