



Title	Synthesis and Elucidation of Reactivities of Singlet Biradical Species 'Sigmarene' Having o-Quinodimethane Skeleton
Author(s)	佐原, 慶亮
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76382
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Synthesis and Elucidation of Reactivities of Singlet
Biradical Species 'Sigmarene' Having *o*-Quinodimethane
Skeleton

o-キノジメタン骨格を有する一重項ビラジカル種
シグマレンの合成と反応性の解明

Keisuke Sahara

2020

Department of Chemistry, Graduate School of Science,
Osaka University

目次

第1章 General introduction

1-1 安定ラジカル	1
1-2 フェナレニル	2
1-3 一重項ビラジカル性	3
1-4 <i>o</i> -キノジメタンと <i>p</i> -キノジメタン	4
1-5 <i>p</i> -キノジメタンと <i>p</i> -キノジメタン誘導体	5
1-6 <i>o</i> -キノジメタンと <i>o</i> -キノジメタン誘導体	7
1-7 本研究の主題	9
1-8 各章の内容	10
1-9 参考文献	11

第2章 シグマレン骨格の形成と *t*Bu₂-シグマレンの合成検討

2-1 Introduction	13
2-2 シグマレン骨格の形成	14
2-3 <i>t</i> Bu ₂ -シグマレンの合成検討	
1) 前駆体の <i>p</i> -chloranil を用いた酸化反応による <i>t</i> Bu ₂ -シグマレンの合成	15
2) <i>p</i> -chloranil 以外の酸化剤の検討	17
3) ジアニオンを経由する合成法	20
2-4 考察	23
2-5 結論	24
2-6 参考文献	25
2-7 Experimental section	25

第3章 *t*Bu₂-(C₆F₅)₂-シグマレンの合成・単離と安定性

3-1 Introduction	30
3-2 ビラジカル性とスピン密度分布	32
3-3 <i>t</i> Bu ₂ -(C ₆ F ₅) ₂ -シグマレンの合成	33
3-4 X線結晶構造解析	
1) 構造	34
2) 二量体のコンフォメーション	35

3-5 NMR	36
3-6 3-1-dimer の安定性	37
3-7 VT-NMR と VT-ESR	
1) VT-NMR	39
2) VT-ESR	40
3-8 考察	41
3-9 結論	42
3-10 参考文献	42
3-11 Experimental section	43

第4章 シグマレンの反応性

4-1 Introduction	45
4-2 シグマレンの二量化挙動	46
1) 温度可変 UV-vis 測定	46
2) 二量化平衡のエンタルピーとエントロピー	48
4-3 シグマレン二量化の反応速度	
1) LFP 測定	51
2) シグマレン二量化反応の活性化エンタルピーと活性化エントロピー	53
4-4 Diels-Alder reaction	55
4-5 考察	57
4-6 結論	57
4-7 参考文献	58

第5章 反応機構の解明

5-1 Introduction	59
5-2 計算手法	60
5-3 [4+4]反応の反応機構の解明	60
5-4 [4+2]反応の反応機構の解明	63
5-5 考察	64
5-6 結論	65
5-7 参考文献	65

最終章 総論	66
業績リスト	67
謝辞	68

—第1章—

General introduction

1-1 安定ラジカル

分子内にラジカル (不対電子) を有する化合物は生成後速やかに分解する不安定化学種であることが知られているが、近年大気下でも扱えるほど安定な化合物が単離され、広く研究が展開されてきた¹。大気下でも扱える化合物の最初の報告例として Gomberg が 1900 年に報告したトリフェニルメチルラジカル (1-1) がある²。Gomberg はブロモトリフェニルメタンを金属で還元するとラジカル種を経由して 2 量体との平衡にあり、溶液中では分解して過酸化物に変化することを報告した。

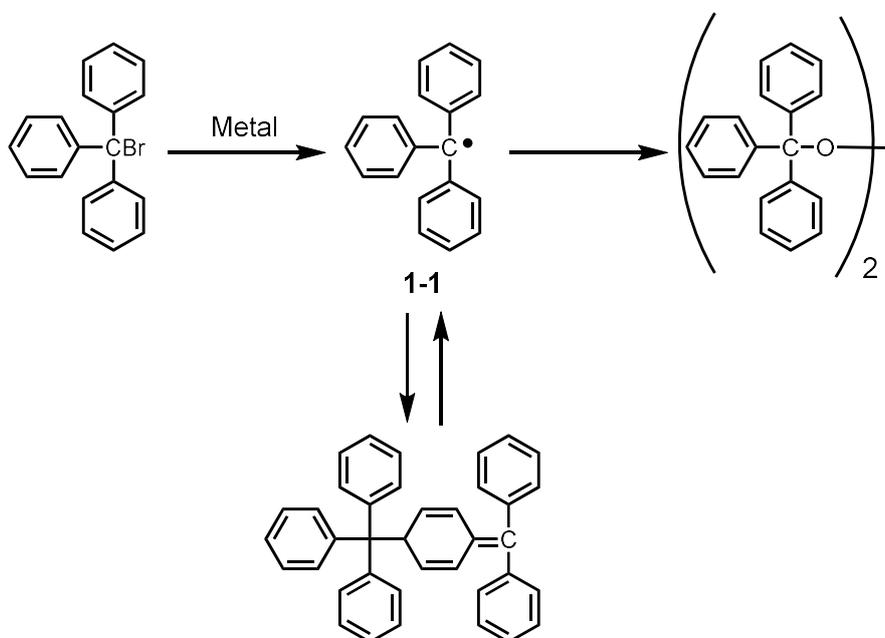


Figure. 1-1 Gomberg の長寿命ラジカル

一方で、ベンゼン環に *t*Bu 基を導入した化合物は無置換体のような二量化体を形成することができないため中心炭素同士が非常に長い炭素-炭素結合を形成する化合物になることが X 線結晶構造解析から明らかになっている³。

トリフェニルメチルラジカルは、ラジカルが存在する部分をベンゼン環で立体的に保護し速度論的に安定化しているという特徴がある。ラジカルを単離するための安定化機構としてこの速度論的な安定化の他に π 共役を拡張しラジカルを分子内で非局在化させることで熱力学的に安定化させる方法がある。そのような化合物の例としてフェナレニル⁴などがある。

1-2 フェナレニル⁴

D_{3h} の対称性を有するフェナレニル (**1-2**) は分子内に不対電子を1つ有する中性ラジカルであり、等価な六つの極限構造式の共鳴で表わされる (**Figure 1-2a**)。この分子には α 位と β 位の二種類の炭素があり、不対電子はこの α 位の六つの炭素上に等しく存在し、不対電子が広く非局在化できる。

また、フェナレニルは奇交互炭化水素であり、Hückel 分子軌道法 (HMO 法) では不対電子が収容される単占軌道 (Singly Occupied Molecular Orbital: SOMO) は非結合性軌道 (Non-Bonding Molecular Orbital) である (**Figure 1-2b**)。SOMO は α 位の炭素上に存在しており、それ以外はすべてゼロとなっている (**Figure 1-2c**)。

無置換体 ($R=H$) は速度論的に不安定であるため単離例はないが、置換体 ($R=tBu, C_6F_5, Ph, Me$) は結晶が単離されており、置換基により σ ダイマー、 π ダイマー、1次元鎖を形成することが報告されている⁴。

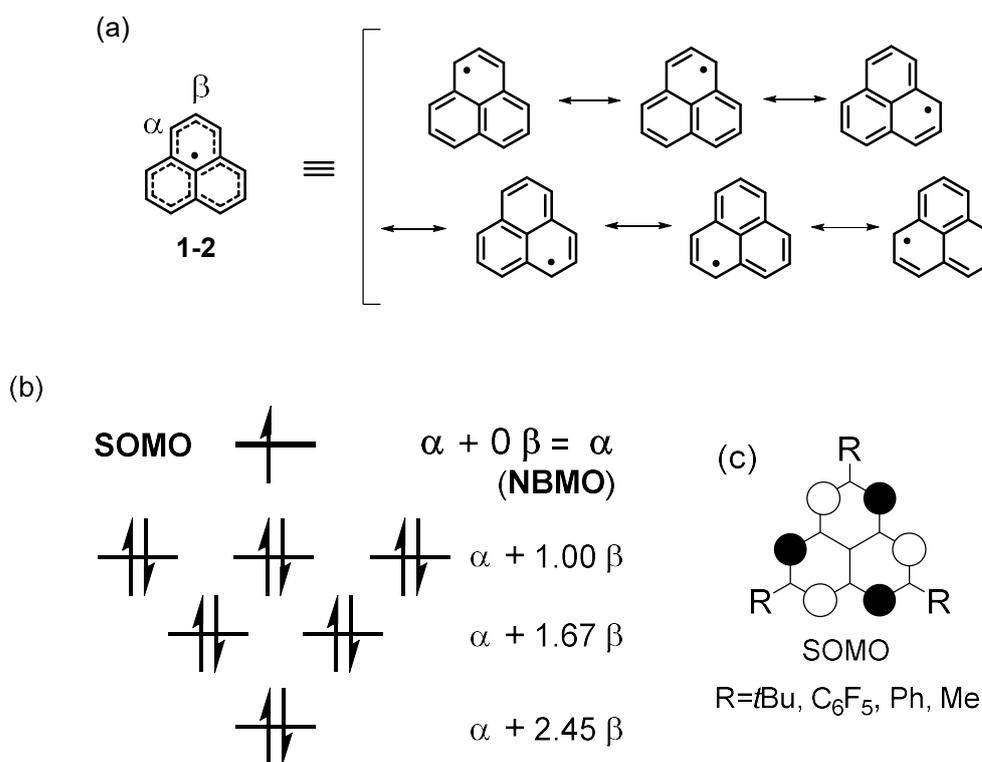


Figure 1-2. (a)フェナレニルの共鳴構造と(b)HMO 計算(c)SOMO の分布

一方、このフェナレニル骨格を分子内に2つ有する一重項ビラジカル種も近年数多く報告されており、その特異な反応性や物性が明らかにされてきた。

1-3 一重項ビラジカル性

閉殻構造と開殻構造の共鳴式で表される一重項ビラジカル種の特徴を示した例として **1-3** がある⁵。**1-3** は遮光下でテトラシアノエチレン (TCNE) と反応して **1-4** を与えた。この反応は熱禁制・光許容の $[10\pi + 2\pi]$ 環化反応であり、**1-3** のケクレ構造だけでは説明できない。

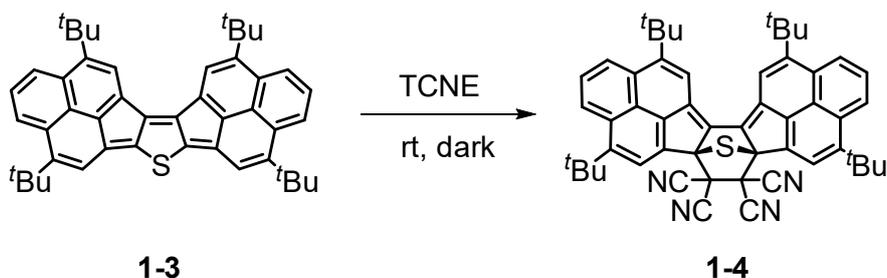


Figure 1-3. **1-3** と TCNE との反応

また、**1-3** は完全な平面構造をとることが可能であるが、実際に得られた結晶構造は平面から大きくずれた湾曲構造をとっており、 π ダイマーを形成していた (Figure 1-4)。このダイマーはモノマー間距離が約 3.1 Å であり、炭素原子のファンデルワールス半径の和を大きく下回っていた。このことから分子間に結合性相互作用が働いていることが示唆された。

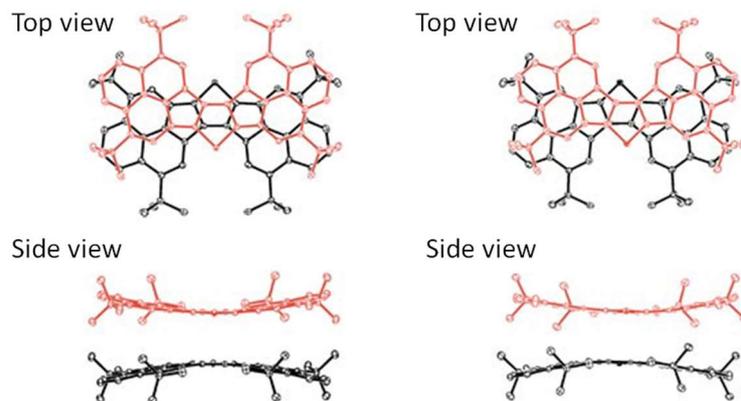


Figure 1-4. **1-3** の結晶構造

これはチオフェンの芳香族性獲得とフェナレニル骨格上でのラジカルの非局在化がビラジカル構造の安定化に効くことでビラジカル性は寄与が大きくなり (Figure 1-5)、分子間でこの不対電子間の結合性相互作用が働いたためであると考えられる。

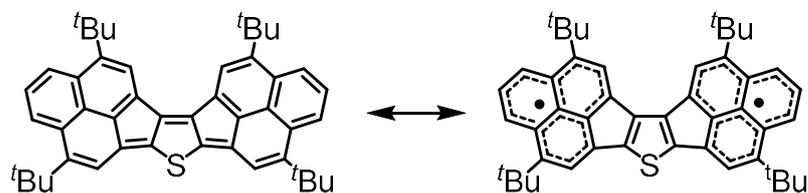


Figure 1-5. 1-3 の共鳴構造

このように閉殻構造とビラジカル構造の共鳴で表される一重項ビラジカル種であるがその代表的なものとして *o*-キノジメタンと *p*-キノジメタンが知られている。

1-4 *o*-キノジメタン⁶と *p*-キノジメタン⁷

o-キノジメタンおよび *p*-キノジメタンは閉殻構造とビラジカル構造の共鳴で表される一重項ビラジカル種である (Figure 1-6)。これらは六員環骨格に芳香族性を持たせることでビラジカル構造の寄与が生まれる。

