

# 新分子創造で探る電子対の新しい姿

大阪大学大学院理学研究科

久保 孝史

物質中において電子は対を作る傾向がある。例えば原子価結合法によれば、二つの原子が電子対を共有することが結合の本質である。また、不対電子を持つラジカル種が容易に二量化したり酸素分子と反応したりするのは、対形成を好む性質の現れとみなすことができる。

共有結合中では二つの電子は強く相互作用しており、両電子は逆符号のスピンをもちながら同じ空間を運動している。その相互作用を弱めてやると電子対は徐々に不対電子の性質（つまり開殻性）を帯びるようになり、通常の化合物とは異なる挙動を示し始める。それではいったいどのようにすれば弱く相互作用した電子対を作り出すことができるのであろうか。そして、弱い電子対にはどのような特徴的な性質が現れるのであろうか。

## 1. 単結合の限界に近づく

単結合を伸ばしたり二重結合をねじったりすると $\sigma$ 結合や $\pi$ 結合が開裂し、最終的にはジラジカル状態になる（図1）。しかし、炭素-炭素 $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合の結合解離エネルギーはそれぞれ370 kJ/molと270 kJ/mol程度とかなり大きいことから、結合を伸ばしたりねじったりすることはそれほど簡単ではない。分子骨格に相当の工夫を施さないと、標準からかけ離れた構造を得るのは難しい。

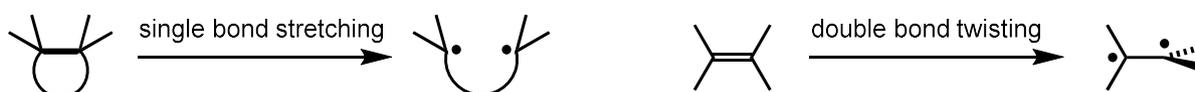


図1. 分子骨格の変形による $\sigma$ 結合や $\pi$ 結合の開裂

長い炭素-炭素単結合に注目すると、有機化学者はこれまでに単結合の伸長に随分と力を注いできた。有機化学者が熱意をもってそのことに取り組んできたのは、結合の限界を知るという純粋な興味他に、特殊な構造を持つ化合物をいかにして作るかという有機合成化学の挑戦でもあるからである。 $sp^3$ 混成状態にある炭素原子の間に形成される単結合の長さは、通常1.54 Å程度である。ところが、エタンのすべての水素原子をかさ高い置換基（図2のAr基）に変えた化合物**1**では、置換基同士の立体反発を軽減しようとして分子中央部の単結合が1.67 Åまで伸びる<sup>1</sup>。また2001年に戸田らは、化合物**2**の単結合が1.734 Åまで伸長することを報告している<sup>2</sup>。化合物**2**の単結合が伸びているのは、結合角が90度であることを強要される四員環の骨格ひずみが原因である。そして2018年に鈴木らは、ナフタレン骨格のペリ位炭素間距離を二重結合の導入で短くすることで単結合を伸ばすという戦略で、1.806 Åの単結合を持つ化合物**3**の単離に成功している<sup>3</sup>。過去の研究から結合長の結合解離エネルギーの間には直線的な関係があることが知られており、1.8 Åあたりで単結合は消失すると予想されていたが、実際には**3**は空気が飽和した溶液中、室温で100日以上分解しないほど安定で、結晶も橙色という“普通”の色であること

から、その長い単結合は十分な共有結合性を保っていることが明らかとなっている。さらに翌 2019 年には、化合物 **4** のカルボラン骨格中の炭素-炭素結合が 1.931 Å もの長さを持つことが見いだされている<sup>4</sup>。様々な解析を行った結果、著者の Müller らはカルボラン骨格中の長い単結合は共有結合であると結論付けている。

