

専攻名 化学  
 学籍番号 201330106  
 学生氏名 小林 譲  
 学位名 博士 (理学)  
 指導教員 関口 章

博士論文題目 Studies on the Chemistry of Tetrahedranes and Cyclobutadienes Linked by  $\pi$ -systems: Synthesis, Structure and Properties  
 (  $\pi$  系置換テトラヘドランとシクロブタジエンに関する研究 : 合成、構造、性質 )

## 博士論文目次

General Introduction

- Chapter 1. Cross-Coupling Reaction of a Highly Strained Molecule:  
 Synthesis of  $\sigma$ - $\pi$  Conjugated Tetrahedranes
- Chapter 2. Diaryl-substituted Tetrahedrane Derivatives:  
 Molecule with an Extended  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  Conjugation
- Chapter 3. Phenylene Bridged Cyclobutadienes:  
 Synthesis, Characterization, and Reduction
- Chapter 4. Distinct Diradical Nature of para-Phenylene-linked Cyclobutadiene Derivative:  
 An Approach to Diradical Molecule by Antiaromatic Instability as a Potential Driving Force

## 序論

テトラヘドランとシクロブタジエンはいずれも分子式  $C_4H_4$  で表され、原子価異性体の関係にある。テトラヘドランとは 4 つの炭素原子が正四面体型に結合した「超高歪み炭素  $\sigma$  結合」で形作られる分子であり、その極めて特徴的な高歪み結合に由来する性質に興味を持たれ盛んに研究が行われてきた化合物である。またシクロブタジエンとは、炭素四員環骨格内に  $4\pi$  電子を有することから Hückel 則により反芳香族分子に分類される。「長方形一重項」、「正方形三重項」どちらのスピン多重度をとるのかを含めその分子構造、電子物性は古くから実験・理論両面より精力的に研究が行われている。母体のテトラヘドランは合成上の制約から未だ発生すら観測されていないが、母体のシクロブタジエンはかご状ホスト分子中で安定に存在することが確認されている。また、いずれの化合物も嵩高い置換基によって速度論的に安定化することで幾つか誘導体の報告例はあるものの、合成法の乏しさから電子状態や物性の研究は未だ限定的である。当研究室では、嵩高く電気陽性なトリメチルシリル基を置換基として用いることで、これらの化合物を安定に単離することに成功した。実際にテトラキス(トリメチルシリル)テトラヘドランは空気中で取り扱うことができるだけでなく、熱的に  $300\text{ }^\circ\text{C}$  まで安定である。またケイ素-リチウム交換反応を出発とした官能基変換から、テトラヘドラン上へ  $\pi$  系置換基やヘテロ官能基の導入に初めて成功し、その構造や電子状態について明らかとした。特に  $\pi$  電子系を骨格に導入したテトラヘドラン誘導体は、テトラヘドランの  $\sigma$  骨格と  $\pi$  系置換基間における相互作用( $\sigma$ - $\pi$  共役)の発現に加え、光や熱といった外部刺激により引き起こされる  $\sigma$  結合から  $\pi$  結合への分子変換反応など特有の性質を示す。一方で、シリル置換テトラヘドラン誘導体の合成法については未だリチオテトラヘドランと一般的な求電子試剤との反応のみに限定されている。

本研究では、テトラヘドラン誘導体の新規合成法としてクロスカップリング反応、段階的なケイ素-リチウム交換反応を検討することで、これまで合成が困難であった  $\pi$  系を拡張した様々な誘導体の合成に成功し、その電子物性について明らかとした。さらに合成したテトラヘドラン誘導体を鍵前駆体とす

