

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550042

研究課題名(和文)テトラヘドランとシクロブタジエン：炭素高歪み分子の創製と特異な電子状態の解明

研究課題名(英文)Tetrahedrane and Cyclobutadiene: Synthesis and Structure of Highly Strained Hydrocarbons

研究代表者

中本 真晃(Nakamoto, Masaaki)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：90334044

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：テトラヘドランとは4つのシクロプロパン環が縮環した高歪み炭化水素分子である。一方、シクロブタジエンはテトラヘドランの原子価異性体の一つであり、4 反芳香族性を示す歪みの大きな分子である。本研究では、ケイ素置換基により立体的かつ電子的に安定化された高歪み有機分子を合成し、光や熱等の外部刺激によって誘起される分子変換について検討した。その結果、テトラヘドランの光誘起原子価異性化では、定量的にシクロブタジエンが得られることが分かった。またクロスカップリング反応を利用することで、様々なテトラヘドラン誘導体の合成に成功し、その誘導体の多くはシクロブタジエンへと変換できた。

研究成果の概要(英文)：Tetrahedrane is a hydrocarbon with highly strained C-C sigma bonds. Because of the extremely strained skeleton, the increase in the energy level of C-C sigma-bond orbitals results in the sigma-pi conjugation. Cyclobutadiene is one of valence isomers of tetrahedrane and a cyclic unsaturated compound with four pi-electrons within a rectangular planar four-membered ring. We have investigated the synthesis, structural analysis and properties of substituted tetrahedranes stabilized by silyl groups. The perfluoroaryl substituted cyclobutadiene derivatives were prepared as air- and moisture-sensitive red solids by the photochemical isomerization of the corresponding tetrahedranes. The first aryl substituted cyclobutadienes were characterized by spectroscopic data as well as by X-ray crystallography. We also developed new versatile synthetic routes of substituted tetrahedranes, and reported more than 20 stable derivatives up to now.

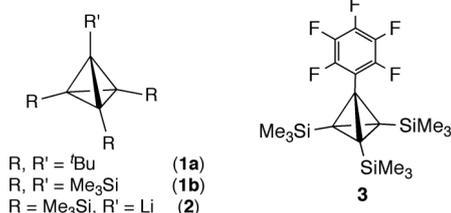
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：高歪み化合物 ケイ素化合物 テトラヘドラン シクロブタジエン シグマパイ共役 光誘起異性化

1. 研究開始当初の背景

テトラヘドラン (tetrahedrane) とは、正四面体をした「超高歪み炭素 σ 結合」で形作られた炭化水素分子のことである。骨格を形成する結合角は全て 60° と、理想的な sp^3 炭素結合角の 109.5° からは大きく歪んでいる。この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ている。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 に達すると計算されており、この値は通常の炭素-炭素結合解離エネルギー 350 kJ/mol をはるかに越えている。しかし 1978 年に Maier らは 4 つの *tert*-ブチル基を導入したテトラヘドランの合成に成功した (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 520 (1978))。申請者らはケイ素置換基を導入した誘導体を合成し、*tert*-ブチル体と比べて熱安定性が格段に向上していることを報告した (*J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13819 (2002))。ケイ素置換基のような高周期元素を利用することで、高歪み σ 結合の安定性が制御可能であると判ってきた。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は、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))。

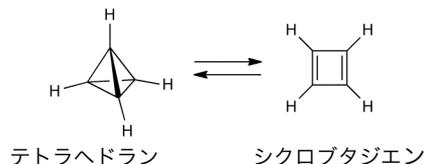


2. 研究の目的

有機分子の骨格は炭素 σ 結合によって形成され、電子物性はその構造に基づいた共役 π 電子系の設計によって決まる。 σ 電子系はエネルギー的に安定であるため、 π 電子に比べ分子の電子物性に際立った影響を与えることは少ないと考えられてきたが、高歪み σ 電子系や高周期元素 σ 電子系においては「 σ - π 共役」が発現し、分子の特性を決定する重要な要素となる。本研究では、高周期典型元素化学を基盤として高歪み分子を構築し、原子価異性体の関係にあるテトラヘドランとシクロブタジエンを研究対象として、光や熱、磁場等の外部刺激によって誘起される歪み結合と π 共役系との相互変換のしくみについて実験および理論的に解明することを目的とした。特に電子求引基の導入により活性化されたシクロブタジエンの構造と反応性の解明に取り組んだ。