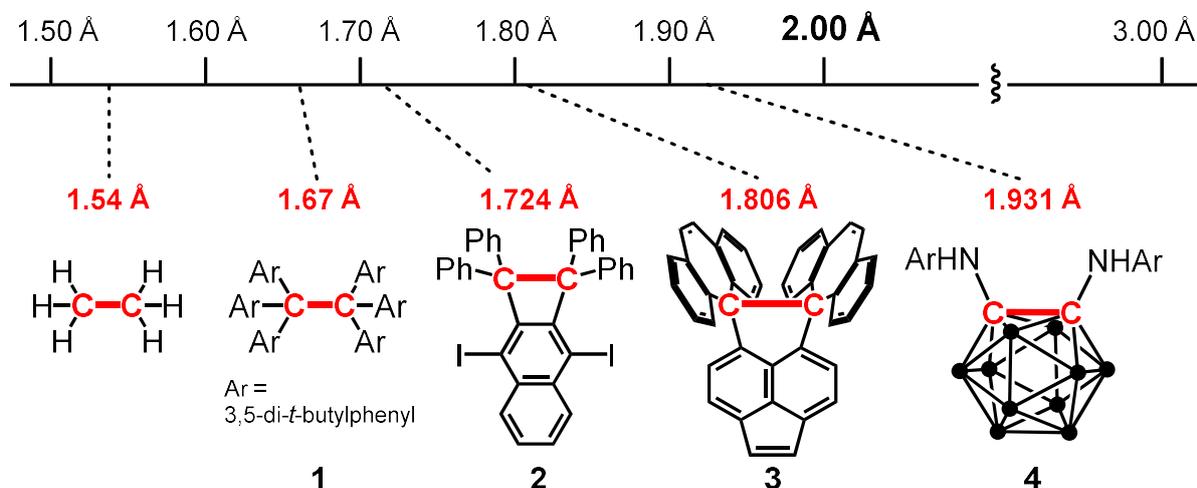


図 2. 炭素-炭素単結合の伸長の変遷

我々も炭素-炭素単結合の伸長に、偶然ではあるが、深く関わることになった。市販のフルオレノンから 4 段階でジアニオン種に導き、*p*-クロラニルで二電子酸化することでプロペラ構造をした基底三重項分子 **5** を元々は得る予定であった。ところが実際に得られた化合物は二つのフルオレニル環が向き合うような形になっており（化合物 **6**）、不対電子が主に存在する炭素（図 3 の赤色炭素）の間に結合性の相互作用が存在するような構造をしていた<sup>5</sup>。