ることによってπ系置換シクロブタジエン誘導体合成へと展開し、その構造、電子物性、反応性についても明らかとした。

## 第一章 クロスカップリング反応を用いたπ系置換テトラヘドランの合成

パラジウム触媒存在下、テトラヘドリルリチウム**1**とヨードベンゼンを反応させることでフェニルテトラヘドラン**2**を高収率で合成することに成功した(収率 93%, Table 1, entry 1)。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の合成に成功した(Table 1, entry 2-6)。新規誘導体**5**、**7**についてはX線結晶構造解析によりその分子構造を決定した。それぞれのテトラヘドラン骨格はフェニル基との結合軸方向に短縮した三角錐構造を有していた。このような構造変化は既報のアリール置換誘導体と同様の傾向であり、ケイ素に比べ電気陰性なアリール基の導入に起因した骨格結合のs性が増大のためと考えられる。

化合物**5**、**6**のヘキサン中での紫外可視吸収スペクトルはそれぞれ285 nm, 262 nmに吸収極大を示し、*para*体**5**のほうが*meta*体**6**と比較して長波長側に吸収が観測された。これは位置異性体間で軌道相互作用が顕著に異なるためであると考えられる(Figure 1)。

Table 1. Reaction of Aryl Halides with Tetrahedranyllithium.

Entry	Ar-X	Product <sup>a</sup>	Time	Temp / °C	Yield (%) <sup>b</sup>
1		THD-C6H5 <b>2</b>	0.5 h	r.t.	93 (65)
2		THD-C6H4-Br <b>3</b>	0.5 h	r.t.	84 (66)
3		THD-C6H4-OMe <b>4</b>	0.5 h	r.t.	89 (69)
4		THD-C6H4-THD <b>5</b>	0.5 h	r.t.	(58)
5		THD-C6H3(I)-THD <b>6</b>	0.5 h	r.t.	(65)
6		THD-C6H2(I)2-THD <b>7</b>	1 h	100	(50)

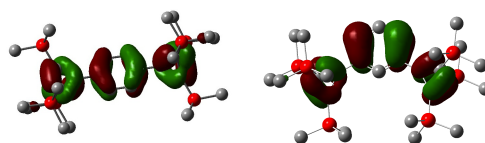
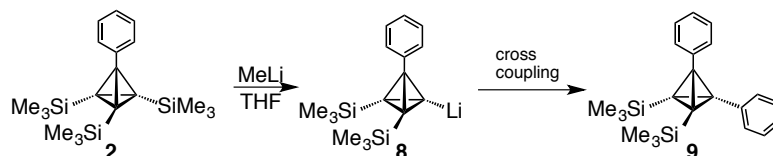


Figure 1. HOMOs of (left) **5** and (right) **6** calculated at the B3LYP/6-31G(d) level.

## 第二章 ジアリール置換テトラヘドラン誘導体の合成、構造及び性質

第一章で、アリール置換テトラヘドランの高効率合成法について報告した。続いて、合成したアリール置換誘導体を前駆体とした段階的な官能基変換からテトラヘドラン骨格上の置換基のさらなる官能基変換を検討した。

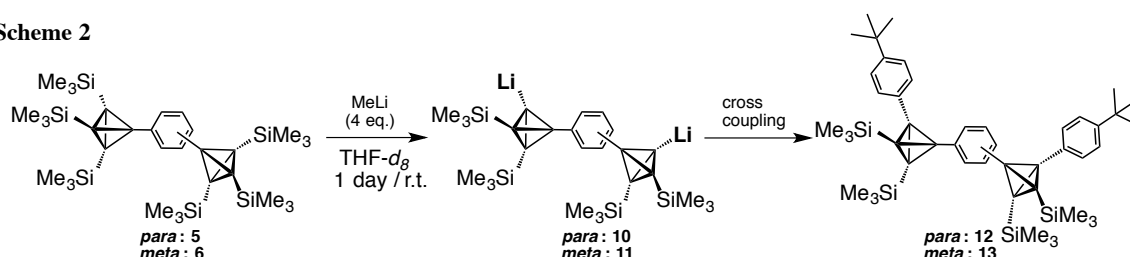
Scheme 1



THF中、フェニルテトラヘドラン**3**と小過剰量のメチルリチウムを反応させると、ケイ素-リチウム交換反応が定量的に進行し、新たな有機リチウム化合物**8**が得られた。**8**は異なる3つの置換基を有する初めてのテトラヘドラン誘導体である(Scheme 1)。<sup>13</sup>C NMRにおいて高歪み骨格炭素に帰属されるシグナルは-15.6 (C-SiMe<sub>3</sub>), -10.1 (C-Li), 7.2 ppm (C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)に観測された。**8**の構造はX線結晶構造解析により決定した。同様にして2つのテトラヘドランユニットを有する*para*体**5**及び*meta*体**6**においてリチオ化反応を検討したところ、それぞれのテトラヘドリルユニットのシリル基がリチオ化されたジリチオ体**10**、**11**の

