

機関番号：12102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750033

研究課題名 (和文) テトラヘドランの新展開：高歪み分子による新しい σ - π 共役分子の構築研究課題名 (英文) New Aspect of Tetrahedrane: Synthesis and Properties of Highly Strained σ - π Conjugated Molecules

研究代表者

中本 真晃 (NAKAMOTO MASAOKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師

研究者番号：90334044

研究成果の概要 (和文)：シクロブタジエンの原子価異性体の一つであるテトラヘドランは、正四面体構造をした炭化水素分子のことで、4枚のシクロプロパン環の縮環した非常に歪みの大きい分子である。高歪み σ 結合からなる分子を構築し「 σ - π 共役系」の電子構造の解明を目指して研究を行った。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詳細に検討した。本研究により、ケイ素置換基に代表されるような高周期典型元素の特性を利用することで、高歪み σ 結合を制御することが可能であると分かった。

研究成果の概要 (英文)：Tetrahedrane is a hydrocarbon with highly strained carbon-carbon σ bonds. Because of the extremely strained skeleton, the increase in the energy level of C-C σ -bond orbitals results in the σ - π conjugation between tetrahedrane σ -frame with adjacent π -orbital system. We have investigated the synthesis, structural analysis and properties of perfluoroaryl substituted tetrahedranes. Up to now, there is also no report of stable heteroatom such as sulfur substituted tetrahedranes. We report the synthesis, structure and properties of phenylthio tetrahedranes which was prepared by the nucleophilic substitution of diphenyldisulfide and tetrahedranyllithium. Our tetrahedranes were fully characterized by NMR and X-ray crystallography. On the measurement of UV-vis spectrum of perfluoroaryl substituted tetrahedranes, a significant bathochromic shift relative to the non-substituted perfluorobenzene was observed. It indicates the extended σ - π conjugation of tetrahedrane σ -frame and perfluoroaryl π -system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：高周期典型元素化合物、ケイ素化合物、高歪み分子、 σ - π 共役

1. 研究開始当初の背景

「テトラヘドラン」とは4つの炭素原子からなる正四面体分子で、「超高歪み炭素 σ 結合」で形作られる分子のことである。骨格を形成する結合角は全て 60° であり、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 544 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 348 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))。我々はケイ素置換基を導入したテトラヘドラン分子を合成し、Maier のテトラヘドランに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))。またトリメチルシリル基の一つをリチオ化することで官能基変換が可能である点も重要である (J. Am. Chem. Soc., 125, 12684 (2003))。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、最近我々が合成に成功したテトラヘドラン分子が唯一の安定な化合物である。この化合物はアメリカ化学会の発行する Chemical & Engineering News 誌 [C&E News, May, 11, p32 (2009)]において、「シクロプロパン骨格を基軸とした高歪み化合物を合成することによって、化学結合の理解を深化させた化合物 (“Extreme C-C Bonds: Highly strained cyclopropane-based molecules help chemists refine ideas about chemical bonding”)」として紹介された。

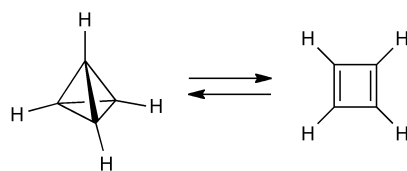
2. 研究の目的

本研究の目的は、1) 炭素 σ 歪み結合の電子状態の解明と 2) 高度分子変換への応用、特に光および熱感応性をキーワードに 3) 開殻系分子の安定化に関して詳細に研究し、高歪み σ 結合からなる分子を構築と σ - π 共役系電子構造を解明することである。さらに高周期典型元素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、および生成の期待される開殻系分子において元素効果を実験的および理論的に究明することをより高次の目的として掲げた。

3. 研究の方法

超高歪み炭素 σ 結合からなる分子「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、高周期典型元素高歪み化合物の構築と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研究を遂行する。特に、外部刺激 (光や熱) に応答する高歪み化合物の特徴をどのように活用できる

か構造化学的手法を駆使して研究を進めた。 π 共役系置換基やヘテロ原子官能基を高歪み骨格に導入できる方法を開発すれば、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となるとともに、4 π 反芳香族化合物シクロブタジエンの化学特性を明らかにすることができる。異性化機構を解明し、高歪み炭素-炭素 σ 結合の均等解裂、ビラジカル中間体の安定性などに関する知見を得る。