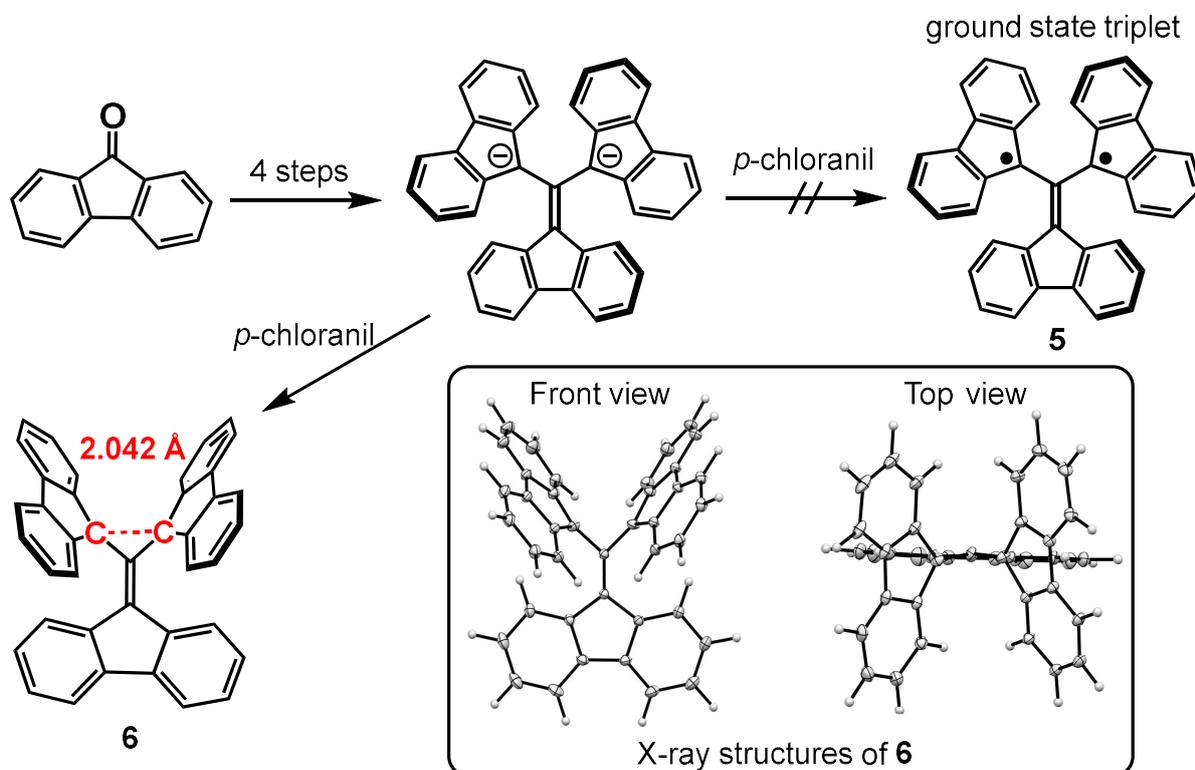


図 3. 化合物 **6** の合成と X 線結晶構造

単結晶 X 線構造解析を行ったところ、化合物 **6** はかなり長い炭素間距離 (2.042 Å) を示すことがわかった。仮に 2.042 Å の炭素原子対が共有結合であれば、異常に長い単結合が得られたことになる。そこで共有結合であるかどうかを判断するために、様々な手法 (単結晶 X 線構造解析に基づく差電子密度、紫外可視吸収、<sup>13</sup>C NMR 化学シフト、Wiberg Bond Index、一重項-三重項のエネルギー差、ジラジカル性) で解析したところ、これらの解析法はすべて二つの炭素原子間に十分な共有結合性相互作用が存在することを支持していた。一方で、電子密度を詳細に解析する Atom-in-Molecules 法によると、二つの炭素原子間に結合は存在しないという結論が得られた。解析手法によって結合と非結合が変わる、まさにグレーゾーンにあるような状態である。単結合の限界に近いとみることができるが、どのような状態であるのかははっきりさせるには、共有結合とは何かという定義に加え、何をもってそれを視るかという難しい課題に取り組む必要があろう。

## 2. 弱い電子対 (=ジラジカル的な結合) が示す反応の両面性

弱く相互作用した電子対は一重項ジラジカル的な性質を有する。そして、その一重項ジラジカル電子構造は、閉殻構造と開殻構造の共鳴混成体として記述できる。つまり、仮に  $\pi$  結合を弱くしてジラジカルにした場合には、通常の  $\pi$  共役系としての反応性とジラジカルとしての反応性を併せ持つことが期待できる。

実際に閉殻と開殻の双方の反応性がみられる実験結果が、*o*-キノジメタンを用いて得られている。Michl らは、暗所下 -150°C の溶液中で *o*-キノジメタンが速やかに自己二量化し、 $[4\pi+2\pi]$  環化付加生成物とともに  $[4\pi+4\pi]$  環化付加生成物が得られることを報告している<sup>6</sup>。しかしあまりにも反応性が高いことから、反応機構についてより詳細なことを調べるのが困難であった。

我々は *o*-キノジメタンの性質を残しつつも、熱力学的に安定化させることで取り扱いを容易にした分子 **7** を設計した (図 4)<sup>7</sup>。化合物 **7** は分子中央部に *o*-キノジメタン骨格が組み込まれており、分子両端にはフェナレニル骨格が配置されている。*o*-キノジメタンは閉殻と開殻の共鳴混成体として基底状態の電子構造が記述できるが、**7** の場合は *o*-キノジメタンのエキソメチレン炭素上に発生する不対電子がフェナレニル骨格上に非局在化できる設計となっている。不対電子を広く非局在化させることで、熱力学的な安定性を確保することを狙った。量子化学計算の結果、不対電子は分子全体に広がっているものの、最も高いスピン密度が *o*-キノジメタンのエキソメチレン炭素 (スピン密度分布図の矢印の炭素) 上に存在することが明らかとなり、**7** は熱力学的に安定化された *o*-キノジメタンとみなせることがわかった。