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高歪み電子系の物性解明を目指して、特に以下の課題を目的とした。(1) 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機構の解明。(2) 置換シクロブタジエンの合成、分子構造および電子状態の理論的かつ実験的な解明。

シクロブタジエンは、 4π 反芳香族分子であり特異な電子状態を有する。そのため通常の π 共役系分子と比較しても高い反応性を示すことが知られている。これまでシクロブタジエンの分子構造、電子構造、反芳香族性に関連する研究は盛んに行われてきたが、安定な化合物として単離された例は少ない。



ベンゼンは最も基本的な有機分子の一つで、代表的な芳香族分子であり、極めて安定な化合物である。ベンゼンは温和な条件での付加反応や分解反応は進行しないことはよく知られている。一方、分子式 C_4H_4 で表される分子にシクロブタジエンがある。構造はベンゼンとよく似た平面構造であるが、反応性は全く異なる。4 個の π 電子が共役可能な配置になっているため反芳香族性を有する。シクロブタジエンは、あまりにも反応性が高く、周辺置換基を工夫しなければ単離することはできない。そこでケイ素置換基などを組み込むことによって、高い反応性を保ちつつも単離する方法の開発に成功した。さらに電子求引性に富む置換基を導入すると、ベンゼンとすら反応する分子を作り出すことができた。驚くべきことにこの分子はベンゼンを形式的に C_4H_4 と C_2H_2 の 2 つのフラグメントに分解することができることが分かった。

3. 研究の方法

(1) 我々は既にテトラヘドランリチウムの芳香族求核置換反応により、アリール基の置換したテトラヘドラン誘導体となることを見いだしている。そこで本研究では、ヘテロ原子官能基の導入も検討した。具体的には 16 族元素の硫黄置換基や 15 族元素のリン、アンチモン官能基などの導入を行った。

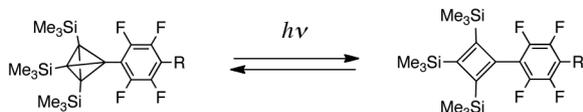
(2) パラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応によって、電子的特性の異なるアリール基の導入を検討した。様々な官能基化された誘導体を合成することで、これまでテトラヘドランの系では不可能であった系統的な置換基効果の検証が可能になった。

(3) ベンゼンとシクロブタジエンの反応を検討したところ、ベンゼンが 2 つのフラグメントに分解する反応を発見した。これまでに合成した様々なテトラヘドラン誘導体の光反応によって 3 つのケイ素置換基と 1 つの電子求引基を有するシクロブタジエンを合成し、単離、構造解析、分子軌道計算等を行った。

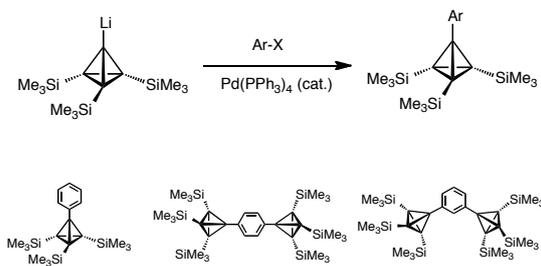
4. 研究成果

(1) 高歪み σ 結合の詳細な電子物性を明らかにするために合成した一連のテトラヘド

ラン誘導体に対して光異性化を検討したところ、 π 系を有する誘導体では効率よく対応するブタジエンへと異性化することが分かった。歪んだ σ 結合と隣接する π 系との軌道相互作用が、テトラヘドランの性質へ与える影響、特にシクロブタジエンへの原子価異性化に及ぼす置換基効果を明らかにした。この成果はアメリカ化学会誌へ速報として報告した(*J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16436 (2011))。