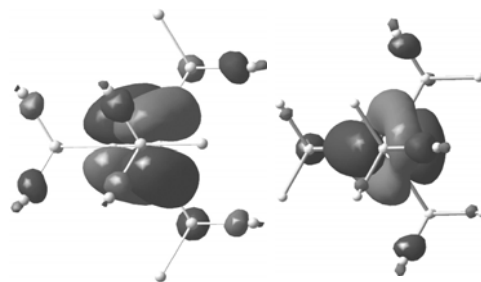


テトラヘドラン

シクロブタジエン

4. 研究成果

有機分子の骨格を形作る炭素-炭素 σ 結合は強固で安定である。 π 電子共役系と比べると σ 電子系では電子物性への影響はほとんど研究されてこなかった。これは、 σ 電子系と π 電子系とのエネルギー差が大きく、直接の相互作用は重要でないと思われていたからである。しかし σ 電子系も分子の電子構造を考える上では無視できないことは明らかである。特に高度に歪んだ炭素-炭素 σ 結合は高いエネルギー準位をもつので、隣接する π 電子系と強く相互作用することができる。一般に「 σ - π 共役」として知られる効果である。



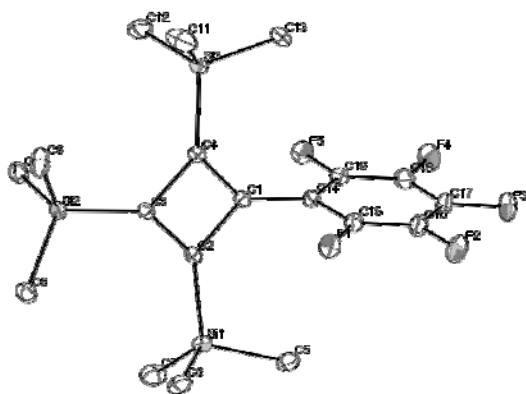
テトラヘドランのHOMO軌道。
二重に縮退している。C₃軸方向から見た図。

σ ドナー性置換基であるシリル基には、高歪み σ 結合を安定化する効果がある。これを利用して我々は様々なアリール基の置換したテトラヘドラン誘導体を合成した。この分子はテトラヘドラン骨格に sp^2 炭素原子が結合した初めての化合物であり、また紫外可視光領域に強い吸収帯を有するテトラヘドラン誘導体でもある。電気陰性な置換基を導入したにもかかわらず、空気中加熱条件化 (>373 K) でも安定であった。これは3つのシリル

置換基の σ 供与性の効果に加えて、テトラヘドランのエネルギーレベルの上昇した骨格炭素 σ 軌道とペンタフルオロフェニル基の π 軌道との間に「 σ - π 共役」が発現し、安定化していると考えられる。

テトラヘドランの分子構造を精査すると、ペンタフルオロフェニル基とテトラヘドランの炭素-炭素結合長は 1.450Å と通常の炭素-炭素単結合に比べて短縮化していた。これは歪み化合物に特徴的な現象で、置換基との結合には s 性の高い、つまり s 軌道の寄与を多く割り振った結合となるために通常より短くなったことを示している。骨格内の結合では明らかにネガティブな置換基のついている炭素からのびている結合の方が短くなっていた。上述と同様に混成軌道の変化を考えると、電気陰性な置換基程 p 軌道の割合が増えるので、骨格は相対的に s 性が高くなり、比較すれば短くなるとすれば合理的に説明できる。

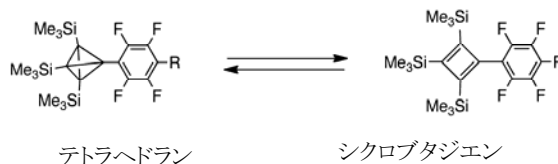
テトラヘドランに対して THF 中、340nm 以上の照射をすると速やかに原子価異性体であるシクロブタジエンへと光異性化することを見出した。異性化は ^{13}C NMR のテトラヘドランのシグナルの消失とシクロブタジエンのシグナルの出現によって確認できる。この光異性化はほぼ定量的に進行することが分かった。現在のところ、光によって励起された π 系に対して、テトラヘドランから分子内の電子移動がおりこのようなカチオンラジカルを経由して異性化しているものと考えている。電気陰性な置換基を一つ導入した影響で、この2つの異性体でのDFT計算レベルでの相対エネルギーを比べると、シクロブタジエンの方が 2 kcal/mol 安定である。



シクロブタジエンの結晶構造

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決定し、シクロブタジエン環は結

合交替のある長方形構造であることが明らかになった。一方、溶液中のNMR スペクトルでは対称なシグナルが観測されるので、結合交替は非常に速く起こっていることが確認された。



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 3 件)

- (1) M. Nakamoto, Y. Inagaki, T. Ochiai, M. Tanaka and A. Sekiguchi, "Cyclobutadiene to Tetrahedrane: Valence Isomerization Induced by One-electron Oxidation." *Heteroatom Chemistry*, in press (2011). 査読有
- (2) M. Nakamoto, Y. Inagaki, M. Nishina, and A. Sekiguchi, "Perfluoroaryltetrahedranes: Tetrahedranes with Extended σ - π Conjugation." *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3172-3173 (2009). 査読有
- (3) J. Y. Becker, V. Ya. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, A. Chrostowska, and A. Dargelos, "Electrochemical Properties and Computations of Stable Radicals of the Heavy Group 14 Elements (Si, Ge and Sn)." *Chem. Eur. J.*, **15**, 8480-8484 (2009). 査読有

[学会発表] (計 16 件)

- (1) Y. Inagaki, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, 「Photoisomerization of perfluoroaryltetrahedranes to perfluoroarylcyclobutadienes」 The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)、2010年12月16日、Honolulu, Hawaii, USA.
- (2) M. Nakamoto, Y. Inagaki, M. Nishina, T. Ochiai, A. Sekiguchi, 「Tetrahedrane to cyclobutadiene: A new extended σ - π conjugated system」 The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)、2010年12月16日、Honolulu, Hawaii, USA.