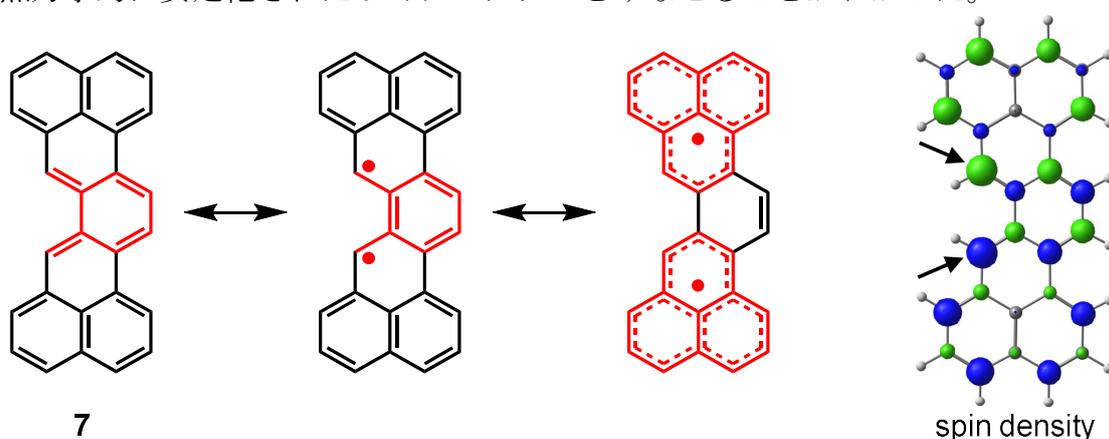


図 4. 化合物 **7** の共鳴構造とスピン密度分布図。

置換基を導入した7の前駆体であるジヒドロ体8を10段階で合成した。そして8をDDQで脱水素し9の発生を試みたところ、実際に得られたのは9が二量化した化合物10であった(図5)。興味深いことに、脱気下で10の溶液を85°Cに加熱したところ、溶液の色が淡黄色から緑色に変化し、しかも室温に再冷却すると速やかに淡黄色に戻るということが分かった。おそらくは10と9の平衡反応を見ていると考え、その反応性を過渡吸収測定で調査したところ、9は暗所下室温溶液中でわずか0.8秒という速さで二量化することが明らかとなった。[4π+4π]環化付加反応が光ではなく室温程度の熱エネルギーで速やかに進行するのは、9のジラジカル的な性質を強く表している。一方、10を暗所下室温溶液中でフマロニトリルと混合すると、平衡によってわずかに発生する9がフマロニトリルと反応し、立体選択的な[4π+2π]環化付加生成物を与えることも明らかとなった。これは9が通常のπ共役系としても振る舞うことを示している。量子化学計算で両反応の機構を調べたところ、[4π+4π]の反応は段階的なラジカル反応として進行し、[4π+2π]の反応は協奏的な機構で進行することが分かった。すなわち9の反応性を通じて、弱い電子対を有する化合物は一重項ジラジカルとして振る舞い、閉殻と開殻の両面性を有していることを明らかにすることができた(図6)。

