

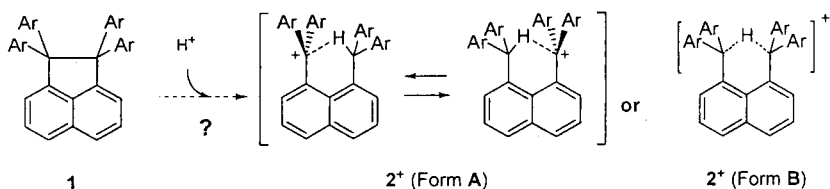
学 位 論 文 題 名

Unusual Covalent Bonding at *Peri*-position of Naphthalene Derivatives: Ultralong Carbon-Carbon Bond and Isolable C-H Bridged Carbocation

(ナフタレン誘導体のペリ位における特異な共有結合性：極度に伸長した炭素-炭素結合と単離可能なC-H架橋カルボカチオン)

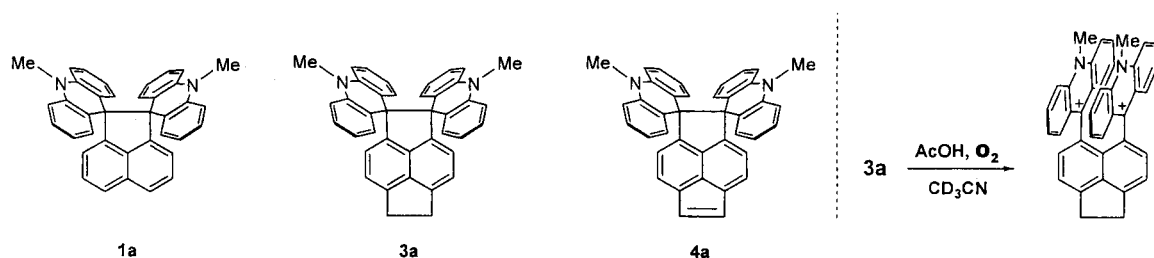
学位論文内容の要旨

ヘキサフェニルエタン型化合物はアリール基間の立体反発により”エタン結合”が標準値(1.54 Å)と比べて伸長することが知られている。このような長い結合はジラジカル性やプロトンの挿入など、結合解離エネルギーが小さい”弱い”結合としての特異な物性や反応性を示すことが期待される。これまでに 1.7 Å を超える非常に長い炭素-炭素結合を有する化合物がいくつか報告されてきたが、結合伸長に由来する特異な反応の探索は十分に行われてきたとはいえない。本研究では、1,1,2,2-テトラアリールアセナフテン **1** を基本骨格として持つ新規なヘキサフェニルエタン誘導体が、極度に伸長した炭素-炭素結合を有することを明らかにし、結合伸長の由来の解明を行った。また、結合がわずかなエネルギーによって大きく結合長を変える、結合の”ソフト性”を見出し、長い結合へのジラジカル性の寄与について詳細に検討した。この誘導体の伸長した C-C 結合に対してプロトンが挿入したとみなせるカチオン種 **2⁺** は、ナフタレンのペリ位に非常に近接した C-H…C⁺ 部位を有することから三中心二電子結合を形成することが期待される。ヘテロ元素化合物の場合とは対照的に純有機的な[C-H-C]⁺型三中心二電子結合の研究例は非常に限られており、McMurry や Sorensen らによって超強酸中でその発生が報告されているが、いまだに単離はされていない。そこで、単離可能な[C-H-C]⁺型架橋カチオンの発生・単離と構造解析を目指し、一連の誘導体 **2⁺** の単離と固相及び溶液中での構造解析を行った。本論文は以下の二章より構成されている。

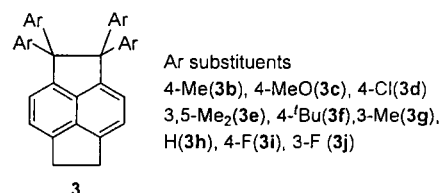


第 1 章では新規にデザインした 1,1,2,2-テトラアリールピラセン誘導体を合成し、これらが普遍的に 1.7 Å を超える長い炭素-炭素結合を有することを明らかにした。はじめにジアリールメチレン部位となるスピロ(10-メチルアクリダン)が二つアセナフテン骨格に組み込まれた **1a** から研究を開始し、このものが 1.696(3) Å という非常に長い結合を有することを低温 X 線構造解析によって明らかにした。更に、もう一方のペリ位を五員環によって縮環したピラセン骨格 **3a** にすることで更なる結合の伸長が認められた[1.707(2)~1.771(3)