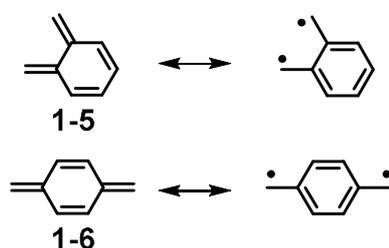


Figure 1-6. *o*-キノジメタンと *p*-キノジメタンの共鳴構造

o-キノジメタンおよび *p*-キノジメタンはこのビラジカル構造に起因して非常に不安定であるため、単離例はない。先行研究より *p*-キノジメタンは 10^{-3} M の濃度で重アセトニトリル中 NMR が測定されており、半減期が約 4 時間であることが分かっているが⁷、*o*-キノジメタンは発生後、低温暗所下でも速やかに分解することが明らかになっている⁶。これらの先行研究から *o*-キノジメタンは *p*-キノジメタンと比べて著しく高い反応性を有していることが示唆された。この反応性の高さは *p*-キノジメタン骨格がスピンドensityの高い部分が六員環の *para* 位に存在するのに対して、*o*-キノジメタンは *ortho* 位に近接していることに加え、閉殻構造でも、自己 Diels-Alder 反応するブタジエン骨格であることに由来するのだと考えられる。

1-5 *p*-キノジメタンと *p*-キノジメタン誘導体

p-キノジメタンは希薄溶液中で NMR が測定された報告例があるものの、発生後徐々に分子間で結合形成し二量化や多量化することが知られている。

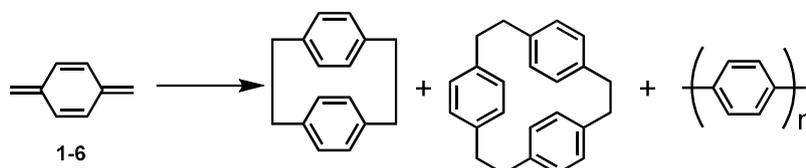


Figure 1-7. *p*-キノジメタンの分解反応

一方、*p*-キノジメタン誘導体の単離例として、4つのフェニル基を導入し、立体的にラジカルを保護することで速度論的安定化させた Thiele ($n = 1$) と Chichibabin ($n = 2$)、Muller ($n = 3$) の炭化水素⁸がある (Figure 1-8)。

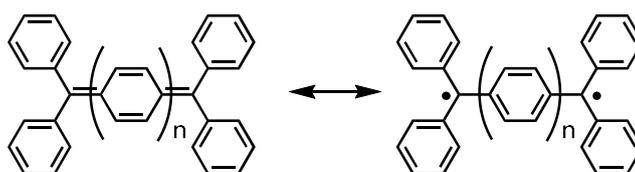


Figure 1-8. Thiele ($n = 1$) と Chichibabin ($n = 2$)、Muller ($n = 3$) の構造

ビラジカル構造において Thiele では中央に芳香環が一つ現れ、Chichibabin では二つの芳香環が、Muller では三つの芳香環が現れる。この共役系の伸長と共にビラジカル性が大きくなるが、これは伸長と共にビラジカル構造において現れる芳香環が増えることでより芳香族性の安定化を受けるためであることと、キノジメタン構造において分子の伸長と共に隣の六員環との立体障害を避けるため、環外の二重結合が単結合になることで分子がねじれ反発を避けるためである。

このように古くからフェニル基を導入することでスピ密度の高い部分を立体的に保護し、速度論的に安定化させたビラジカル種が報告されてきた。一方、近年、 π 共役を拡張させることで大気下でも扱えるほど熱力学的に安定なビラジカル種が報告されており、そのビラジカル性と物性の関係が明らかにされてきた。

そのようなキノジメタン骨格を拡張したビラジカル種として、2つのフェナレニル骨格を有する bisphenalenyl などが知られている⁹。例えば、bisphenalenyl の1種である Ph₂-IDPL(1-7)は2つのフェナレニル骨格と *p*-キノジメタンが組み合わさった構造をしており、結晶中でフェナレニル部位が重なる一次元鎖を形成することが明らかになった (Figure 1-10)。

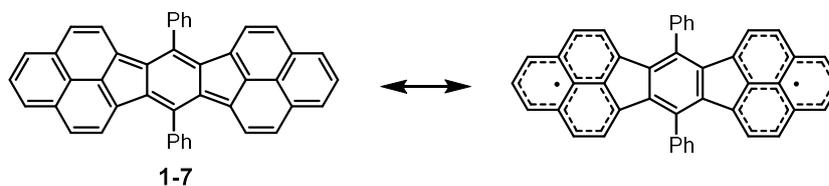
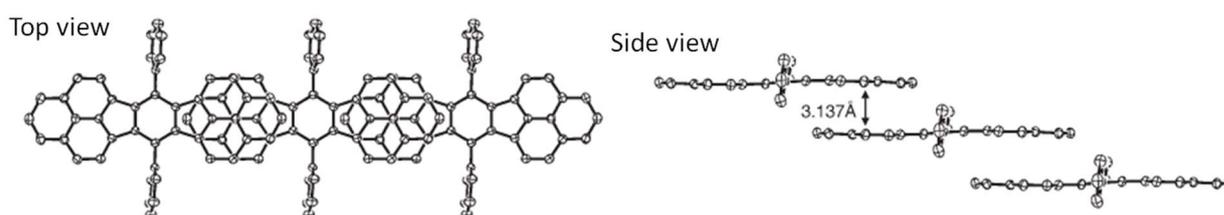
Figure 1-9. Ph₂-IDPL(1-7)の共鳴構造

Figure 1-10. 1-7 の一次元鎖の積層様式

結晶中でのフェナレニル部位の積層様式は *staggered* 型で、その平均面間距離は 3.14 Å であった。この値は炭素のファンデルワールス半径の和 3.40 Å を大きく下回っており、分子間に不對電子間相互作用が働いていることが示唆された。この共役の伸長により単成分の中性炭化水素分子としては非常に高い電気伝導度 $5.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を室温で有していた⁹。

更に、Nakano らにより、中程度のビラジカル性を有する化合物は大きな二光子吸収断面積を有することが理論的に予想されている^{10a}が、この Ph₂-IDPL も同程度の大きさの分子と比較して大きな二光子吸収断面積を有することが実験的に明らかになった^{10b}。

同様の *bisphenalenyl* 誘導体は他にも数多く合成され、そのビラジカル性と物性の関係が明らかにされてきた¹¹。

また、*bisphenalenyl* 以外にも多数の一重項ビラジカル種が単離されており例えば Haley, Tobe らによって報告されたインデノフルオレン類¹² や Jishan らによって報告されたゼトレン類¹³ などがある。これらは *p*-キノジメタン骨格に由来する一重項ビラジカル性を有し、近赤外に吸収を有することや両性 FET 特性を有することが明らかにされてきた。このように *p*-キノジメタン骨格を有する化合物は数多く単離されその性質が明らかにされてきた。しかし 1-4 で記述した通り安定性に乏しいため *o*-キノジメタンを有する化合物の報告例は *p*-キノジメタン誘導体より少数であるという現状がある。

1-6 *o*-キノジメタンと *o*-キノジメタン誘導体

p-キノジメタンは希薄溶液中で NMR が測定された例があるが、*o*-キノジメタンは系中で発生後、dimer 化、Diels-Alder 付加反応、分子内環化反応などを経て速やかに分解することが観測された⁶。

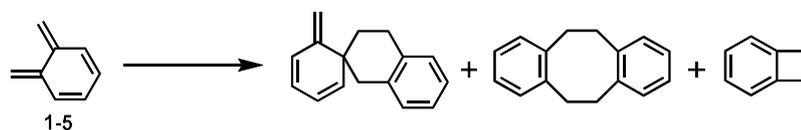


Figure 1-11. *o*-QDM の分解反応

その後、Diels-Alder 反応の立体選択制や Dimer 化の生成物などに関して詳細に調べられ、ビラジカル種であることが示唆されたものの、生成後に速やかに分解するため詳細に調べられていなかった⁶。

また、*o*-キノジメタン誘導体も *o*-キノジメタン同様、高い反応性を示すため単離例は少数に限られている。*o*-キノジメタン誘導体の反応性を示した例として **1-8**, **1-9** と **1-10** がある。

1-8 は、溶液状態で数時間安定であり、最終的に二量化やオリゴマー化を経て分解する。また、光照射により可逆にシクロブタン環を形成することが明らかになっている¹⁴。

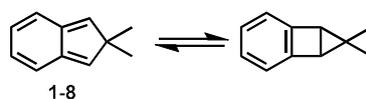


Figure 1-12. **1-8** の構造とシクロブタジエン環の形成

一方で、Tobe らによって単離された **1-9** は分子間で Diels-Alder 反応することが明らかになっている¹⁵。この分子は DDQ 共存下で 70 °C に加熱すると DDQ との Diels-Alder 付加体になり、NMR サンプルを 80 °C で加熱すると **1-9** 同士の Diels-Alder 付加体になる。Mes 基の立体保護が効いているものの高い反応性を示すことが明らかになった。

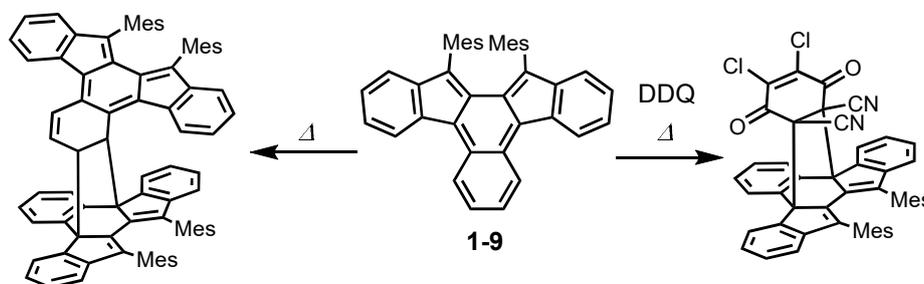


Figure 1-13. **1-9** の構造とシクロブタジエン環の形成

また、Michl らはプライアデン(**1-10**)をマトリクス中で発生させることに成功し、生成後低温、暗所下で速やかに二量化反応を引き起こすことを報告した¹⁶。本来熱禁制であるこの二量化が暗所下、低温にも関わらず速やかに進行するのは *o*-キノジメタンのビラジカル性に由来する性質が表れたのだと考えられる (**Figure 1-14**)。しかし、不可逆の反応で、速やかに反応するため、その反応機構や反応速度などは未解明だった。

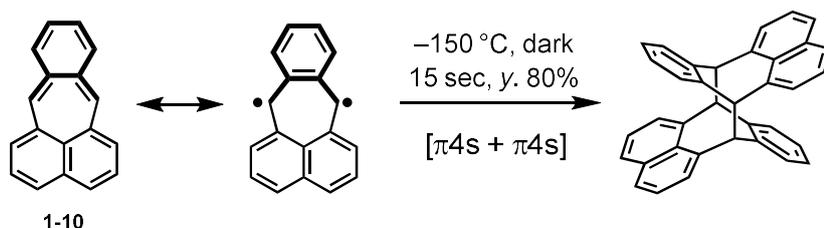


Figure 1-14. プライアデン(**1-10**)の二量化反応

o-QDM 骨格を有する化合物の単離例として **1-8, 1-9** の他に Tobe らと okada らによって報告された化合物(**1-11, 1-12**)^{17, 18}がある (**Figure 1-15**)。これらは、スピン密度分布の高い部分をかさ高い置換基で立体的に保護することで副反応を抑制し単離した。

これらの分子は長波長領域に吸収を有することが明らかになったが、中央六員環の結合交代が大きくビラジカル性が小さいことが示唆される上、かさ高い置換基によってラジカルを保護しているため、半導体特性など他のビラジカル種で観測された特徴は観測されなかった。

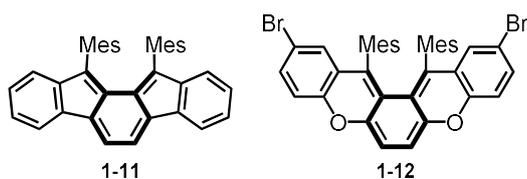


Figure 1-15. 単離報告例のある *o*-キノジメタン含有化合物

1-7 本研究の主題

前項の通り反応性の高さ故に *o*-キノジメタンのビラジカル的性質は未解明なことが多く、研究が進んでいないという現状がある。そこで本研究は分子骨格に工夫を施すことにより *o*-キノジメタンを有する化合物を単離し、電子物性と反応性の観点から *o*-キノジメタン型一重項ビラジカルの特性を明らかにすることを目的としている。

このような特性を明らかにするために、**Figure 1-16** に示す化合物 **1-13** に着目した。この化合物は分子骨格がギリシャ文字のシグマの形に似ていることからシグマレンと呼んでいる。シグマレンは、分子中央部に *o*-キノジメタン骨格を有し、それがナフタレン環で π 拡張された構造をしている。共鳴構造で *o*-キノジメタン上に現れる不対電子は、ナフタレン環上に非局在化することができ、その結果、熱力学的に安定なフェナレニルラジカル構造が現れることが期待される。また量子化学計算((U)B3LYP / 6-31G*)からフロンティア軌道は HOMO も LUMO も *o*-キノジメタンと同様の軌道が現れており、フェナレニル骨格により分子の外側にも軌道が広がる形となっている。更に、シグマレンのビラジカル性は 44% と見積もられ、スピン密度の最も高い部分が中央部分に存在することから、*o*-キノジメタンのビラジカル性に由来する性質が発現することが期待される。

このように π 拡張により安定化している上、*o*-キノジメタンと同様のフロンティア軌道を有するシグマレンは、報告例の少ない *o*-キノジメタンの特性を明らかにする上で適切なモデル化合物であると考えられる。**(Figure 1-16)**