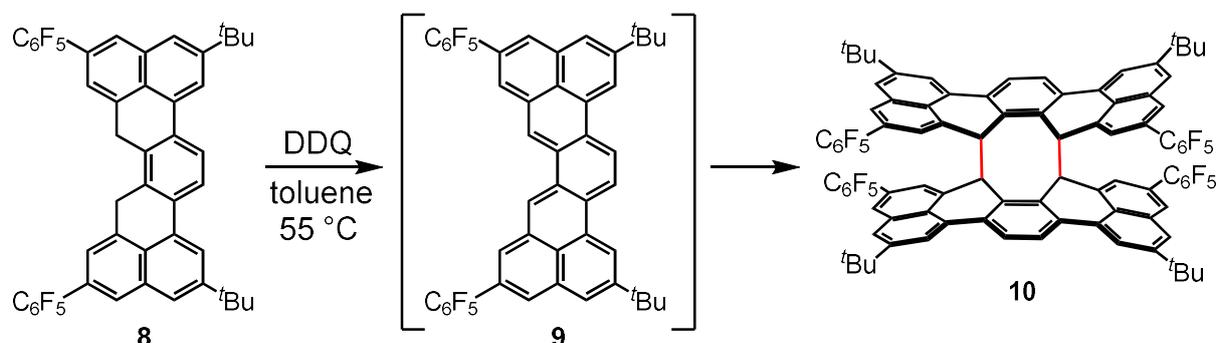


図5. ジラジカル的な化合物9の発生とその二量体10

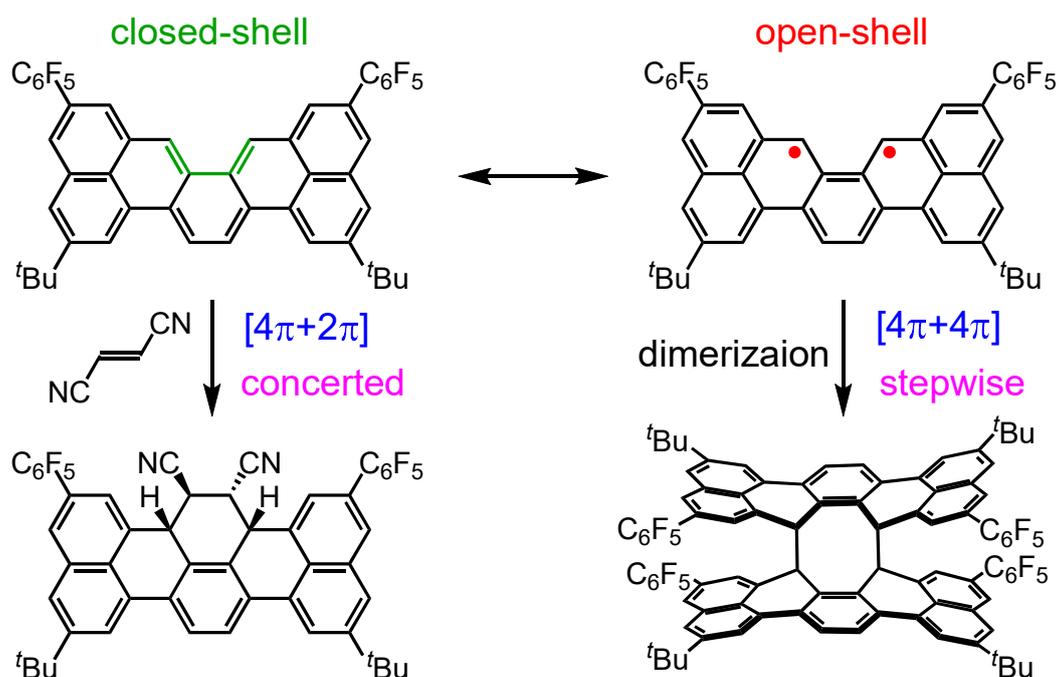


図6. 一重項ジラジカルが示す反応の両面性

### 3. 三つの電子が示す対形成の様式

2つの電子が対を形成しているところにもう1つ電子を近づけた場合、3つの電子の対形成のしかたは必ずしも一義的に決まるわけではない。特に3つの電子が正三角形に配置されているときは、すべての電子が対を形成するスピンの配置を描くことができない。図7に示すように2つの電子を対形成させると、残る1つの電子スピンの向き（上か下か）を決めることができない。このような状態をスピンプラストラーションと呼ぶ。本質的にスピンプラストラーションを抱える分子が、どのような形でプラストラーションを解消するのか、興味を持たれる。