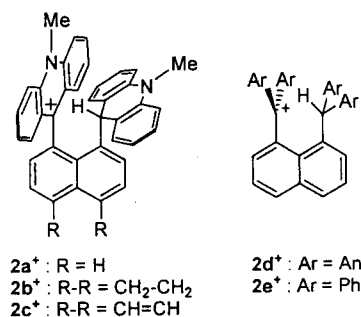
Å]。ここで認められた 1.771(3) Å の結合長は、これまでに報告されている信頼性のある X 線構造解析で決定された結合長の中で最長の値である。先の **1a** と **3a** の大きな違いは、**1a** のアセナフテン骨格では、ねじれることでスピロアクリダン間の立体反発を避けることが出来るのに対し、ピラセン **3a** では、もう一方のペリ位に五員環が縮環していることによってねじれ配座が取りにくくなっていることである。更に **3a** では同一結晶中に配座の異なる分子が共存し、それらの間で大きく結合長が異なるという珍しい現象が観測された。X 線構造解析によると二つのアクリダン部位が重なった分子は結合が伸長し[1.771(3), 1.758(3) Å]、ねじれた配座の分子は結合が短い[1.712(2), 1.707(2) Å]ことが確かめられた。これはアリール基間での立体反発を **3a** では結合の伸長、もしくはねじれ配座をとることのいずれかで解消していることを示している。DFT 計算[B3LYP/6-31G*]によると、重なり形、ねじれ形の両配座間の相対エネルギー差は 1kcal/mol 以下であり、両配座がともにエネルギー極小構造であることから、結晶中では格子エネルギー程度の小さな摂動によって両配座が共存したと考えられる。ジヒドロピラシレン骨格を有する **4a** についても、結晶中での両配座の共存、重なり形においてより長い結合長となるという特徴が確認された。**1a** の電解酸化を UV-Vis スペクトルで追跡すると、長い結合の切断を伴い、対応するジアクリジニウムへ変換されていく様子が観測され、エレクトロクロミズム系となることが確かめられた。またこれら誘導体は、パラトルエンスルホン酸やトリフルオロ酢酸のような Brønsted 酸を作用させると長い結合が切断されジカチオンへと変換された。**3a** においては酢酸程度の弱酸でも解裂が起こることから、長い炭素-炭素単結合への直接的なプロトン付加の可能性が考えられたが、NMR 追跡によってこの反応は長い結合へのプロトンの挿入を経ずに、酸によって促進される酸素分子による酸化反応であることが確かめられた。