本論文ではこのシグマレンの合成を行い、従来明らかにされてこなかった *o*-キノジメタン由来の特性を調べた。

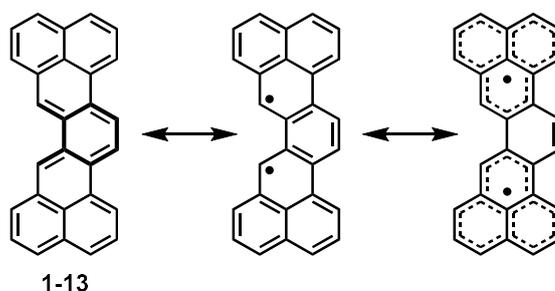


Figure 1-16. シグマレンの共鳴構造式

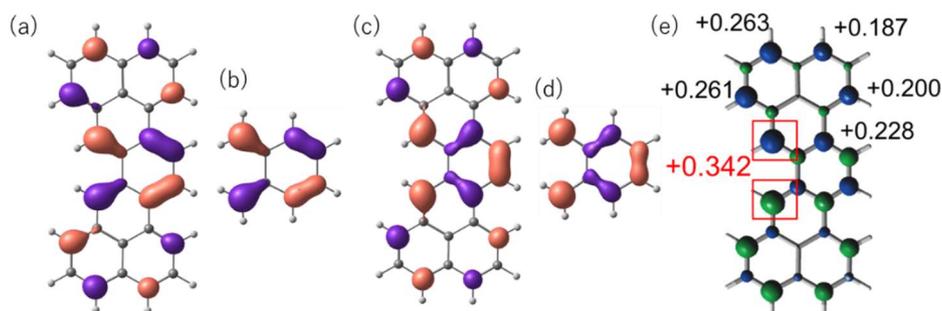


Figure 1-17. (a)シグマレンの HOMO (b) *o*-QDM の HOMO (c)シグマレンの LUMO (d) *o*-QDM の LUMO (e) シグマレンのスピン密度分布 (calculated at (U)B3LYP/6-31G*)

1-8 各章の内容

第 2 章ではシグマレン骨格の形成と $t\text{Bu}_2$ -シグマレン(**2-1**)の合成検討を行った。5-ブロモ-1-ナフトアルデヒドから 9 段階でシグマレン骨格の形成と前駆体の合成に成功し、 $t\text{Bu}_2$ -シグマレンの合成・単離を検討した。

第 3 章では $t\text{Bu}_2$ -(C_6F_5)₂-シグマレン(**3-1**)の合成と単離に関して述べる。ペンタフルオロフェニル基を導入することでシグマレンを二量体として単離することに成功した。また、大気中溶液中で徐々に酸化されるなど、二量体が一部単量体になっていることを示唆する結果を得た。

第 4 章では温度可変 UV-vis 測定とレーザーフラッシュホトリシス測定からシグマレン二量体の単量体への開裂と二量化平衡に関して実験的に明らかにした。また、フマロニトリル存在下で[4+2]反応が進行することも明らかになった。

第 5 章では第 4 章で測定したシグマレンの[4+4]二量化反応と[4+2]反応に関して量子化学計算を用いて反応機構を推定した。

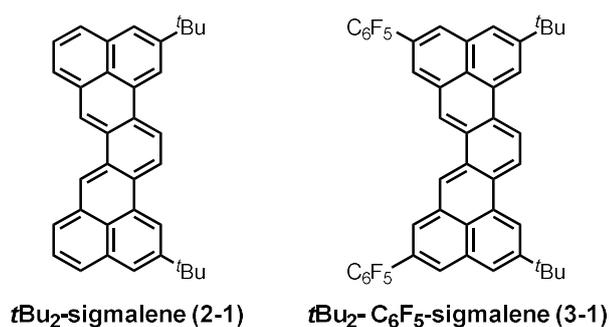


Figure 1-18. **2-1** と **3-1** の構造

1-9 参考文献

- (1) (a) Abe, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011-7088. (b) Konishi, A.; Kubo, T. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 83.
- (2) Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757-771.
- (3) Kahr, B.; Engen, D. V.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8305-8307.
- (4) (a) Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619-1620. (b) Suzuki, S.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2530-2531.
- (c) Uchida, K.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T.; Hatano, S.; Inoue, K. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1823-1829. (d) Mou, Z.; Uchida, K.; Kubo, T.; Kertesz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18009-18022. (e) Uchida, K.; Mou, Z.; Kertesz, M.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4665-4672.
- (5) Kubo, T.; Sakamoto, M.; Akabane, M.; Fujiwara, Y.; Yamamoto, K.; Akita, M.; Inoue, K.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6474 - 6479.
- (6) (a) Flynn, C. R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5802-5803. (b) Cava, M. P.; Deana, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4266-4268.
- (7) (a) Szwarc, M. *Nature* **1947**, *160*, 403. (b) Trahanovsky, W. S.; Lorimor, S. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1784-1794.
- (8) (a) Thiele, J.; Balhorn, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 1463-1470. (b) Tschitschibabin, A. E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1810-1819. (c) Müller, E.; Pfanz, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1941**, *74*, 1051-1074.
- (9) Kubo, T.; Shimizu, A.; Sakamoto, M.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564 -6568.
- (10) (a) Nakano, M.; Champagne, B. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 198-210. (b) Kamada, K.; Ohta, K.; Kubo, T.; Shimizu, A.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Kishi, R.; Ohta, S.; Furukawa, S.; Takahashi, H.; Nakano, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3544 -3546.
- (11) (a) Shimizu, A.; Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Morita, Y.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14421-14428. (b) Shimizu, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5629-5631.
- (12) (a) Tobe, Y. *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 86-96. (b) Dressler, J. J.; Teraoka, M.; Espejo, G. L.; Kishi, R.; Takamuku, S.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Casado, J.; Haley, M. M. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1134-1140. (c) Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Mar-shall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ortiz, R. P.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Ottosson, H.; Casado, J.; Haley, M. M. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 753-759. (d) Chase, D. T.; Rose, B. D.; McClintock, S. P.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127 -1130. (e) Fix, A. G.; Deal, P. E.; Vonnegut, C. L.; Rose, B. D.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. *Org. Lett.*

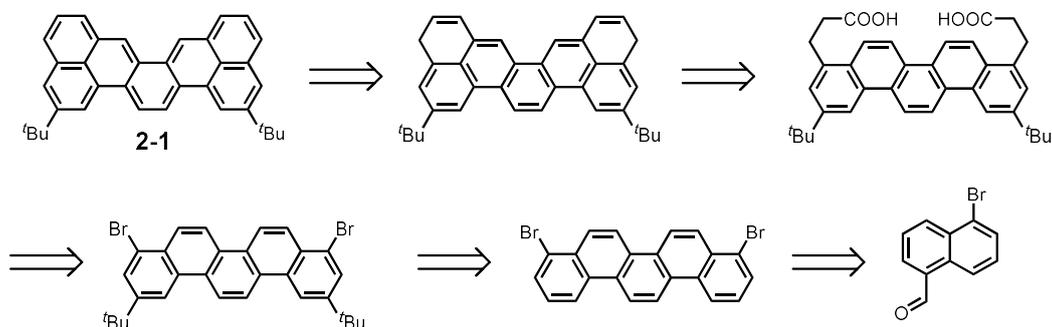
- 2013**, *15*, 1362-1365. (f) Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076–6079. (g) Dressler, J. J.; Zhou, Z.; Marshall, J. L.; Kishi, R.; Takamuku, S.; Wei, Z.; Spisak, S. N.; Nakano, M.; Petrukhhina, M. A.; Haley, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15363–15367.
- (13) (a) Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2582–2591. (b) Li, Y.; Heng, W. K.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Zafra, J. L. Bao, N.; Lee, R.; Sung, Y. M.; Sun, Z.; Huang, K. W.; Webster, R. D.; Navarrete, J. T. L.; Kim, D.; Osuka, A.; Casado, J.; Ding, J.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14913–14922. (c) Sun, Z.; Huang, K.-W.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11896–11899. (d) Huang, R.; Phan, H.; Herng, T. S.; Hu, P.; Zeng, W.; Dong, S.; Das, S.; Shen, Y.; Ding, J.; Casanova, D.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10323–10330. (e) Zeng, W. D.; Sun, Z.; Herng, T. S.; Gonçalves, T. P.; Gopalakrishna, T. Y.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Wu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8615–8619.
- (14) Dolbier, W. R. Jr.; Matsui, K.; Dewey, H. J.; Horak, D. V.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2136-2139.
- (15) Miyoshi, H.; Nobusue, S.; Shimizu, A.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 163–168.
- (16) (a) Kolc, J.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4147–4148. (b) Kolc, J.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7391–7401.
- (17) Shimizu, A.; Tobe, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6906–6910.
- (18) Sato, C.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1052–1055.

—第2章—

シグマレン骨格の形成と *t*Bu₂-シグマレンの合成検討**2-1 Introduction**

第1章で量子化学計算の結果シグマレンは分子中央に *o*-キノジメタンと同じフロンティア軌道を有することが分かった。更にビラジカル性は44%と見積もられスピ密度の高い部分も分子中央にあることから *o*-キノジメタンのビラジカル性に由来する性質が発現することが期待される。

本章ではこのシグマレン骨格の形成と *t*Bu₂-シグマレンの合成・単離の検討に関して述べる。ジヒドロ前駆体の酸化は一重項ビラジカル種を温和な条件で発生させる常套手段¹であるが、逆合成解析の結果ピセン骨格を形成した後で増炭反応とフリーデルクラフツ反応でシグマレン骨格を形成することを考えた(**Scheme 2-1**)。合成中間体の溶解性の観点から *t*Bu基を2つ導入した**2-1**の合成を検討した。

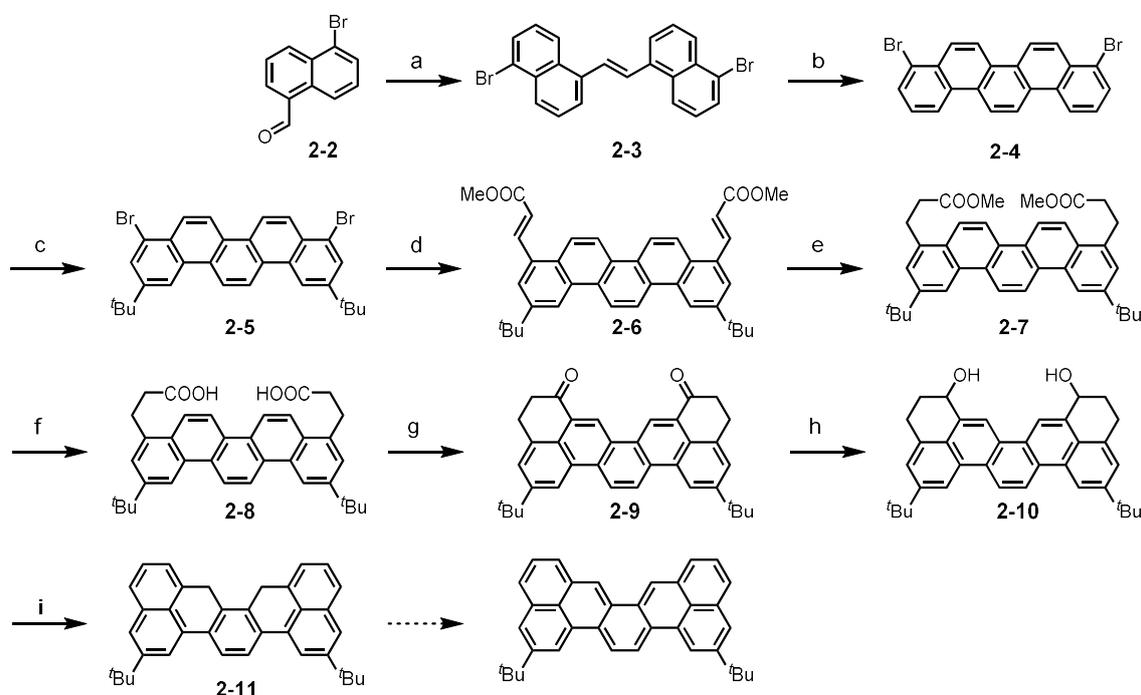


Scheme 2-1. シグマレン合成の逆合成解析

2-2 シグマレン骨格の形成

Scheme 2-2. に示す合成経路でシグマレン骨格の形成と前駆体の合成をした。

まず、5-ブロモ-1-ナフトアルデヒド²(**2-2**)からジナフトエチレン(**2-3**)をマクマリーカップリングで合成し、続く光環化反応でジブロモピセセン(**2-4**)を合成した。フリーデルクラフツ反応により2つの *t*Bu 基を導入した後、Heck 反応で不飽和エステル(**2-6**)を得た。炭素—炭素二重結合を水素により還元し、塩基性条件下で加水分解することでカルボン酸(**2-8**)を合成した。このカルボン酸から塩化オキサリルにより生成させた酸塩化物を用いて、分子内フリーデルクラフツ反応により、フェナラノン(**2-9**)を得た。還元と脱水により前駆体となる、ジヒドロシグマレンを得た。脱水反応において水素の転移があったため、**2-11** の構造になった。この合成ルートで5-ブロモ-1-ナフトアルデヒドから9ステップでシグマレン骨格の形成に成功し、前駆体 **2-11** を得た。

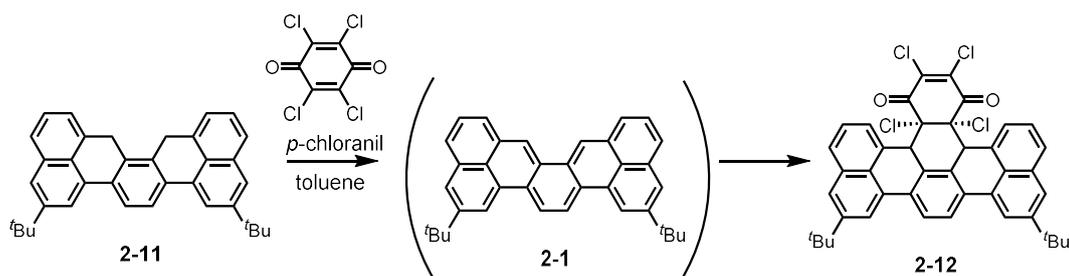


Scheme 2-2. シグマレン前駆体の合成ルート

Reagents and condition: (a) TiCl_4 , Zn, THF, 70 °C, 81%; (b) I_2 , benzene, rt; (c) *t*BuCl, AlCl_3 , DCM, 40 °C, 48% (over two steps); (d) methyl acrylate, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ph}_4\text{PBr AcONa}$, DMF, reflux, 51%; (e) $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$, H_2 (1 atm), AcOEt, rt, 88%; (f) 30% KOH(aq), EtOH, 90 °C, 98%; (g) (1) oxalyl chloride, 60 °C; (2) AlCl_3 , DCM, -30 °C; 95%; (h) NaBH_4 , DCM:EtOH (2:1, v/v), rt, 69%; (i) *p*-TsOH · H_2O , benzene, 70 °C, quant.