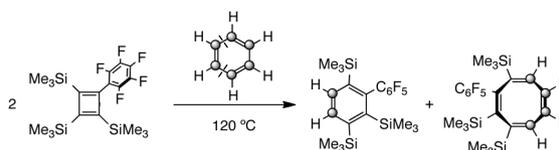


(2) パラジウム触媒存在下、テトラヘドランリチウムとヨードベンゼンを反応させることで目的のフェニルテトラヘドランを高収率で合成することに成功した(収率 93%)。同様にして、各種アリールハライドとの反応から良好な収率でアリール基を有する誘導体を合成することができる。特に、同一分子内に複数のテトラヘドラン ユニットを持つ分子は今回初めて合成することが可能になった。また新規テトラヘドラン誘導体の光誘起異性化を検討したところ、良好な収率でシクロブタジエンになることも明らかになった。それぞれの誘導体の構造は各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析により明らかにした。この成果は *Angewandte Chemie* 誌へ速報として報告した(*Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 10740-10744 (2013))。



(3) 置換基をもたないシクロブタジエンは、非常に不安定で単離することはできないが、ケイ素置換基の効果によって安定に単離することが可能になった。また、ペンタフルオロフェニル基 (C_6F_5) は強い電子求引基であり、 C_6F_5 基の導入によりシクロブタジエンの最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位が大きく下がっていることが明らかになった。そこで、ベンゼンとともに 120°C に加熱したところ、付加環化反応に続いて、ベンゼン環のフラグメンテーションが進行した。通常、ベンゼンの Diels-Alder 反応では、活性化された基質を用いたとしても、 200°C 以上の高温加圧の条件が必要とされる。たとえば、ベンゼン

とヘキサクロシクロシクロペンタジエンとの付加環化反応は、 240°C 、1 万気圧という条件で進行すると報告されている。同様の反応が 120°C 程度の加熱で進行したのだから、シクロブタジエンの反応性がいかに強力であるかよく分かる。シクロブタジエンの π 電子は極めて反応性に富む軌道を作り出し、また周辺置換基の効果によって、反応性を様々にコントロールすることができる。その結果、非常に強固な結合として知られるベンゼンの炭素-炭素結合すら切ることも可能にした。この成果は、*Nature Communication* 誌へ速報として報告した(*Nat. Commun.*, 5:3018 doi: 10.1038/ncomms4018 (2014))。



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) A Diels-Alder Super Diene Breaking Benzene into C_2H_2 and C_4H_4 Units. Y. Inagaki, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Nat. Commun.*, 5:3018 doi: 10.1038/ncomms4018 (2014) 査読有. DOI: 10.1038/ncomms4018
- 2) The Cross-Coupling Reaction of a Highly Strained Molecule: Synthesis of New s-p Conjugated Tetrahedranes. Y. Kobayashi, M. Nakamoto, Y. Inagaki, A. Sekiguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 10740-10744 (2013) 査読有. DOI: 10.1002/anie.201304770
- 3) UV-Photoelectron Spectroscopy of a Tetrakis-(trimethylsilyl)tetrahedrane and its Pentafluorophenyl Derivative. A. Chrostowska, A. Dargelos, P. Baylère, A. Graciaa, Y. Inagaki, M. Nakamoto, V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *ChemPlusChem.*, **78**, 398-401 (2013) 査読有. DOI : 10.1002/cplu.201300044
- 4) 最新のトピックス: 「歪み」が見せる新しい化学-高度に歪んだ結合角をもつ有機分子, 中本 真晃、関口 章、化学, 67, No 10, 66-67 (2012) 査読無.
- 5) Sulfur-Substituted Tetrahedranes. T. Ochiai, M. Nakamoto, Y. Inagaki, and A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11504-11507 (2011) 査読有. DOI : 10.1021/ja205361a
- 6) Photoisomerization of Perfluoroaryl-tetrahedranes to Perfluoroarylcyclobutadienes.