- (3) 落合達海・中本真晃・関口章, 「硫黄置換テトラヘドラン: テトラヘドランニルスルフィド及びスルホンの合成、構造、及び反応性」第37回有機典型元素化学討論会、2010年11月26日、室蘭市民会館。
- (4) 落合達海・中本真晃・関口章, 「硫黄置換テトラヘドラン: テトラヘドランニルスルフィド及びスルホンの合成、構造、及び反応性」第14回ケイ素化学協会シンポジウム、2010年11月19日、ニューウェルシティ湯河原。
- (5) 遠藤雅久・中本真晃・関口章, 「1, 2, 3, 4-テトラクロロ-1, 3-ジシラシクロブタンの合成とその還元反応」第14回ケイ素化学協会シンポジウム、2010年11月19日、ニューウェルシティ湯河原。
- (6) 稲垣 佑亮・中本 真晃・関口 章, 「トリス(トリメチルシリル)ペンタフルオロフェニルシクロブタジエンの合成と構造」第14回ケイ素化学協会シンポジウム、2010年11月19日、ニューウェルシティ湯河原。
- (7) Masaaki Nakamoto ・Yusuke Inagaki ・Tatsumi Ochiai ・Motoaki Nishina ・Akira Sekiguchi, 「Tetrahedrane and Cyclobutadiene: Isomerization, Structure and Sigma-Pi Conjugation」3rd Asian Silicon Symposium (ASiS III)、2010年10月19日、Hangzhou, China.
- (8) 稲垣 佑亮・中本 真晃・関口 章, 「パーフルオロアリールシクロブタジエン: テトラヘドランからシクロブタジエンへの光異性化」第57回有機金属化学討論会、2010年9月18日、中央大学多摩キャンパス。
- (9) 落合 達海・中本真晃・関口章, 「アリールチオ基を有するテトラヘドランの合成及び反応性」第21回基礎有機化学討論会、2010年9月10日、名古屋大学東山キャンパス。
- (10) 遠藤雅久・中本真晃・関口 章, 「テトラブromo-1, 3-ジシラシクロブタンの合成及び還元反応」日本化学会 第4回関東支部大会、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス。
- (11) 落合 達海・中本真晃・関口章, 「硫黄置換テトラヘドランの合成、構造、及び反応性」日本化学会 第4回関東支部大会、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス。
- (12) 稲垣 佑亮・中本 真晃・関口 章, 「テトラヘドランからシクロブタジエンへの光異性化反応」日本化学会 第4回関東支部大会、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス。
- (13) 落合 達海・中本真晃・関口章, 「ジフェニルテトラヘドランニルスルフィド: 初

めの硫黄置換テトラヘドランの合成」、第90回春期年会、2010年3月27日、大阪-近畿大学。

- (14) 稲垣佑亮・仁科 元彬・中本真晃・関口章, 「テトラヘドランの光異性化反応によるパーフルオロアリールシクロブタジエンの合成と構造解析」、第90回春期年会、2010年3月27日、大阪-近畿大学。
- (15) 中本真晃・田中正信・仁科元彬・稲垣佑亮・落合達海・関口 章, 「ケイ素置換基を有する様々なテトラヘドラン誘導体の合成と構造: σ - π 共役と原子価異性化」、第36回有機典型元素化学討論会、2009年12月10日、鳥取 とりぎん文化会館。
- (16) 中本真晃・田中正信・仁科元彬・稲垣佑亮・関口章, 「テトラヘドラン化学の新展開: 高歪み σ - π 共役分子の特性」、第13回ケイ素化学協会シンポジウム、2009年10月30日、佐賀 唐津ロイヤルホテル。

〔図書〕(計2件)

- (1) 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、東京化学同人(2011) 第2章 低配位典型元素化合物の化学(関口章、中本真晃) p17-36. 査読有
- (2) 有機ケイ素化学の応用展開-機能性物質のためのニューシーズ- Application and Progress of Organosilicon Chemistry-New Seeds for Functional Materials- 玉尾皓平監修、シーエムシー出版(2010) 第4章 ケイ素を含む共役電子系: ケイ素置換テトラヘドラン(関口章、中本真晃) p208-214. 査読有

〔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・大学院数理工学物質科学研究科・講師

研究者番号: 90334044