2-3 *t*Bu₂-シグマレンの合成検討1) 前駆体の *p*-chloranil を用いた酸化反応による *t*Bu₂-シグマレンの合成

前節で合成したジヒドロ前駆体を 1 等量の *p*-chloranil と脱気下トルエン中 50 度で反応させたところ、複雑な反応混合物になりシグマレンに *p*-chloranil が Diels-Alder 反応した化合物 **2-12** が結晶として得られた。したがって、**2-1** は系中で発生したことが示唆された。また、**2-12** は X 線結晶構造解析よりエンド付加体であることが分かった。(Figure 2-1.)



Scheme 2-3. 前駆体の酸化反応

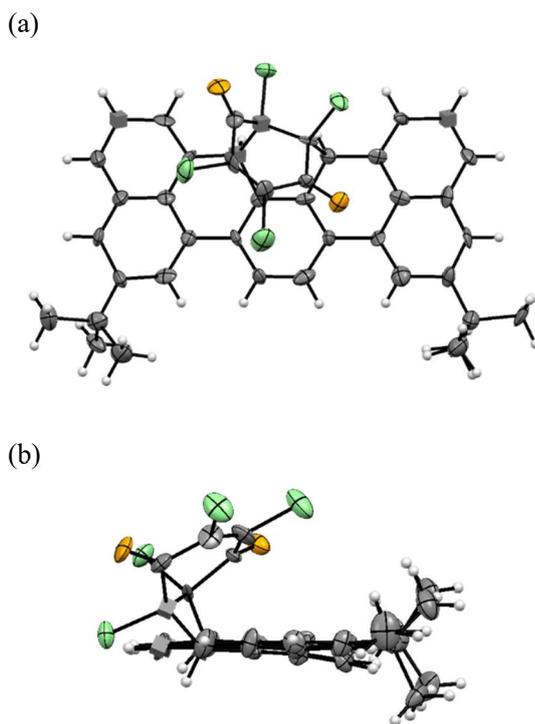
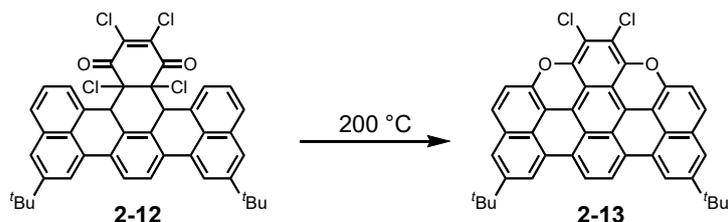


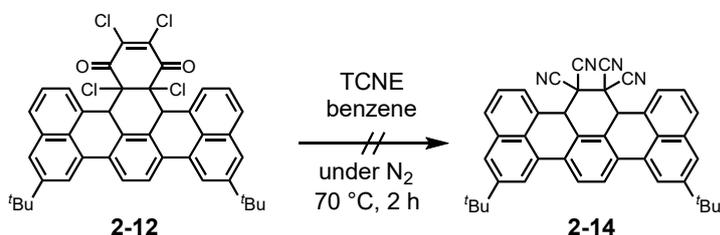
Figure 2-1. (a,b) **2-12** の ORTEP 図 (a) top view と (b) side view. (Crystal system = orthorhombic, $a = 28.7491(13)$ Å, $b = 9.8605(5)$ Å, $c = 28.1162(12)$ Å, $Z = 8$, Space group = $Pna2_1$, $R = 10.13$.)

ディールスアルダー付加体である **2-12** が得られたので、この分子から逆ディールスアルダー反応により **2-1** を単離する検討を行った。脱気下で加熱を行ったところ、非常に溶解性の低い緑色固体が得られた。MALDI-TOF-MS より **2-13** が生成したことが明らかになった。



Scheme 2-4. 逆 Diels-Alder 反応によるシグマレンの合成

そこで、シグマレンと *p*-chloranil の間の炭素—炭素間結合が切れるのかを確認するため、**2-12** を TCNE 共存下、ベンゼン中 70 度で 2 時間加熱することで **2-14** が生成するのかを調べる実験を行った。NMR より、反応は全く進行せず、原料(**2-12**)が回収された。



Scheme 2-5. Diels-Alder 付加体の反応性の解明

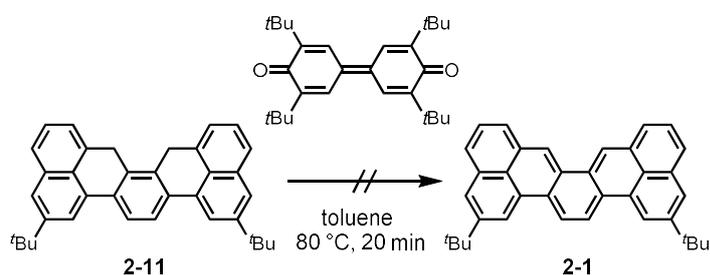
従って、シグマレンと *p*-chloranil 間の結合開裂を伴う、**2-12** の逆ディールスアルダー反応での目的物の生成が困難であると判断し、*p*-chloranil 以外の酸化剤を検討することにした。

2) *p*-chloranil 以外の酸化剤の検討

(a) ジフェノキノン

かさ高い *t*Bu 基を分子内に 4 つ有するジフェノキノンを用いた酸化剤として反応させる検討をした。この酸化剤は *t*Bu 基とシグマレンとの間で立体反発が働くため *p*-chloranil のようなディールスアルダー付加反応が進行しないことを期待した。

80 °C で 20 分間反応させたが、ジフェノキノンの酸化力が弱いため、全く反応が進行せず、原料(2-11)が回収された。



Scheme 2-6. ジフェノキノンを用いた酸化反応の検討

(b) 2,3-dichloro-1,4-dinaphthoquinone

酸化反応の進行による目的物の生成と **Figure 2-2** に示すようにナフタレン部位とシグマレンの *t*Bu 部位との間で生じる立体反発による Diels-Alder 反応の抑制を期待し、2,3-dichloro-1,4-dinaphthoquinone を酸化剤として用いた(**Scheme 2-7**)。

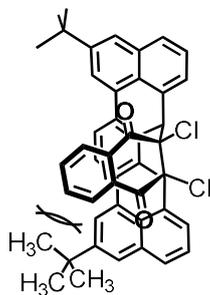
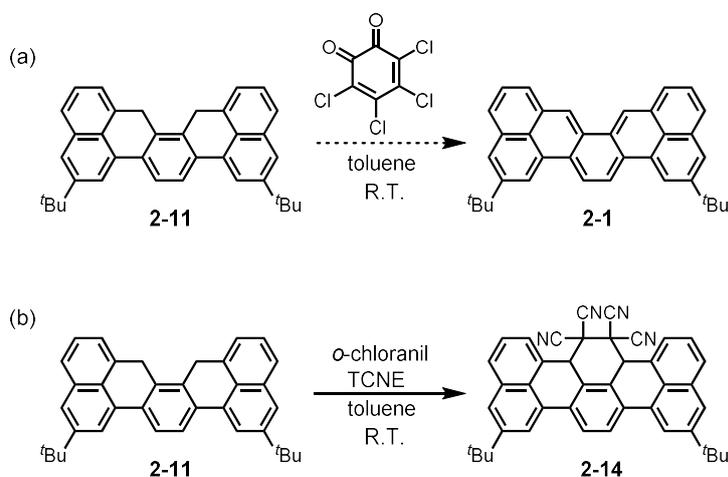


Figure 2-2. 2,3-dichloro-1,4-dinaphthoquinone と *t*Bu₂-シグマレン間で Diels-Alder 付加した化合物。(*t*Bu 基と酸化剤のベンゼン環の間で立体反発が生じると期待される。)

(c) *o*-chloranil

酸化反応の進行と *p*-chloranil の時に観測された Diels-Alder 反応の阻害を目的として *o*-chloranil を用いた検討を行った。*O*-chloranil を用いて脱気下、反応を行うと、複雑な反応混合物になり再結晶による結晶の単離をすることができなかった (**Scheme 2-8a**)。

そこで、TCNE を共存させた状態で同様の反応をさせたところ、**2-1** に TCNE が Diels-Alder 付加反応した化合物が結晶として単離された(**Scheme 2-8b**)。従って **Figure 2-8a** では *o*-chloranil により系中 **2-11** から **2-1** は生成しているが、シグマレンのラジカル構造の寄与に起因する分子間結合形成などで複雑な混合物になっていると考えられる。



Scheme 2-8. *o*-chloranil を用いた(a)酸化反応と(b)TCNE 共存下での酸化反応

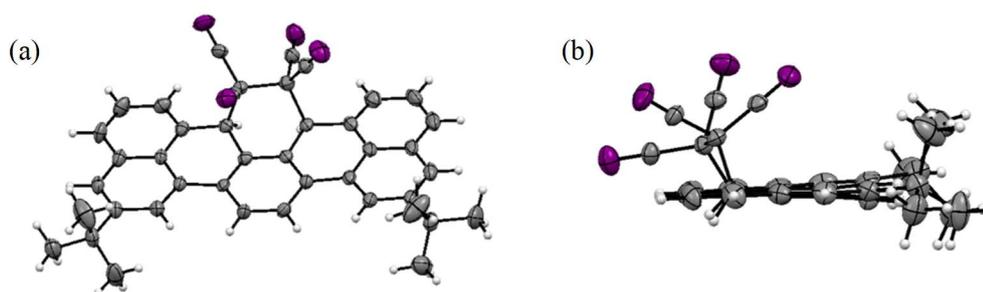
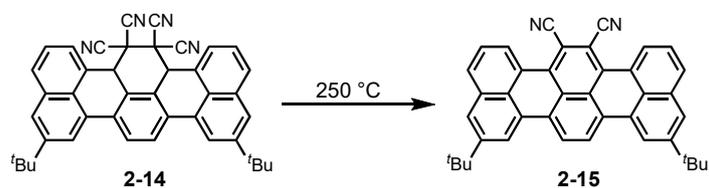


Figure 2-4. **2-14** の ORTEP 図 (a) top view (b)side view (Crystal system = monoclinic, $a = 10.1016(8) \text{ \AA}$, $b = 15.2773(14) \text{ \AA}$, $c = 20.3143(18) \text{ \AA}$, $\beta = 100.943(7)$, $Z = 4$, Space group = $P2_1/n$, $R = 9.57$.)

一方で、**2-14** を脱気下で加熱し、**2-1** の合成を検討すると、**2-15** になることが NMR と IR より明らかになった。

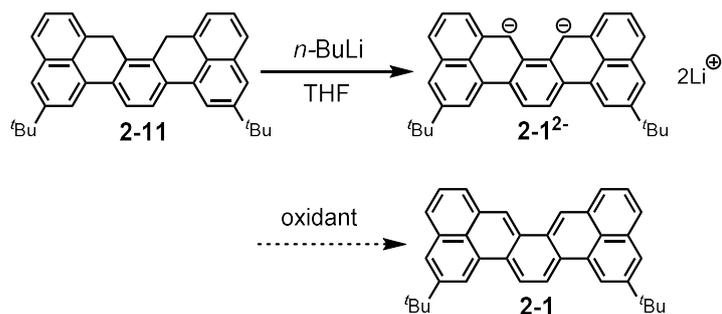


Scheme 2-9. **2-14** の逆 Diels-Alder 反応の検討

酸化剤を検討したが、**2-11** から酸化剤を用いて **2-1** を合成することは困難だと判断した。

3) ジアニオンを経由する合成法

ジヒドロ前駆体から直接目的物を単離することは困難であると判断し、先行研究²で報告された方法を参考にジアニオンを経由しビラジカル種を単離する方法を検討した。



Scheme 2-10. ジアニオン種を経由する合成ルート

まず、ジアニオン種が発生することを確認する目的で、脱気下 NMR チューブ内で **2-11** と $n\text{BuLi}$ を混合し、NMR 測定を行った。その結果、 $n\text{BuLi}$ を混合する前後で高磁場シフトしており、ジアニオン種が発生しているということが分かった(**Figure 2-5**)。この $^1\text{H-NMR}$ のピークは二次元測定より帰属した(**Figure 2-6**)。

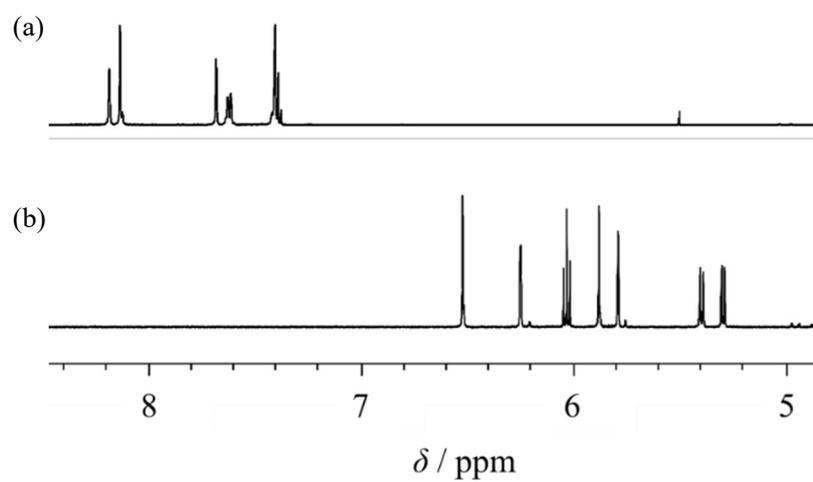


Figure 2-5. **2-11** に $n\text{BuLi}$ を加える(a)前(b)後の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (in THF-d_8)