合成に成功した(Scheme 2)。NMRによって反応を追

Scheme 2



跡したところモノリチオ体が観測されたことから段階的なりチオ化反応であることが確認できた。

次に、新規リチオ体を用いたクロスカップリング反応を検討した。パラジウム触媒存在下、リチオ体とヨウ化アリールを反応させることで、骨格に2つの $\pi$ 系置換基を有する初めての誘導体 **9**、**12**、**13** の合成に成功した(Scheme 1, 2)。**9**、**12**、**13** はシリル基をアリール基へと置き換えたことで対応する前駆体と比べ安定性が大きく減少し、特に **12** はアルゴン雰囲気下、室温にて徐々に分解する。化合物 **13** については X 線結晶構造解析よりその分子構造を決定した。**9** のヘキサン中での UV スペクトルは 275 nm に吸収極大を示し **2** (261 nm)と比較して長波長側に観測された。これはテトラヘドラン骨格の $\sigma$ 軌道を介して2つのベンゼン環の共役系が広がり長波超シフトしたと考えられ、 $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ 型の共役の存在を示唆している。

### 第三章 フェニレン架橋シクロブタジエン誘導体の合成、構造、反応性

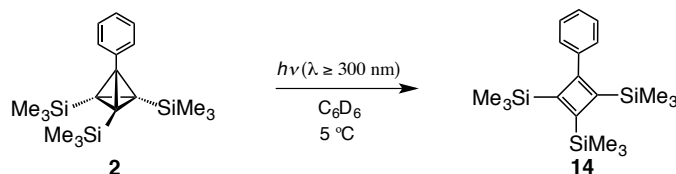
$\pi$ 電子系を骨格へ導入したテトラヘドラン誘導体は長波長領域の光を吸収可能であり、光異性化反応により対応するシクロブタジエンへと変換が可能であると予想される。そこで、第一章において合成したアリール置換テトラヘドラン誘導体について光反応を検討した。重ベンゼン中、フェニルテトラヘドラン **2** へ 300 nm 以上の波長の光を照射すると溶液の色は速やかに無色から赤色へと変化し、対応するシクロブタジエン **14** が高収率で生成した(Scheme 3)。テトラヘドランの骨格の化学シフトは特徴的な高磁場領域[-14.9 (C-SiMe<sub>3</sub>), 5.0 ppm (C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]に観測されるのに対して、異性化後のシクロブタジエンの化学シフトは 158.0, 165.0, 170.6 ppm と低磁場領域に観測された。同様にテトラヘドラン **5**、**7** に光照射を行なうことで分子内に複数のシクロブタジエンユニットを有する誘導体 **15**、**16** を合成することに成功した(Scheme 4)。生成物の分子構造は各種 NMR、また *meta* 置換体 **15** については X 線結晶構造解析により明らかとした。

次に、シクロブタジエン **15**、**16** の反応性の検討を行った。シクロブタジエンの特徴的な反応性として還元反応が挙げられる。2電子還元体であるシクロブタジエンジアニオンジリチウムは環内に6 $\pi$ 電子を有することからヒュッケル則より芳香族化合物に分類される。これまでシクロブタジエンジアニオンジリチウムの芳香属性については当研究室により初めて実験的な証明が達成され、アルカリ金属による還元反応により種々の誘導体の合成、およびその電子状態について報告してきた。そこで多数のシクロブタジエンユニットを有する誘導体 **15**、**16** についてリチウムによる還元反応を行った。