我々は、3個のフェナレニルラジカルをプロペラ状に配置した化合物 **11** を分子設計し、実際に合成した。**11** の中で3つの不対電子は空間を通じて相互作用（スルースペース相互作用）しており、3つの電子がほぼ正三角形に配置されていることから、スピンプラストラーションを調べるのに **11** は格好のモデル化合物である。

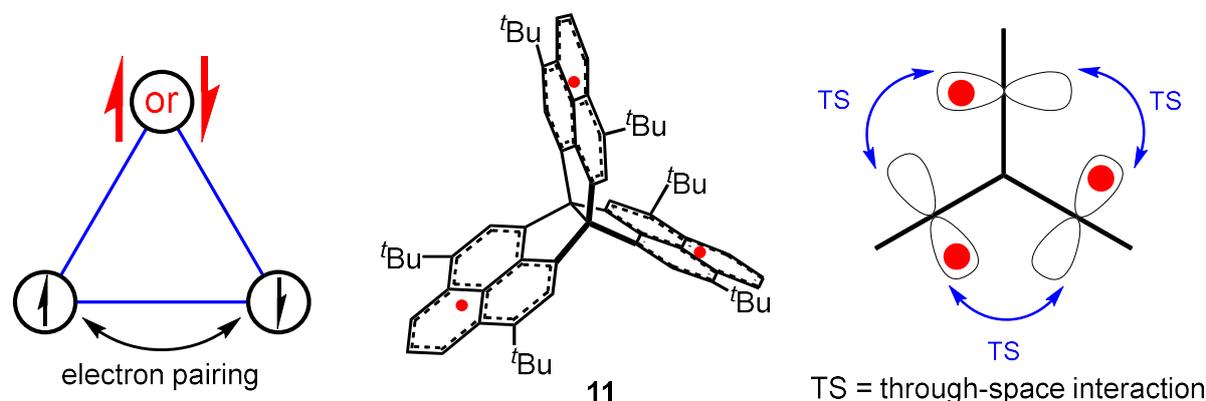


図7. スピンプラストラーションとそのモデル化合物 **11**

既知物である trinaphtho[3.3.3]propellane<sup>8</sup> を出発物質として8段階で **11** を合成した。**11** は青緑色の結晶として得られ、単結晶 X 線構造解析の結果、2つのフェナレニル環のなす角は 119.23°、119.39°、121.38°であることがわかった<sup>9</sup>。つまり **11** は結晶中で  $D_{3h}$  構造 (=電子の配置が正三角形) ではなく、鈍角  $C_{2v}$  構造 (=電子の配置が鈍角二等辺三角形) をしていることがわかった。Jahn-Teller 効果によって分子の対称性が  $D_{3h}$  から  $C_{2v}$  へと低下することで、スピンプラストラーションを解消しているとみなすことができる (図8)。鈍角  $C_{2v}$  構造中では、3つの電子はアリルラジカルの  $\pi$  電子のような対形成の様式になっている。