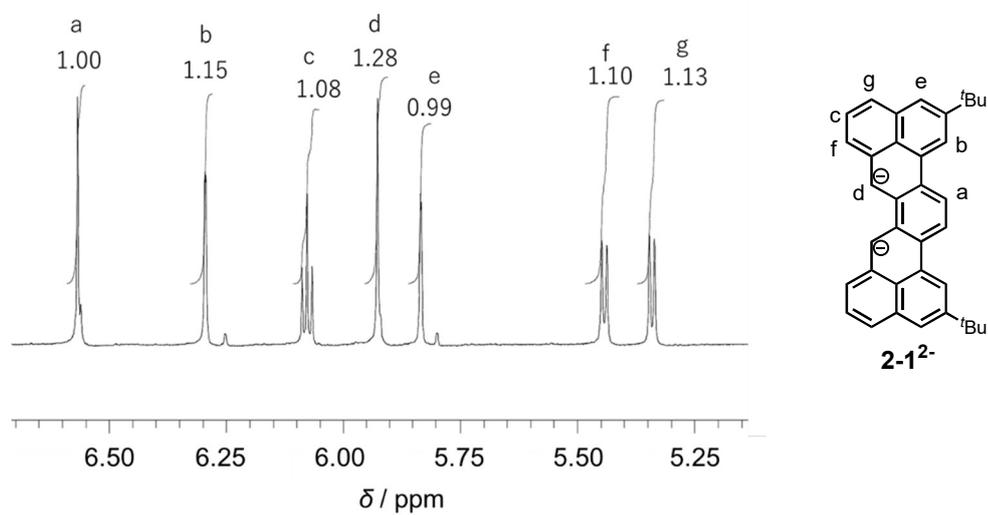
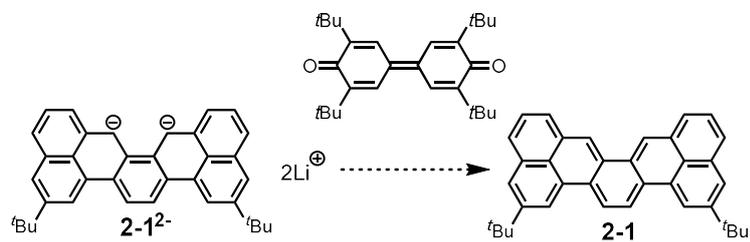


Figure 2-6. ジアニオン種(**2-1**)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル



Scheme 2-11. ジアニオン種から目的物の合成ルート

NMR よりジアニオン種を発生させることには成功したが、ジフェノキノンを用いてジアニオン種から中性ラジカルへの酸化を行うと複雑な混合物になってしまうことが分かった。ジクロロナフトキノンや *o*-chloranil の時と同様、結晶性も悪く目的物を単離することは困難であると判断した。

2-4. 考察

前駆体(**2-11**)からの酸化反応とジアニオン種を経由する方法で *t*Bu₂-シグマレン(**2-1**)の合成を検討した。*p*-chloranil を酸化剤として用いると複雑な反応混合物になり *t*Bu₂-シグマレンと *p*-chloranil の Diels-Alder 付加体(**2-12**)が結晶として単離された。これは **2-12** の結晶性が他の副生成物よりも良かったためだと考えられる。

また、この付加体(**2-12**)から逆 Diels-Alder 反応による目的物の合成を検討したが反応が進行しなかった。これは、**Figure 2-7** に示すように **2-12** が大きく安定化していることが一因だと考えられる。しかし、*p*-chloranil による酸化で **2-12** が生成していることから、系中で過渡的に目的物 **2-1** が生成していることは示唆された。

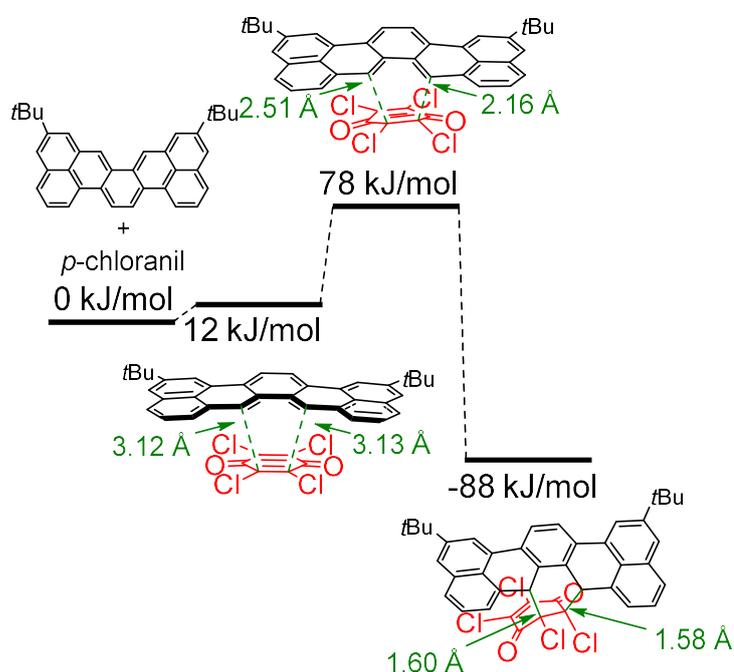


Figure 2-7. *p*-chloranil と **2-1** の Diels-Alder 反応のギブス自由エネルギーの変化(calculated at uoB97XD/6-31G*)

一方、*p*-chloranil 以外の酸化剤やジアニオンを経由する方法で **2-1** の合成を検討するといずれも前駆体の消費が確認されたが、複雑な反応混合物になり、NMR や X 線結晶構造解析などにより **2-1** を直接観測することはできなかった。

また、*o*-chloranil を用いて **2-11** を酸化することによる **2-1** の合成検討をした結果、TCNE を共存させることで目的化合物に TCNE が Diels-Alder 付加した化合物が結晶として単離された(**Figure 2-8**)。このことから、酸化反応は進行し系中で目的物 **2-1** は生成していることが明らかになった。また、TCNE が存在しない場合複雑な混合物になるのは、スピンの分布しており、*t*Bu 基で保護されていない **Figure 2-9(b)** の丸部分で分子間結合形成などの副反応が

起きていることが一因だと考えられる。

つまり、*t*Bu₂-sigmarene (**2-1**)は非常に高い反応性を示しており、TCNE や *p*-chloranil が系中に存在しているときはそれらを trap することで、安定な Diels-Alder 付加体になる一方で、trap できるジエノフィルが系中に存在しない場合は **2-1** 同士が分子間結合形成などを行うことで、複雑な混合物になったのだと考えられる。

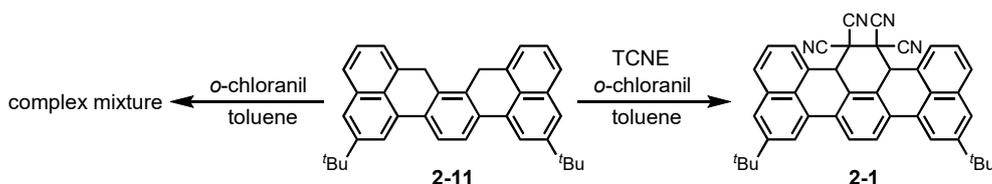


Figure 2-8. ジエノフィルの有無で生じる反応性の変化

従って、置換基を新たに導入することで丸部分での副反応を抑制することはシグマレンを単離する方法の1つだと考えた。

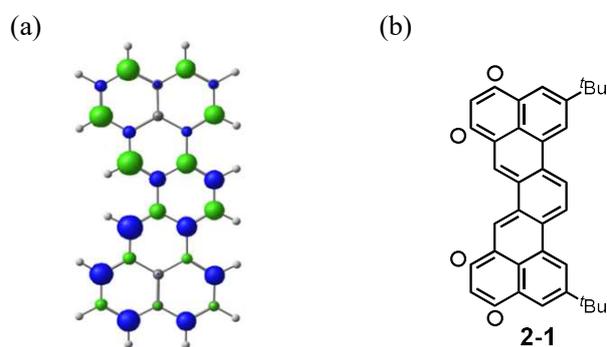


Figure 2-9. シグマレンの(a)スピン密度分布 (calculated at UB3LYP/6-31G*)と(b) **2-1** の構造

2-5 結論

本章において 5-ブロモ-1-ナフトアルデヒドから 9 ステップでシグマレン骨格の形成と前駆体の合成に成功した。この前駆体から *t*Bu₂-シグマレンの合成を検討したが、酸化剤を用いる方法とジアニオン種を経由する方法の両方で直接シグマレンの生成を観測することはできなかった。これは分子間で結合形成するなどの副反応が進行していることが一因だと考えられる。

2-6 参考文献

- (1) Kubo, T.; Shimizu, A.; Sakamoto, M.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564 -6568.
- (2) Ruggli, P.; Preuss, R. *Helvetica Chimica Acta*, **1941**, *24*, 1345-1354.
- (3) Konishi, A.; Okada, Y.; Nakano, M.; Sugisaki, K.; Sato, K.; Takui, T.; Yasuda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15284-15287.

2-7 Experimental section

General

湿気や空気に対して不安定な化合物を扱う反応は、窒素雰囲気下で無水溶液を用いて行った。トルエンと DMF は水素化カルシウムを用いて乾燥させ、蒸留したものを使用した。また、ジクロロメタン、エタノール、THF、ベンゼンは Kanto Chemical Co. Inc.のものを使用した。

カラムクロマトグラフィーはシリカゲル[Silica gel 60N (Kanto Chemical Co., Inc.)]とアルミナ[Aluminium oxide 90, (Merck)]を使用して行った。

¹H-NMR と ¹³C-NMR スペクトルは JEOL ECS400, ECA500 の装置を用いて測定した。化学シフトは ¹H-NMR では tetramethylsilane (0.00 ppm)を内標準として使用し、¹³C-NMR spectra では測定溶媒の CHCl₃ (77.00 ppm)と Acetone (29.80 ppm)を基準として使用した。High resolution mass spectra は Thermo Fisher Scientific Orbitrap XL (ESI, Dart) と Bruker micrOTOF II spectrometer (APCI)を用いて測定した。IR は JASCO FT/IR-660 M で測定した。

計算手法

Figure 2-7.での反応機構の計算では、(U) ωB97XD/6-31G*の計算手法と基底関数で構造最適化を行った。振動数計算により虚数振動がない最安定構造と 1 つの虚数振動がある遷移状態を確認した。

反応機構の中間体や遷移状態のエネルギーに関して、ゼロ点補正した(ZPVE)ギブス自由エネルギーを相対的なエネルギーとして用いた。ビラジカル性 y_0, y_1 は lowest unoccupied natural orbital (LUNO)と LUNO+1 の占有数(natural orbital occupation number,NOON)で定義した。

第 2 章

1,2-Bis(5-bromonaphthalen-1-yl)ethene(**2-3**)

TiCl₄(0.50 ml, 4.6 mmol)を窒素下、加熱乾燥させたフラスコに加え、0 °Cに氷冷した。そこへ THF (20 ml)と亜鉛粉末(0.52 g, 8.0 mmol)を加え 70 度で 1 時間攪拌した。その後、5-bromo-1-naphthaldehyde (0.62 g, 2.6 mmol)の THF 溶液(15 ml)を加え 70 度で終夜攪拌した。室温に戻した後、炭酸カリウム水溶液でクエンチし、不要物をろ過で除いた。ろ液をジクロロメタンで抽出後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過で乾燥剤を除き、溶媒を濃縮、残渣を混合溶媒(dichloromethane/hexane 25%)で洗浄することで目的物 **2-3** (0.46 g, 81%)を黄色固体として得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.90~7.83 (m, 6H), 7.65 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.38 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 135.71, 132.71, 132.28, 130.21, 129.58, 127.54, 127.10, 126.42, 125.00, 123.85, 123.66; Anal. Calcd for C₂₂H₁₄Br₂: C, 60.31; H, 3.22. Found: C, 60.44; H, 3.30.

4,9-Dibromopicene (**2-4**)

化合物(**2-3**) (0.44 g, 1.0 mmol)とヨウ素(30 mg, 0.12 mmol)をベンゼン(200 ml)に溶解させ、高圧水銀ランプ(Riko UVL-100P and UVL-100HA)で大気下 1 時間光照射した。反応溶液を吸引ろ過し、ジクロロメタンで洗うことで **2-4** (0.34 g)を白色固体として得た。精製なしに次の反応に用いた。

4,9-Dibromo-2,11-di-*tert*-Butylpicene (**2-5**)

化合物 **2-4** (0.15 g, 0.34 mmol)をジクロロメタン(130 ml)に懸濁させ 40 °Cで 2 時間半加熱還流した。室温に戻し、*tert*-butyl chloride (2.8 ml, 25 mmol) と無水 aluminum chloride (0.55 g, 4.2 mmol)を加え、更に 40 度で 1 時間加熱攪拌した。室温に戻した後、水でクエンチを行い、不溶物をろ過で除いた。ろ液をジクロロメタンで抽出、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過で乾燥剤を除き、溶媒を濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane)で精製し **2-5** (0.12 g, 48%, 2steps)を白色固体として得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.97 (s, 2H), 8.82 (d, *J* = 9.6 Hz, 2H), 8.81 (s, 2H), 8.43 (d, *J* = 9.6 Hz, 2H), 8.03 (s, 2H), 1.54 (s, 18H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 150.38, 131.57, 129.47, 128.80, 128.72, 128.63, 125.97, 123.61, 122.41, 121.93, 118.49, 35.43, 31.41; HRMS (DART): *m/z* Calcd for C₃₀H₂₈Br₂: 548.0532 [M]⁺. Found: 548.0532.

Dimethyl 3,3'-(2,11-di-*tert*-butylpicene-4,9-diyl)(2*E*,2'*E*)-diacrylate (**2-6**)

化合物 **2-5** (0.29 g, 0.53 mmol), tetraphenylphosphonium bromide (62 mg, 0.15 mmol),

第 2 章

sodium acetate (0.19 g, 2.3 mmol), bis(acetonitrile)palladium (II) dichloride (6.0 mg, 0.02 mmol) と DMF (30 ml) をフラスコに加え、窒素置換の後 methyl acrylate (0.30 ml, 3.3 mmol) を加えた。140 °C で 15 時間加熱攪拌し、室温に戻した。不溶物をろ過で除き、ろ液をジクロロメタンで抽出、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥剤を除いた後、溶媒を濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (dichloromethane/hexane 50%) で精製し、**2-6** (0.15 g, 51%) を黄色固体として得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.01 (s, 2H), 8.94 (s, 2H), 8.82 (d, *J* = 9.6 Hz, 2H), 8.68 (d, *J* = 15.6 Hz, 2H), 8.36 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.99 (s, 2H), 6.62 (d, *J* = 16.0 Hz, 2H), 3.91 (s, 6H), 1.56 (s, 18H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 167.34, 149.11, 142.72, 132.04, 130.64, 128.88, 128.53, 128.16, 124.08, 122.44, 121.98, 121.92, 121.08, 120.76, 51.86, 35.40, 31.48; IR (KBr) ν = 3072 (w), 2954 (s), 2903 (m), 2868 (m), 2840 (w), 1719 (s), 1634 (s), 1615 (w), 1600 (m), 1483 (w), 1463 (w), 1434 (s), 1418 (w), 1395 (w), 1364 (m), 1314 (s), 1266 (s), 1191 (s), 1168 (s), 1038 (w), 1017 (w), 970 (s), 863 (s), 822 (s), 750 (s) cm⁻¹; HRMS (ESI, positive): *m/z* Calcd for C₃₈H₃₈O₄Na: 581.2662 [M+Na]⁺. Found: 581.2662.