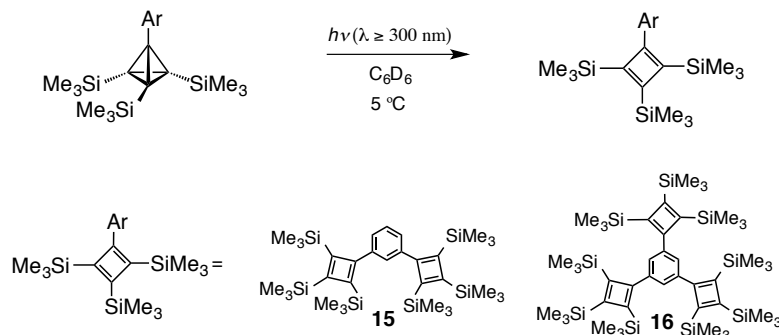
THF 中、シクロブタジエン **15**、**16** と過剰量の金属リチウムを反応させると反応溶液の色は速やかに赤色から赤茶色へと変化した。各種 NMR を測定したところそれぞれのシクロブタジエンユニットは等価なシグナルとして観測されたことから対応するテトラアニオン **17**、ヘキサアニオン **18** がクリーンに生成していることが示唆された。骨格炭素に帰属されるシグナルはそれぞれ 76ppm から 124ppm の範囲にブロードな3本のシグナルとして観測され前駆体と比べ大きく高磁場シフトしていた。<sup>7</sup>Li NMR の測定から対応するアニオン種に帰属されるシグナルは-4.82 ppm(**15**)、-4.71 ppm(**16**)と高磁場領域に観測された。これらの値は芳香族環電流により高磁場シフトしたシクロブタジエンジアニオンジリチウムに特徴的な値の範囲内であり、ジアニオン種の生成を支持している。

テトラアニオン種 **17** の構造は X 線結晶構造解析から明らかとした(Figure 2)。炭素四員環は平面構造

Scheme 3



Scheme 4



### Scheme 5

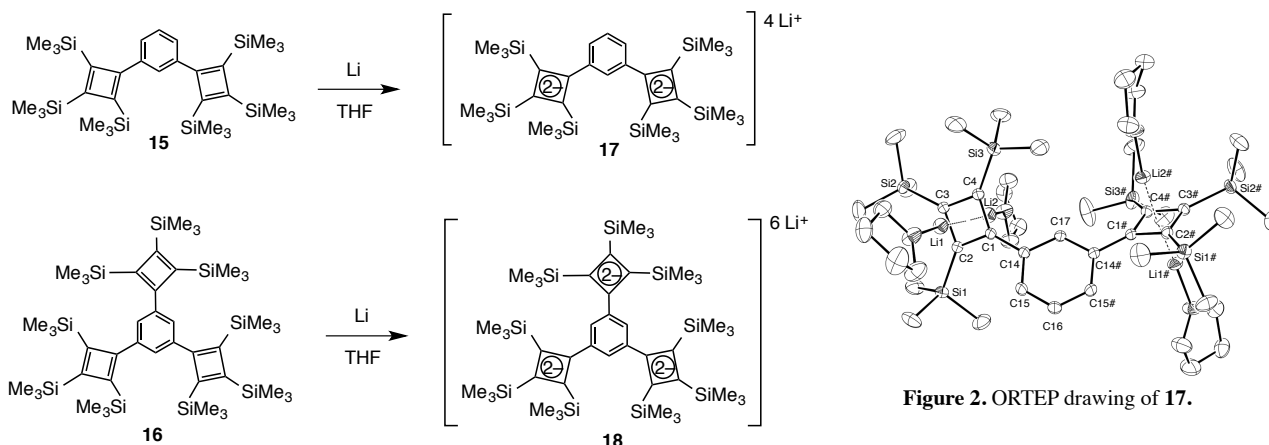
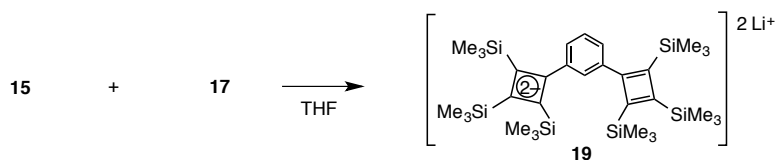


Figure 2. ORTEP drawing of 17.