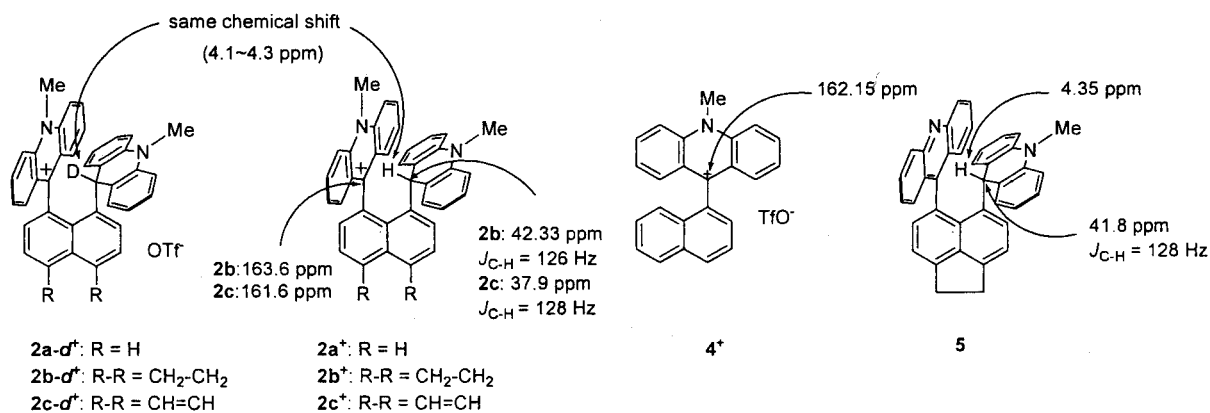


次に長い結合に対するジラジカル性の有無を明らかにすることを目的とし、アリール基上にラジカル安定化能の異なる種々の置換基を導入した 1,1,2,2-テトラアリールピラセン誘導体 **3b-3j** を合成した。**3** に対しジラジカルの寄与がもしあれば、より大きな原子間距離を持つジラジカル化学種が共存する結果として、見かけ上結合が伸長した X 線構造が得られることになる。即ち、ラジカルを安定化する置換基を組み込んだものがより長い結合を持つという測定結果が得られるはずである。しかし、低温条件での X 線構造解析の結果、すべての誘導体で 1.7 Å を超える非常に長い炭素-炭素単結合を有しているものの、その結合長の置換基効果は上記の予想とは全く一致しなかった。また、フェニル体 **3h** においてラジカル捕捉材である Bu₃SnH や Et₃SiH を作用させても全く反応せず、ジラジカル性は無視できるほど低いことが確かめられた。



第2章では、初めての単離可能な[C-H-C]⁺カチオンを目指し、分子内トリアリールメタン—トリアリールメチリウム錯体の **2a⁺** 単離を行った。**1a**, **3a** の長い結合への直接のプロトン化による合成は不可能であったことから、最終段階であらかじめ左右を非対称化した前駆体からカチオンを発生させる段階的な合成を行い、目的のカチオンを単離することに成功した。このことによって、*pK_R*⁺の大きなトリアリールメチリウム部位を組み込むことで架橋型カチオンを安定化し、単離可能にするという分子設計の有効性が確認された。これらの固相及び溶液中での構造についてはX線構造解析、温度可変 NMR によって詳細に解析を行った。X線構造解析によれば、一方のトリアリール炭素部位の結合角の和が 360°と sp² 混成の平面構造を有する一方で、他方は C-C-C 結合角の和が 340°程度と sp³ 混成の標準値に近い値をとった。また、C-H⋯C⁺部位の架橋水素と両端の炭素との原子間距離はトリアリールメタン側が通常の C-H 結合の値 [**2a⁺**: 0.97(6) Å, **2b⁺**: 1.03(3) Å, **2c⁺**: 0.99(4) Å, **2d⁺**_{mol-1}: 0.91(5) Å, **2d⁺**_{mol-2}: 1.22(7) Å, **2e⁺**: 0.95(2) Å] を示す一方で、トリアリールメチリウム側はそれよりもはるかに大きな値 [**2a⁺**: 2.12(5) Å, **2b⁺**: 2.13(3) Å, **2c⁺**: 2.19(3) Å, **2d⁺**_{mol-1}: 2.39(4) Å, **2d⁺**_{mol-2}: 2.15(3) Å, **2e⁺**: 2.35(2) Å] を有していた。これらの結果より固体状態では Form A のように水素原子は片側に局在化していることが確かめられた。また、溶液中室温で測定した NMR スペクトルは三中心結合を有すると考えて矛盾のない C_{2v} 対称であった。しかし、低温では C_s 対称のスペクトルを与え、ピークの分裂が観測された。このような温度によるスペクトルの変化はこれらのカチオンが非局在化構造 Form B ではなく局在化構造 Form A をとりながら分子内でヒドリドシフトしていることを示している。acetone-*d*₆ 中でのシフトの活性化障壁は、**2a⁺** (< 8 kcal/mol) < **2b⁺** (10.1 kcal/mol) < **2c⁺** (10.9 kcal/mol) の順に大きくなり、これは結晶構造解析で求めた炭素⋯炭素原子間距離 [**2a⁺**: 2.951(9) Å, **2b⁺**: 3.004(4) Å, **2c⁺**: 3.031(4) Å] と正の相関がある。一方で、フェニル体 **2d⁺**、アニシル体 **2e⁺** の比較からは、トリアリールメチリウム部位の *pK_R*⁺ と活性化障壁の相関は認められなかった (**2d⁺**: 9.8 kcal/mol, **2e⁺**: 9.6 kcal/mol in CD₂Cl₂)。完全に非局在化した[C-H-C]⁺型カチオンの構築には C-H⋯C⁺部位をより近接位に強制させる分子設計が必要であることが示唆された。また、**2b,c⁺** における低温での ¹³C NMR スペクトルではアクリダン、アクリジニウムの C9 位の化学シフトはそれぞれアリールアクリジニウム、アリールアクリダン部位を持つ **4⁺**, **5** のものとほぼ等しく、アクリダンの C-H 結合定数も前駆体 **5** の場合とほぼ同一であった。また架橋水素を重水素化した **2a-c-d⁺** を合成しこれらの ²H NMR 測定を行い、ヒドリドシフト反応の活性化障壁の差が重水素体と軽水素体との間で非常に小さいことを確かめ (~ 1kcal/mol)、このヒドリドシフトにおいてはトンネル効果がないことを明らかにした。また、重水素体と軽水素体でのそれぞれの架橋プロトンの化学シフトに有意な差が認められなかったことは [Δδ(¹H, ²H) = -0.01 ~ -0.02 ppm]、このカチオンでは非局在化した三中心結合がエネルギー極小構造にならないことを示唆し、二つの炭素のどちらか一方に水素が局在化しているダブルミニマムの構造であることを示している。以上の結果はすべて、固体構造と同様、溶液状態においても局在化構造 (Form A) を有していることを示すものである。