Dimethyl 3,3'-(2,11-di-*tert*-butylpicene-4,9-diyl)dipropionate (**2-7**)

化合物 **2-6** (0.19 g, 0.34 mmol) を酢酸エチル (25 ml) に溶解させ、Pd(OH)₂/C (0.20 g, Pd 20% wetted with ca. 50% water) を加え水素雰囲気下で 2 時間攪拌した。水酸化パラジウムをろ過で除き、ろ液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (DCM) で精製し、**2-7** (0.17 g, 88%) を透明固体として得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.99 (s, 2H), 8.80~8.76 (m, 4H), 8.20 (d, *J* = 9.6 Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 3.73 (s, 6H), 3.56 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 2.85 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.53 (s, 18H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 173.40, 148.96, 136.64, 130.61, 129.05, 128.26, 127.85, 125.49, 122.32, 121.67, 121.13, 117.40, 51.64, 35.52, 35.21, 31.41, 28.86; IR (KBr) ν = 3071 (w), 2951 (s), 2905 (m), 2868 (m), 1741 (w), 1737 (s), 1730 (m), 1616 (w), 1613 (s), 1480 (s), 1462 (s), 1439 (w), 1434 (s), 1414 (m), 1364 (s), 1295 (s), 1230 (m), 1195 (m), 1166 (w), 1158 (w), 1100 (m), 1032 (m), 984 (m), 887 (w), 868 (s), 822 (s), 800 (w), 773 (m), 750 (s), 676 (s) cm⁻¹; HRMS (ESI, positive): *m/z* Calcd for C₃₈H₄₂O₄Na: 585.2975 [M+Na]⁺. Found: 585.2974.

3,3'-(2,11-Di-*tert*-butylpicene-4,9-diyl)dipropionic acid (**2-8**)

化合物 **2-7** (0.12 g, 0.21 mmol) をエタノール (30 mL) に溶解し、30% 水酸化カリウム水溶液 (1 mL) を加え 90 度で 1 時間加熱攪拌した。室温に戻した後 6 M 塩酸に加えてクエンチした。ジエチルエーテルで抽出、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過で乾燥剤を除いた後、溶媒を濃縮し **2-8** (0.11 g, 98%) を薄い黄色固体

として得た。 ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 9.11 (s, 2H), 8.94 (d, $J=9.6$ Hz, 2H), 8.86 (s, 2H), 8.34 (d, $J=9.6$ Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 3.55 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 2.83 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 1.54 (s, 18H); ^{13}C NMR (126 MHz, Acetone- d_6) δ 173.97, 150.07, 138.26, 131.57, 130.01, 129.20, 128.98, 126.66, 123.63, 122.82, 121.99, 118.15, 35.90, 35.77, 31.71, 30.55; IR (KBr) $\nu = 2960$ (s), 2903 (w), 2868 (m), 1725 (w), 1721 (m), 1711 (w), 1709 (s), 1703 (w), 1698 (w), 1692 (s), 1613 (m), 1414 (m), 1291 (m), 1142 (w), 868 (s), 822 (s) cm^{-1} ; HRMS (APCI): m/z Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_4$: 534.2765 $[\text{M}]^+$. Found: 534.2755.

2,7-Di-*tert*-butyl-9,10,15,16-tetrahydrodibenzo[*de,k*]pentaphene-11,14-dione (**2-9**)

化合物 **2-8** (0.22 g, 0.41 mmol)を塩化オキサリル(15 ml)に溶解させ 60 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分加熱還流した。減圧下でオキサリルを除き、残渣に塩化メチレンを加え窒素下に置換した。 -78 $^{\circ}\text{C}$ に冷却し無水 aluminum chloride (0.83 g, 6.2 mmol)を加え、徐々に昇温させ -30 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間攪拌した。水を加えてクエンチし、塩化メチレンで抽出した。有機層を水、1 M 塩酸、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過で乾燥剤を除き、ろ液を濃縮、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(ethyl acetate/dichloromethane 50%)で精製することで **2-9** (0.19 mg, 95%)を黄色固体として得た。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 9.62 (s, 2H), 9.08 (s, 2H), 8.73 (s, 2H), 7.70 (s, 2H), 3.55 (t, $J=7.0$ Hz, 4H), 3.11 (t, $J=7.0$ Hz, 4H), 1.56 (s, 18H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 198.81, 150.12, 133.72, 132.01, 130.46, 129.28, 128.62, 127.60, 124.79, 123.87, 121.21, 116.93, 38.92, 35.39, 31.49, 29.04; IR (KBr) $\nu = 2953$ (s), 2923 (s), 2904 (w), 2868 (m), 2854 (m), 1693 (s), 1681 (m), 1607 (m), 1582 (w), 1338 (m), 1321 (w), 1282 (w), 1265 (w), 1245 (w), 1224 (s), 1202 (m), 1171 (m), 1138 (m), 1023 (w), 917 (w), 905 (w), 868 (w), 831 (s) cm^{-1} ; HRMS (ESI, positive): m/z Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Na}$: 521.2451 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Found: 521.2449.

2,7-di-*tert*-butyl-9,10,11,14,15,16-hexahydrodibenzo[*de,k*]pentaphene-11,14-diol (**2-10**)

化合物 **2-9** (133 mg, 0.27 mmol)を塩化メチレン(20 mL)とエタノール(10 mL)の混合溶媒に溶解させ、窒素下で水素化ホウ素ナトリウム(60 mg, 1.59 mmol)を加えた。室温で 2 時間攪拌させ、1M HCl 水溶液でクエンチした。ジクロロメタンで抽出後、有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過により乾燥剤を除き、ろ液を濃縮、残渣を 6% 含水シリカゲルカラムクロマトグラフィー(DCM / AcOEt=1 / 1)で精製することで、**2-10** (94 mg, 69%)をジアステレオマー混合物として得た。この混合物のまま、次の反応に用いた。

2,7-di-*tert*-butyl-12,13-dihydrodibenzo[*de,k*]pentaphene(**2-11**)

ジアステレオマー混合物の **2-10** (94 mg, 0.19 mmol) を窒素下、ベンゼン(25 ml) に溶解させた。この溶液に *p*-toluenesulfonic acid monohydrate を触媒量加え、80 度で 30 分加熱攪拌した。反応溶液にヘキサンを加え、0 度に冷却し、速やかに 6% シリカゲルカラムクロマトグラフィー(DCM / hexane=1 / 1) に通すことで目的物 **2-11** (86 mg, 97%) を黄色固体として得た。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.14~8.11 (m, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.67~7.64 (m, 4H), 7.47~7.41 (m, 4H), 4.56 (s, 4H), 1.49 (s, 18H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 148.79, 133.93, 132.79, 132.67, 131.90, 130.66, 126.90, 126.10, 125.46, 124.13, 122.69, 121.73, 117.62, 35.03, 31.72, 31.29.

—第3章—

t*Bu₂-(C₆F₅)₂-シグマレンの合成・単離と安定性*3-1 Introduction**

前章でシグマレン骨格の形成と前駆体の合成に成功したが *t*Bu₂-シグマレン(**2-1**)の合成・単離は困難であることが分かった。

前駆体から **2-1** の合成の検討を行う中で、*o*-chloranil を酸化剤として用いた場合、TCNE の有無で生成物に違いが現れることを見出した。TCNE が存在する場合、**2-1** と TCNE の Diels-Alder 付加体が結晶として得られた一方で、TCNE が存在しない系中では複雑な混合物になることが分かった。他の酸化剤を用いた場合でも同様の結果が見られたことから、**2-1** は非常に高い反応性を示し、系内にジエノフィルが存在する場合はそれを trap して結晶性の良い Diels-Alder 付加体になる一方で、ジエノフィルが存在しない場合はスピン密度の高い部分同士で分子間結合形成などをするため複雑な混合物になるのだと考えた。

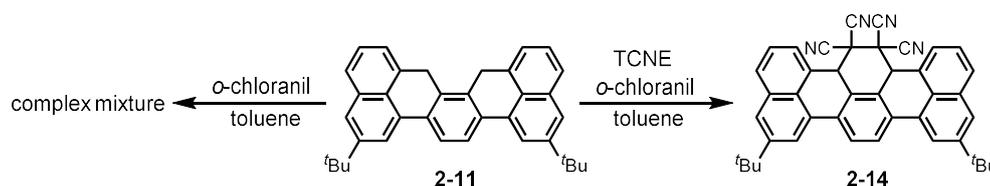


Figure 3-1. *o*-chloranil による **2-11** の酸化反応

これは特にスピンの分布しており、立体的にも保護されていない **Figure3-2b** の丸部分での副反応が一因であると考えた。そこで、この副反応を抑える目的で新たに2つのペンタフルオロフェニル基(C₆F₅基)を導入することとした。この置換基は分極性の置換基であることから、分子間で静電的な相互作用が働き結晶性向上が期待されることと、合成上導入可能¹であることから選んだ。

本章ではこのペンタフルオロフェニル基を導入することによるビラジカル性とスピン密度分布の変化を量子化学計算から見積もり、*t*Bu₂-(C₆F₅)₂-シグマレン (**3-1**)の合成と単離を行った。

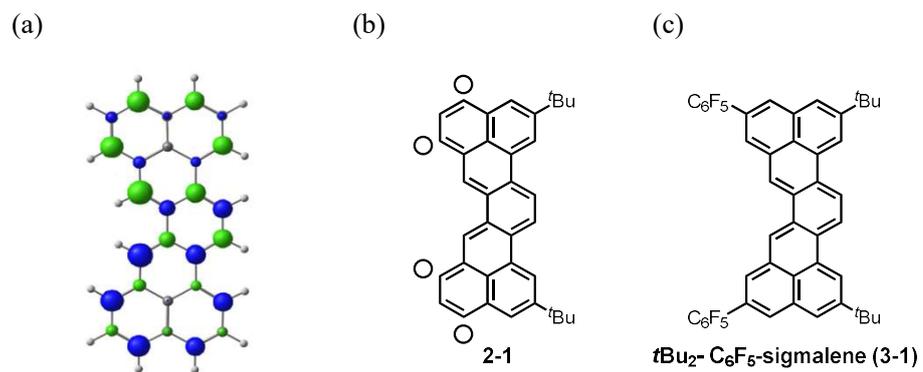


Figure 3-2. シグマレンの(a) スピン密度分布 (calculated at UB3LYP/6-31G*)と(b)2-1 (c) 3-1の構造

3-2 ビラジカル性とスピン密度分布

量子化学計算(UB3LYP/6-31G*)を行い、ペンタフルオロフェニル基を導入することによる、ビラジカル性とスピン密度分布への影響を調べた。計算コストの関係で *t*Bu 基のないものに関して計算した。その結果、ペンタフルオロフェニル基の導入前後でビラジカル性は 44% と 43% でほとんど変化しておらず、スピン密度分布にもほとんど変化はないということが分かった。

したがって、ペンタフルオロフェニル基を導入しても従来目的としていた *o*-キノジメタン骨格に由来する特性が発現すると判断し、この化合物の合成を行った。

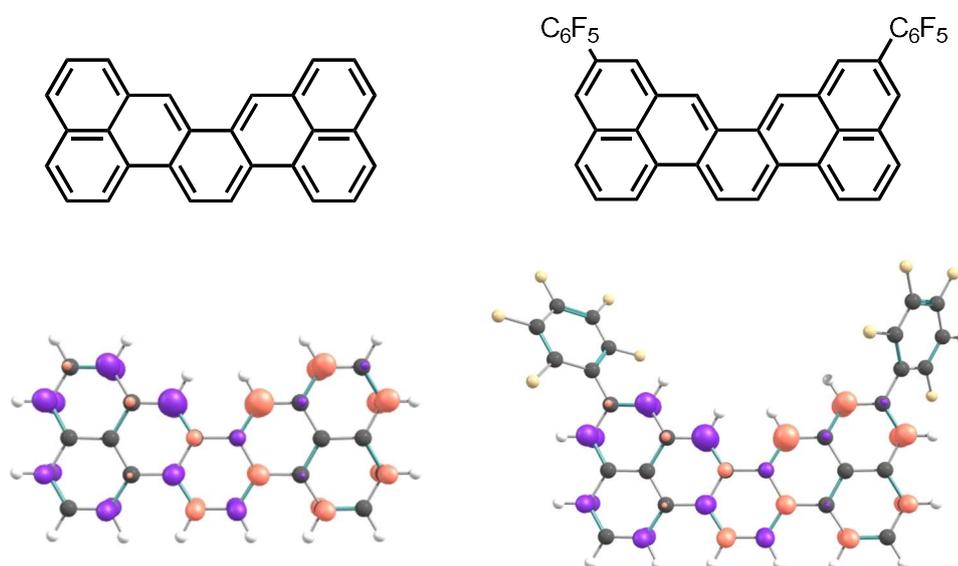
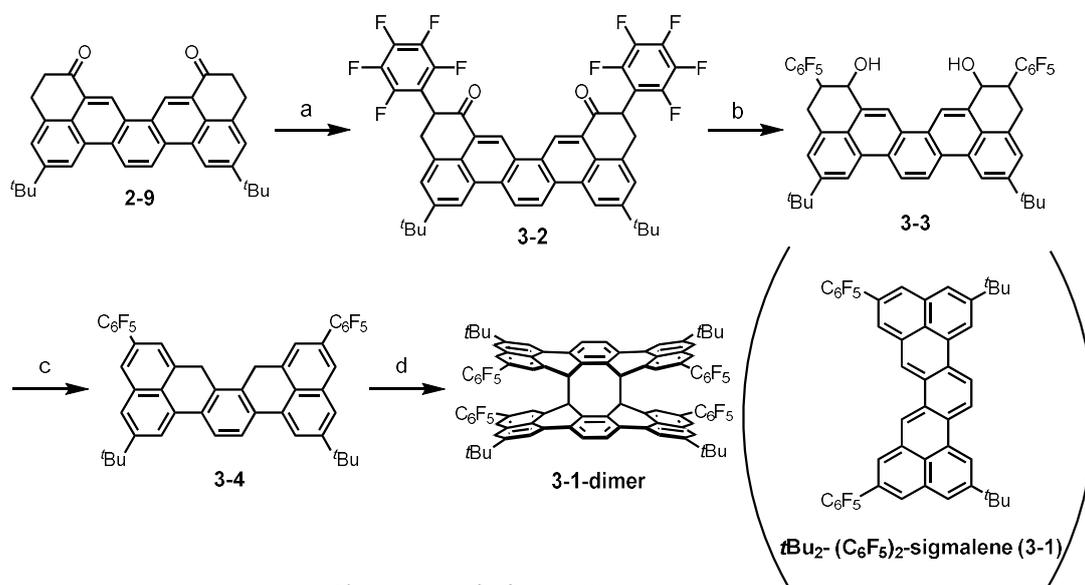