Y. Inagaki, M. Nakamoto, and A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16436-16439 (2011) 査読有. DOI : 10.1021/ja208354x

[学会発表] (計 31 件)

- 1) π 系置換テトラヘドランの官能基変換:
1,4-ビス(リチオテトラヘドリル)ベンゼンの合成と反応性. 小林 譲, 中本 真晃, 関口 章, 第 94 回春期年会, 名古屋大学, 東山キャンパス, 2014 年 3 月 27-30 日
- 2) ケイ素置換基と電子求引基を有するシクロブタジエンの合成と反応性. 庄子由佳子, 中本真晃, 関口 章, 第 94 回春期年会, 名古屋大学, 東山キャンパス, 2014 年 3 月 27-30 日
- 3) Synthesis of Silyl-functionalized Tetrahedranes and Their Valence Isomerization to Cyclobutadienes. M. Nakamoto, Y. Kobayashi, A. Sekiguchi, 2014 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, January 4-7, 2014.
- 4) Synthesis of Silyl-functionalized Tetrahedranes and Their Valence Isomerization to Cyclobutadienes. M. Nakamoto, Y. Kobayashi, A. Sekiguchi, The 1st International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, TOKO Hotel, Tokyo, December 2, 2013.
- 5) ケイ素官能基化されたテトラヘドランの合成、及びシクロブタジエンへの異性化. 小林譲, 中本真晃, 関口章, 第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム, 箱根湯本, ホテルおかだ 2013 年 10 月 25 日
- 6) ケイ素置換テトラヘドランの官能基変換反応に及ぼすヘテロ原子の影響. 池田有里, 中本真晃, 関口章, 第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム, 箱根湯本, ホテルおかだ 2013 年 10 月 25 日
- 7) メタロテトラヘドランを 鍵化合物とした新規 π 共役系分子の合成. 小林譲, 中本真晃, 関口 章, 第 24 回基礎有機化学討論会, 学習院大学, 2013 年 9 月 5-7 日
- 8) ホウ素置換テトラヘドランの合成と性質. 稲垣佑亮・中本真晃・関口 章, 第 93 回春期年会,立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22-25 日
- 9) フェニルテトラヘドランリチウム: 初めての異なる 3 つの置換基を有するテトラヘドラン, 小林 譲・中本 真晃・関口 章, 第 93 回春期年会,立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22-25 日
- 10) ヘテロ置換テトラヘドランと求核試剤との反応性. 池田 有里・中本 真晃・関口 章, 第 93 回春期年会,立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22-25 日
- 11) Sigma-pi Conjugation in Highly Strained Hydrocarbons: Properties of Functionalized Tetrahedranes. M. Nakamoto, Y. Inagaki, Y. Kobayashi, T. Ochiai, M. Nishina, A. Sekiguchi, The 4th Tsukuba-Hsinchu Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology, University of Tsukuba, Tsukuba, December 17-18, 2012. 招待講演
- 12) Novel Synthesis of Functionalized Tetrahedranes, and Their Structures and Reactivities. Y. Kobayashi, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, The 4th Tsukuba-Hsinchu Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology, University of Tsukuba, Tsukuba, December 17-18, 2012.
- 13) Functionalized Tetrahedranes; Structures, Electronic Properties and Reactivities. Y. Kobayashi, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, 3rd International Symposium on Creation of Functional Materials, University of Tsukuba, Tsukuba, December 10-11, 2012.
- 14) Boryl Substituted Tetrahedranes. Y. Inagaki, Y. Kobayashi, T. Ochiai, M. Nishina, M. Tanaka, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, 3rd International Symposium on Creation of Functional Materials, University of Tsukuba, Tsukuba, December 10-11, 2012.
- 15) Reactions of Silyl Substituted Tetrahedranes. Y. Inagaki, Y. Kobayashi, T. Ochiai, M. Nishina, M. Tanaka, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), Tsukuba, Japan, October 21-24, 2012.
- 16) The Cross Coupling Reaction of High Strained Molecules: Synthesis of New σ - π Conjugated Tetrahedranes. Y. Kobayashi, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), Tsukuba, Japan, October 21-24, 2012.
- 17) クロスカップリング反応を用いた新規 σ - π 共役テトラヘドラン誘導体の合成. 小林譲・中本真晃・関口 章, 第 59 回 有機金属化学討論会, 大阪大学吹田キャンパス, 2012 年 9 月 13-15 日
- 18) Synthesis and Reactions of Stable