を有しており結合長はそれぞれ C(1)-C(2): 1.464(2) Å、C(1)-C(4): 1.467(2) Å、C(2)-C(3): 1.504(2) Å、C(3)-C(4): 1.508(2) Å とわずかに結合交代した構造を示した。以上の結果は、シクロブタジエンジアニオン環における芳香属性の存在を示唆しており、<sup>7</sup>Li NMR における高磁場シフトと矛盾しない。

次に、テトラアニオン種 **17** の反応性の検討を行った。THF 中、**17** と 1 当量の *meta* 置換体 **15** を作用させると溶液の色は速やかに赤色から黄褐色へと変化した。重ベンゼン中、各種 NMR を測定したところ、一分子中に中性のシクロブタジエンおよびジアニオン構造を有する化合物 **19** の生成が確認された (Scheme 6)。中性のシクロブタジエンおよびジアニオン部位から *para* に位置する芳香族プロトンはそれぞれ 6.81, 7.20 ppm に 2 つの doublet として観測され、**19** の構造を支持している。シクロブタジエンの骨格炭素に帰属されるシグナルはそれぞれ 89.2, 94.2, 117.4, 156.7, 167.3, 170.4 ppm に観測され、対応する前駆体 **15** およびアニオン誘導体 **17** 比較して同程度の値であった。<sup>7</sup>Li NMR では -4.7 ppm に一本のシグナルが観測され、ジアニオンの生成を支持する結果が得られた。また化合物 **18** は極性溶媒中 (THF-d<sub>8</sub>) の NMR においても中性のシクロブタジエンおよびジアニオン部位がそれぞれ独立して観測され、2 つのユニット間での電子移動は NMR タイムスケールよりも遅いことが示唆される。

### Scheme 6



## 第四章 パラフェニレン架橋シクロブタジエン誘導体の合成とビラジカル特性

第三章では、アリール基に複数のテトラヘドラン部位を導入した誘導体を前駆体とした光反応から対応するシクロブタジエンへの高収率変換を報告した。第四章では、パラフェニレン基でシクロブタジエンを連結した誘導体の合成を検討した。

ヘキサン中、0 °C において *para* 置換シクロブタジエン **5** に対し 300 nm 以上の光を照射したところ溶液の色は速やかに無色から黒色へと変化した。<sup>1</sup>H NMR において反応を追跡したところ原料である **5** のシグナルの消失のみが確認され常磁性種の生成が示唆された (Scheme 7)。反応終了後、ヘキサンから再結晶を行うことでビラジカル化合物 **20-OS** を黒色結晶として得た。

### Scheme 7

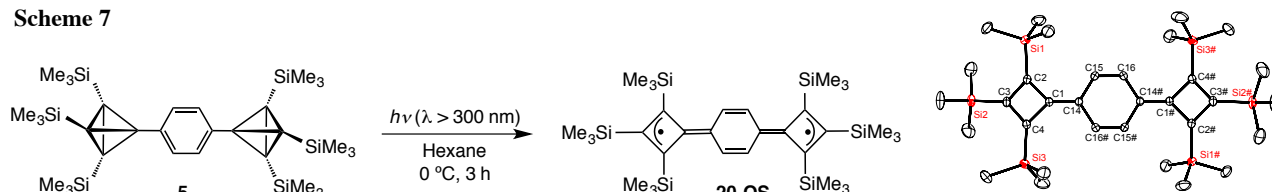
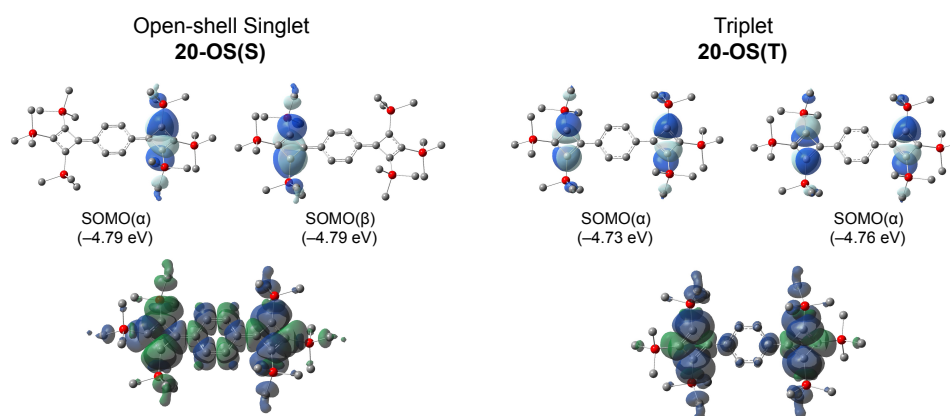