Figure 3-3. スピン密度分布図 (calculated at UB3LYP/6-31G*)

3-3 $t\text{Bu}_2\text{-(C}_6\text{F}_5)_2\text{-}$ シグマレンの合成Scheme 3-1. $t\text{Bu}_2\text{-(C}_6\text{F}_5)_2\text{-}$ シグマレンの合成ルート

Reagents and condition: (a) NaH, hexafluorobenzene, THF, reflux, 25% yield; (b) NaBH₄, DCM/EtOH= 66%, rt, 69% yield; (c) $p\text{-TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, benzene, 70 °C, quant; (d) DDQ, toluene, 50 °C. DDQ=2,3-dichloro-5,6-dicyano- p -benzoquinone.

前章で合成した **2-9** に対して芳香族求核置換反応により **3-2** を得た。続く還元と脱水によりジヒドロ前駆体 **3-4** を合成することに成功した。

このジヒドロ前駆体を等量の DDQ と脱気トルエン溶液中で反応させた。混合直後はオレンジ色だった(**Figure 3-4b**)が、55 度で加熱していると 20 分程度経過した時点で黄緑色(**Figure 3-4c**)になった。興味深いことにこの黄緑色の溶液は室温に戻すと黄色へと変化した(**Figure 3-4d**)。また、再び過熱すると黄緑色に変化し、温度に依存する可逆な色の変化を示した。室温で再結晶をすることで薄い黄色の結晶を得た。X線結晶構造解析の結果 **3-1-dimer** であることが分かった。

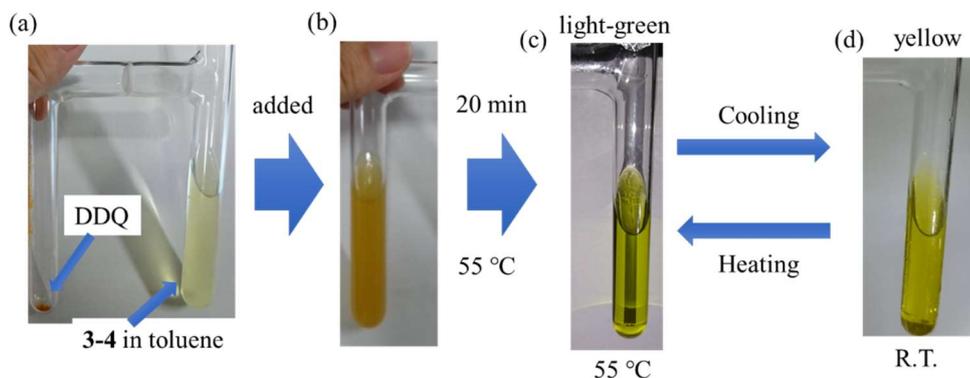


Figure 3-4. 脱気トルエン中での DDQ による酸化反応 (a) 混合前(b) 混合直後(c) 加熱後(d)室温での写真

3-4 X線結晶構造解析

1) 構造

脱気下、トルエン中から再結晶で得られた薄黄色結晶を X 線結晶構造解析した結果、シグマレン骨格は少し歪んでおり、分子間のスピンドル密度の高い部分同士で 2 つの単結合を形成している、二量体であることが分かった(**Figure 3-5**)。また、2 つのシグマレンをつなぐ結合は 1.614 Å で、一般の炭素-炭素間結合の 1.54 Å よりも長く、弱い結合であることが示唆された。

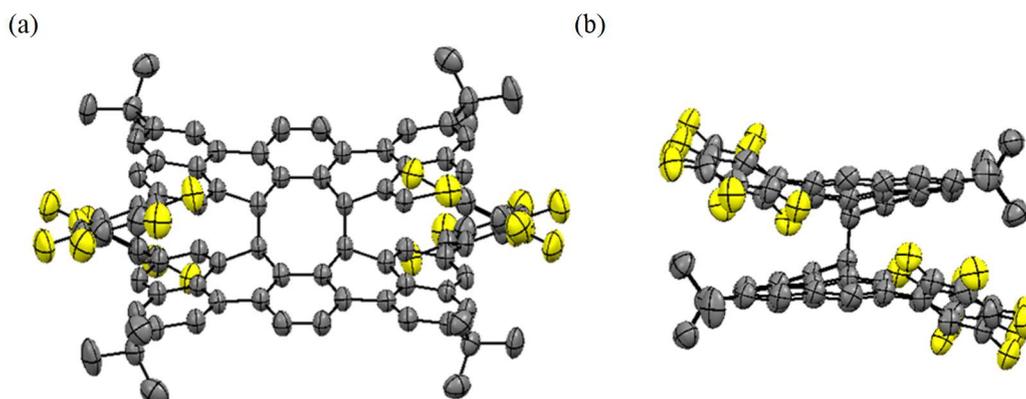


Figure 3-5. (a,b) **3-1-dimer** の ORTEP 図(a) top view と (b) side view.

(Crystal system = triclinic, $a = 9.887(3)$ Å, $b = 14.389(5)$ Å, $c = 16.586(5)$ Å, $\alpha = 107.290(12)$, $\beta = 99.772(11)$, $\gamma = 107.208(12)$, $V = 2064.46$ Å³, Space group = $P-1$, $Z = 2$, $R = 8.65$.)

結合長と harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA)の値を詳細に調べたところ、C/C'環の HOMA は (-0.87/-0.89) で他の環よりも小さい値だった。(A/A' (0.79/0.82), B/B' (0.73/0.80), D (0.90)) これらの結果、A,B,D 環は芳香族性が大きく、ベンゼンとナフタレンに近い構造をしていることが分かった。

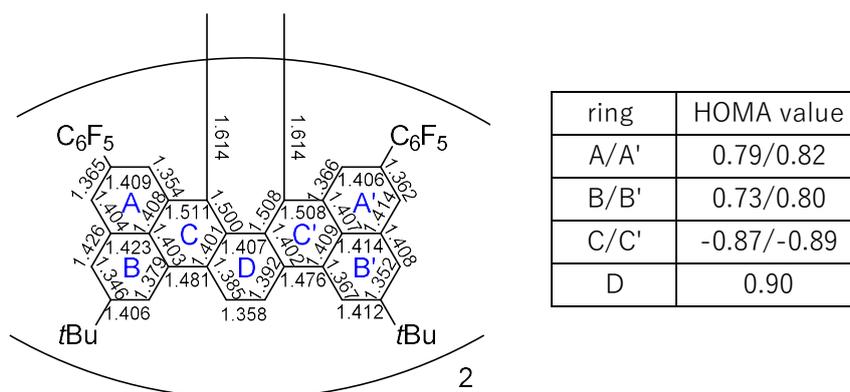
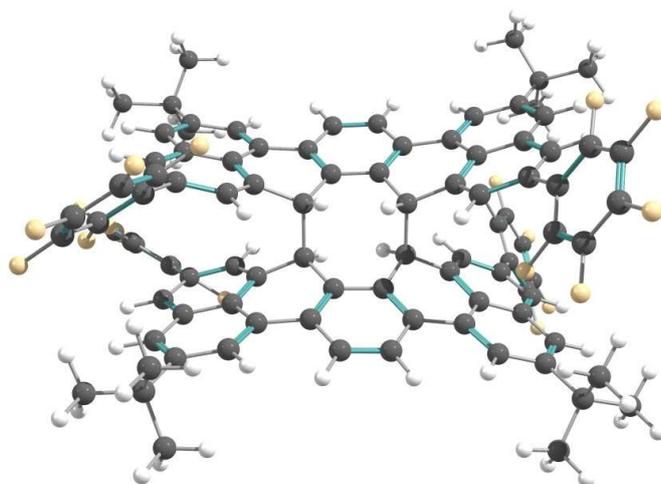


Figure 3-6. $t\text{Bu}_2-(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -シグマレンの結合長と HOMA 値

2) 二量体のコンフォメーション

ここでシグマレンの二量体には二種類の結合様式が考えられる。つまり、実際に結晶として得られた、*anti-dimer* の他にシグマレン骨格同士が重なる *syn-dimer* が考えられる (**Figure 3-7**)。この2つの二量体のエネルギーを DFT 計算から見積もった。(U)B3LYP/6-31G*で計算をしたところ、ゼロ点振動を補正したエネルギーで *anti-dimer* は *syn-dimer* よりも相対的に 28 kJ/mol 安定であることが明らかになった。これは、*t*Bu 基同士が立体的に反発するため、*syn-dimer* ではねじれた骨格になり、相対的に不安定になったのだと考えられる。化合物の相対的な安定性の面から *anti-dimer* が結晶として得られたのだと考えられる。

(a)



(b)

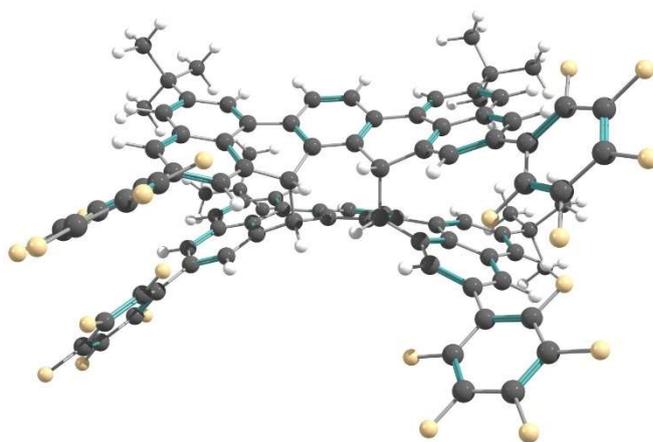


Figure 3-7. (a) *anti-dimer* と (b) *syn-dimer* の最適化構造 (calculated at UB3LYP/6-31G*)

3-5 NMR

3-1-dimer の $^1\text{H-NMR}$ を $\text{DCM-}d_2$ 中で測定したところ、先鋭なピークを示した。

特に 5.5 ppm 付近に分子間結合の根元で、ベンジル部分の水素に帰属できる特徴的なピークを示した。

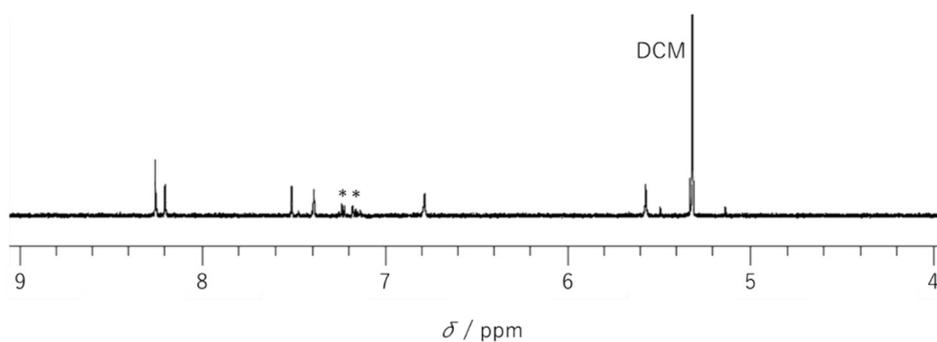


Figure 3-8. **3-1-dimer** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル ($\text{DCM-}d_2$) アスタリスクは残留トルエン

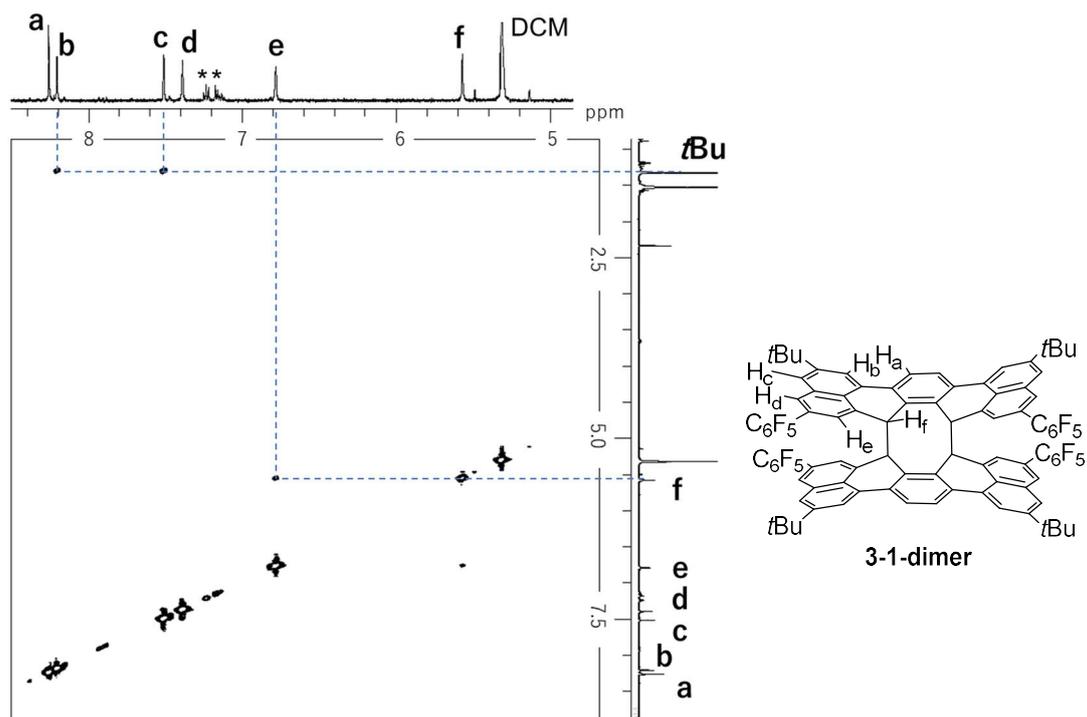


Figure 3-9. **3-1-dimer** の $^1\text{H-}^1\text{H}$ NOESY ($\text{DCM-}d_2$). アスタリスクは残留トルエン.