2a⁺c⁺の UV-Vis スペクトルでは、700nm を超える長波長領域まで吸収が存在する。同じ発色団のアクリジニウムのみ置換したナフタレン 4⁺では 500nm 程度までしか吸収を持たないこと、また 2a⁺c⁺の酸化還元電位から求めた HOMO-LUMO ギャップ(1.4 eV)が UV-Vis スペクトルの吸収端から求めた値(1.6 eV)と良い一致を示していることから、これらの架橋カチオンでは分子内電荷移動相互作用があることが確かめられた。更に、フェニル体及びアニシル体 2d,e⁺においても UV-Vis スペクトルにおいてトリアリールメチリウムそのものの発色とは異なる新たな吸収帯が観測された。この吸収帯は溶媒をアセトニトリルからより低極性のジクロロメタンに変えると長波長シフトすることから、2a⁺c⁺と同様分子内電荷移動相互作用に由来することが確かめられた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	鈴木孝紀
副査	教授	澤村正也
副査	教授	稲辺保
副査	教授	加藤昌子
副査	准教授	藤原憲秀

学位論文題名

Unusual Covalent Bonding at *Peri*-position of Naphthalene Derivatives: Ultralong Carbon-Carbon Bond and Isolable C-H Bridged Carbocation

(ナフタレン誘導体のペリ位における特異な共有結合性：極度に伸長した炭素-炭素結合と単離可能なC-H架橋カルボカチオン)

学位申請論文で申請者は、有機化学の最も基本的な特性である炭素-炭素間の共有結合の新たな側面を引き出しました。これまで合成された約2000万種類の有機化合物で、炭素-炭素単結合の長さは154 pmでありほとんど変化することはありません。一方、立体的な反発など特殊な状況を分子に付与することで、結合が伸びることは知られていますが、容易に結合切断が起こる不安定な物質になってしまうため十分な研究は行われてきませんでした。申請者は、結合切断が起こった場合にも、それに続く化学変換反応が起こりにくいように工夫しながら分子設計を行うことで、結合長が177 pmと世界で最も長い結合を持つ物質の発生、単離、詳細な構造解析に成功しました。このような究極の物質を提示することで、結合が長くなると結合エネルギーは直線的に減少するというこれまでの考えが正しくないことを実験的に示し、更には、非常に伸びた結合は容易にその長さを変化させられるという「共有結合のソフトな性質」を見出しています。また、2つの炭素原子間に水素原子が挿入された形の架橋型炭素陽イオン種は、3中心2電子結合を形成しえるモチーフとして、以前超強酸中での発生とNMRを用いた溶液中での挙動の研究がされていましたが、単離不可能な不安定種であったため、スペクトル測定、理論計算以外の研究は進んでおりませんでした。申請者はその化学種を安定化できる新たな分子設計を行い、単離可能な初めての誘導体を発生させ、これにより溶液状態での検討ばかりでなく、結晶構造解析を通じた詳細な構造解析に成功しています。それらはいずれも架橋水素が一方の炭素原子により近い、非対称型の構造でありましたが、化合物の系統的な検討から、非局在化した3中心2電子結合を得るための指針を導くことにも成功しています。以上は構造有機化学および物性有機化学

分野において非常に高く評価される成果であり、よって申請者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認めます。