- Tetrahedranes, and Its Valence Isomerization to Cyclobutadiene Derivatives. M. Nakamoto, Y. Inagaki, T. Ochiai, Y. Kobayashi, A. Sekiguchi, 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC10), Uji Ohbaku Plaza, Kyoto University, May 20-25, 2012.
- 19) Structure and Reactivity of Silyl-substituted Tetrahedranes and Cyclobutadienes. Y. Inagaki, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC10), Uji Ohbaku Plaza, Kyoto University, May 20-25, 2012.
- 20) Stable Tetrahedranes and Cyclobutadienes: Synthesis, Structure and Valence Isomerization. M. Nakamoto, Y. Inagaki, T. Ochiai, Y. Kobayashi, A. Sekiguchi, 第3回つくば国際ミニシンポジウム ICHAC10 プレシンポジウム, 筑波大学総合研究 B 棟, 2012 年 5 月 18-19 日. 招待講演
- 21) 活性なシクロブタジエンとベンゼンとの Diels-Alder 反応. 稲垣 佑亮・中本 真晃・関口 章, 第 92 回春期年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012 年 3 月 25-28 日
- 22) ヘテロ元素置換テトラヘドラン. 落合 達海・中本 真晃・関口 章, 第 92 回春期年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012 年 3 月 25-28 日
- 23) 高歪み化合物の π 電子系への導入: 金属置換テトラヘドランのクロスカップリング反応. 小林 謙・中本真晃・関口 章, 第 92 回春期年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012 年 3 月 25-28 日
- 24) Synthesis of New Aryl-substituted Tetrahedranes by Palladium Catalyzed Cross Coupling Reaction. Yuzuru Kobayashi, Masaaki Nakamoto, Akira Sekiguchi. 2nd International Symposium on Creation of Functional Materials, University of Tsukuba, Tsukuba, February 9-10, 2012.
- 25) ペンタフルオロフェニルトリス(トリメチルシリル)シクロブタジエンの特異な反応性. 稲垣佑亮・中本真晃・関口章, 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム, シーパル須磨, 神戸 2011 年 10 月 21-22 日
- 26) ヘテロ元素置換テトラヘドランの合成及び異性化反応. 落合達海・中本真晃・関口章 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム, シーパル須磨, 神戸 2011 年 10 月 21-22 日
- 27) クロスカップリング反応を用いた新規ア
 リール置換テトラヘドラン誘導体の合成.
 小林謙・中本真晃・関口章 第 15 回ケイ素化学協会シンポジウム, シーパル須磨, 神戸 2011 年 10 月 21-22 日
- 28) Stable Radicals of Group 13 (Al, Ga) and Group 14 (Si, Ge, Sn) Elements. Masaaki Nakamoto MDF Workshop Open-shell Organic Molecules Synthesis and Electronic Structure Freedom. Umeda Sky Building, Osaka, October 7-8, 2011 招待講演
- 29) 高歪み化合物のクロスカップリング反応: 新規アリアル置換テトラヘドランの合成. 小林 謙・中本 真晃・関口 章, 第 22 回基礎有機化学討論会, つくば国際会議場, つくば市, 2011 年 9 月 21~23 日
- 30) ペンタフルオロフェニルトリス(トリメチルシリル)シクロブタジエンの構造と反応性. 稲垣佑亮・中本真晃・関口章, 第 58 回 有機金属化学討論会, 名古屋大学東山キャンパス, 2011 年 9 月 7-9 日
- 31) 新規ヘテロ元素置換テトラヘドランの合成、構造及び、反応性. 落合達海・中本真晃・関口 章 日本化学会 第 5 回関東支部大会, 東京農工大学小金井キャンパス, 東京, 2011 年 8 月 30~31 日
- [図書] (計 2 件)
- 1) 現代ケイ素化学: 体系的な基礎概念と応用に向けて: シリルカチオン, 関口 章, 中本 真晃, 化学同人, 444 ページ pp. 123-134 (2013).
- 2) 有機金属化学の最前線 - 多様な元素を使いこなす - 宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編; 現代化学増刊 4 4 東京化学同人, 関口 章, 中本 真晃, 第 I 部 高周期元素化合物の結合と構造 - 低配位典型元素化合物の化学 - 238 ページ, pp. 17-33 (2011)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他]
- ホームページ等
<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguch/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
 中本 真晃 (NAKAMOTO MASA AKI)
 筑波大学・数理物質系・講師
 研究者番号: 90334044