Figure 3. ORTEP drawing of 20-OS.

化合物 **20-OS** の構造は X 線結晶構造解析から明らかとした (Figure 3)。2つのシクロブタジエン部位は中心のベンゼン環に対し共平面に位置した構造を有していた。中心ベンゼン環、及びシクロブタジエン部位の結合長には顕著な結合交替が見られ、それぞれキノジメタン、アリルラジカル構造を有していた。

シクロヘキサン中での **20-OS** の ESR スペクトルでは  $g = 2.0029$  にシグナルが観測された。温度可変 ESR スペクトルでは温度低下に従いシグナル強度の減少が確認された。温度に対する信号強度変化のフィッティングから見積もった交換相互作用エネルギー ( $2J/K_B$ , i.e.,  $\Delta E_{S-T}$ ) は  $-9.0$  cal/mol と算出された。以上の結果から、ビラジカル **20-OS** は基底一重項状態を有していることが明らかとなった。

ビラジカル **20-OS** の電子状態を理解するために理論計算による考察を行った (Figure 4)。各基底状態 [閉核一重項 **20-CS**、開核一重項 **20-OS(S)**、三重項 **20-OS(T)**] に関して最適化構造を基に (U)B3LYP/6-311G+(2d,p) レベルにおいて見積もったエネルギーを比較すると開核一重項 **20-OS(S)** が最安定と見積もられ ESR の結果を支持していた。自然軌道計算より見積もった diradical character index ( $y_0$ ) は 0.994 と見積もられ顕著なビラジカル性を示唆していた。**20-OS** は disjoint 型の SOMO を有し、軌道係数は両末端のアリルラジカル上に局在化しており高いラジカル性を支持する結果である。スピン密度分布においても両末端のアリルラジカル上に高いスピン密度が確認された。



**Figure 4.** SOMOs and Spin density distribution of **20-OS(S)** and **20-OS(T)**.

3-メチルペンタン中、260 K にて測定したビラジカル **20-OS** の UV-Vis スペクトルでは、280, 352, 408, 436 nm、および 500-750 nm の領域にブロードな吸収が観測された一方で、温度を低下させるに従い 408, 436 nm に観測された吸収のシグナル強度の増加が確認された。TD-DFT 計算の結果から、室温において確認された吸収は閉核一重項種 **20-CS** と帰属され、低温における強度の強い吸収はビラジカル **20-OS** の  $\pi-\pi^*$  遷移と帰属された (**20-OS(S)**, 444 nm,  $f = 1.4969$  and **20-OS(T)**, 446 nm,  $f = 1.6513$ )。以上の結果は、溶液状態においてビラジカル **20-OS** と閉核一重項種 **20-CS** 間の平衡の存在を示唆している。

#### List of Publications

- 1) Y. Kobayashi, M. Nakamoto, Y. Inagaki, and A. Sekiguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*, 10740-10744.
- 2) Y. Kobayashi, M. Nakamoto, and A. Sekiguchi, *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 206-207.