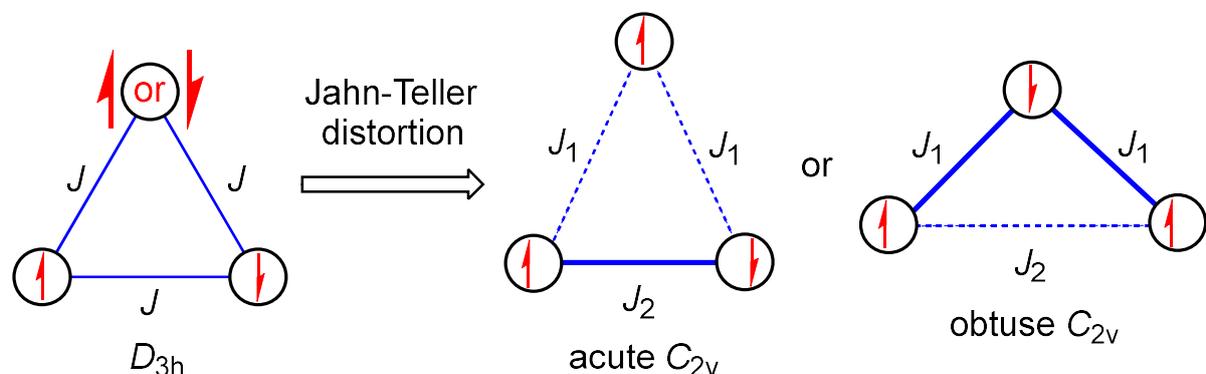


図8. Jahn-Teller 効果による対称性の低下

一方、溶液中で **11** の電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行ったところ、別途合成したフェナレニル 1 枚体 **12** の ESR スペクトルと全く同じスペクトルが得られた (図 9)。つまり、**11** では 1 つの不対電子が 1 枚のフェナレニル環上に局在していることが分かった。この結果は、**11** は溶液中では鋭角  $C_{2v}$  構造をとっており、3 つの電子のうち 2 つが電子対を形成し、残りの 1 つの電子が 1 つのフェナレニル環上に存在していることを示している。

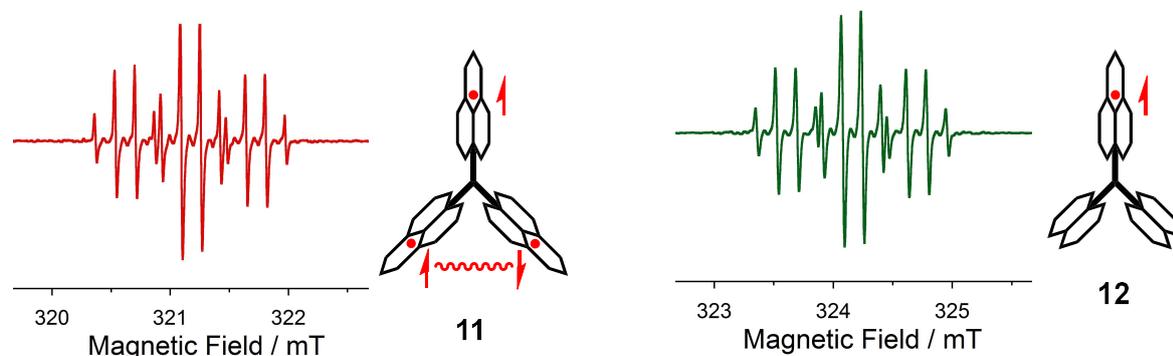


図 9. フェナレニル 3 枚体 **11** の ESR スペクトル (左) と 1 枚体 **12** の ESR スペクトル (右)。両者が全く同じスペクトルパターンを示しているのがわかる。

以上の結果から、3 スピン系モデル化合物 **11** は、Jahn-Teller 変形によってスピンフラストレーションを解消するものの、その骨格変形の仕方、つまりは電子の対形成の様式は、分子の置かれる環境によって異なることがわかった。

#### 参考文献

1. Kahr, B.; Engen, D. V.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8305.
2. Tanaka, K.; Takamoto, N.; Tezuka, Y.; Kato, M.; Toda, F. *Tetrahedron* **2011**, *57*, 3761.
3. Ishigaki, Y.; Shimajiri, T.; Takeda, T.; Katoono, R.; Suzuki, T. *Chem* **2018**, *4*, 795.
4. Li, J.; Pang, R.; Li, Z.; Lai, G.; Xiao, X.-Q.; Müller, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1397.
5. Kubo, T.; Suga, Y.; Hashizume, D.; Suzuki, H.; Miyamaoto, T.; Okamoto, H.; Kishi, R.; Nakano, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14360.
6. (a) Flynn, C. R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5802. (b) Flynn, C. R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3280.
7. Sahara, K.; Abe, M.; Zipse, H.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5408.
8. Kubo, T.; Miyazaki, S.; Kodama, T.; Aoba, M.; Hirao, Y.; Kurata, H. *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 3801.
9. Kodama, T.; Aoba, M.; Hirao, Y.; Rivero, S. M.; Casado, J.; Kubo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200688.