また、 ^1H - ^1H NOESY 測定も行い、全ての水素のピークを帰属した。5.5 ppm 付近のシングレットピークは 'f' に帰属され、その f と相関を持つのは 'e' だと帰属される。メタカップリングをしていないピークは一番低磁場のものだけだったので、これが 'a' に帰属される。tBu と相関を持ち、a と相関を持つのが 'b'、a と相関を持たないのが 'c' となる。残った、メタカップリングをしているピークが 'd' となる。

芳香族領域に他のピークがなかったことから溶液中でも二量体を維持していることが明らかになった。

3-6 3-1-dimer の安定性

二量体は固体状態で安定であった。一方溶液状態では、脱気下テトラクロロエタン溶液中、 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 暗所下で保存したところ 1 か月以上安定だった。

また、この二量体は大気下溶液状態では半減期約 2 時間で分解していきシグマレンに酸素原子が 2 つ付加したフェナレノン骨格(3-1-ox)になることが ^1H -NMR and MALDI-TOF mass spectrometry, X 線結晶構造解析より明らかになった。

ここで二量体は閉殻化合物であるため反応性に乏しいと考えられるため、溶液中で二量体は単量体との平衡にあり、単量体が酸化されて酸化物になったのだと考えられる。

(Scheme 3-2.)

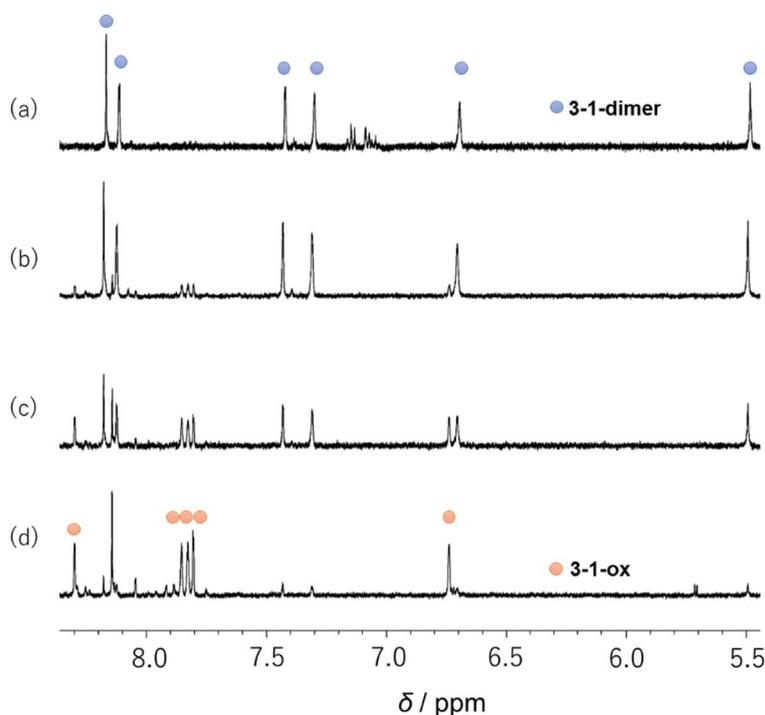
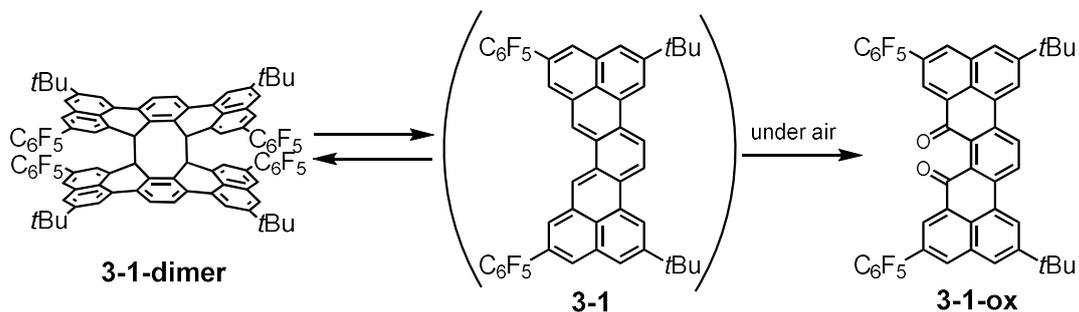


Figure 3-10. 3-1-dimer の ^1H NMR スペクトル(a) 脱気 dichloromethane- d_2 溶液中で測定、大気下で測定した溶解(b)直後 (c)2 時間後 (d)4 時間後に測定したスペクトル



Scheme 3-2. 2量体から酸化体への酸化反応

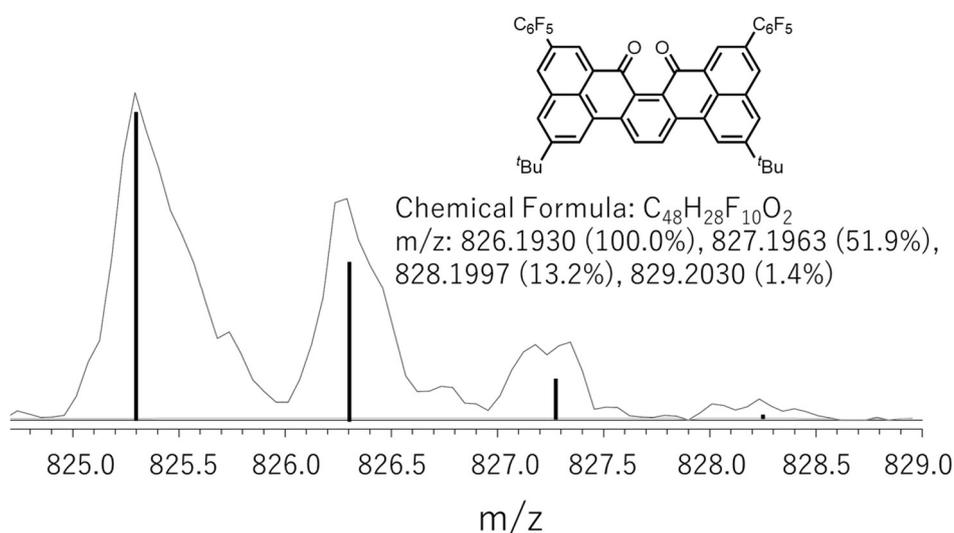


Figure 3-11. MALDI-TOF-MS スペクトルと計算した同位体分布示した黒線

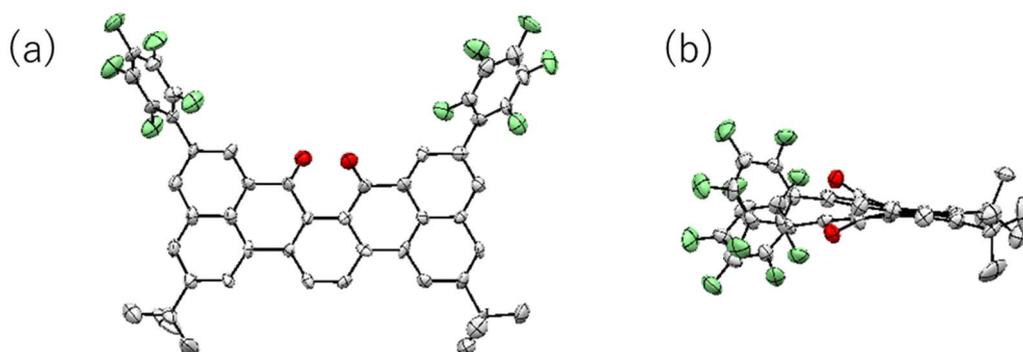


Figure 3-12. a,b) 酸化体(3-1-ox)の ORTEP 図(a) Top view と (b) side views 単純化のため水素原子を省略した。(Crystal system = monoclinic, $a = 18.47(2) \text{ \AA}$, $b = 10.192(11) \text{ \AA}$, $c = 23.26(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.874(19)^\circ$, $V = 4326(2) \text{ \AA}^3$, Space group = $P2_1/n$ (#14), $Z = 4$, $R = 18.51$.)

3-7 VT-NMR と VT-ESR

1) VT-NMR

二量体の溶液を大気下で放置すると半減期 2 時間程度で酸化体になることが前項で明らかになった。これは溶液中で二量体が一部開裂し単量体が生成していると考えた。そこで NMR から単量体を直接観測する実験を行った。具体的には温度可変 NMR 測定を行い、高温で二量体に由来するピークの減少や低温での単量体由来のピークの検出を期待した。

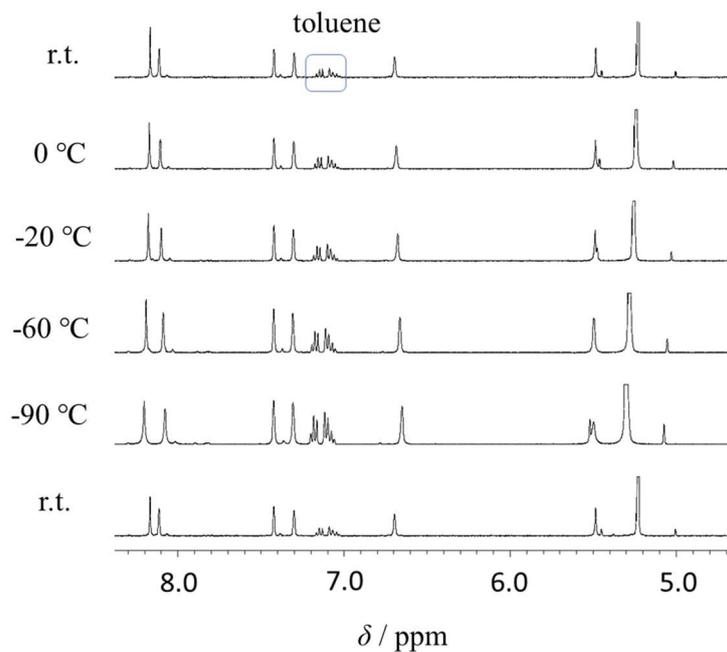


Figure 3-13. 3-1-dimer の温度可変 ^1H NMR スペクトル (in DCM-d_2)

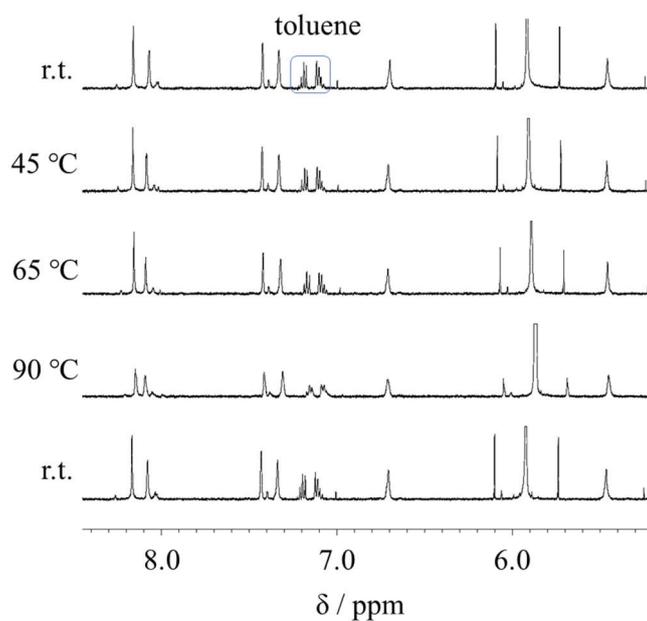


Figure 3-14. 3-1-dimer の温度可変 ^1H NMR スペクトル (in tetrachloroethane- d_2)

NMR を $-90\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で測定したが低温で新たなピークの観測も、高温での劇的な二量体由来のピークの減少も観測することはできなかった。

2) VT-ESR スペクトル

3-1-dimer の ESR スペクトルを測定すると高温で **3-1** が発生し、三重項励起種が生成していることが示唆される結果を得た。

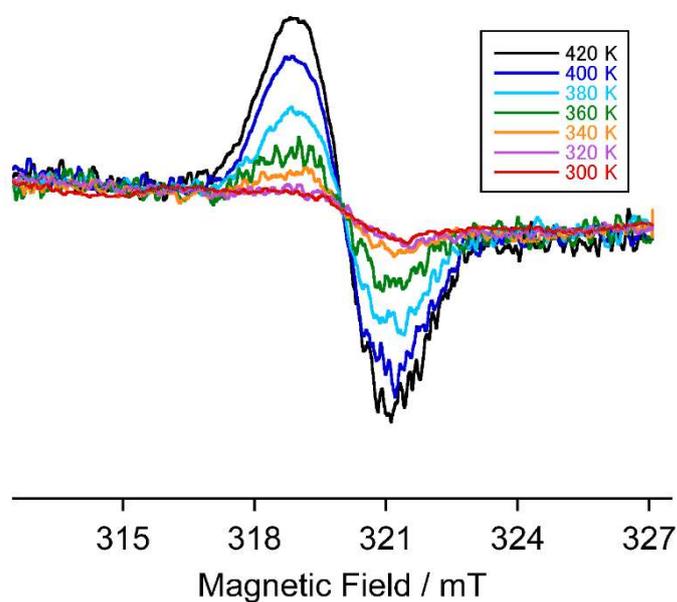
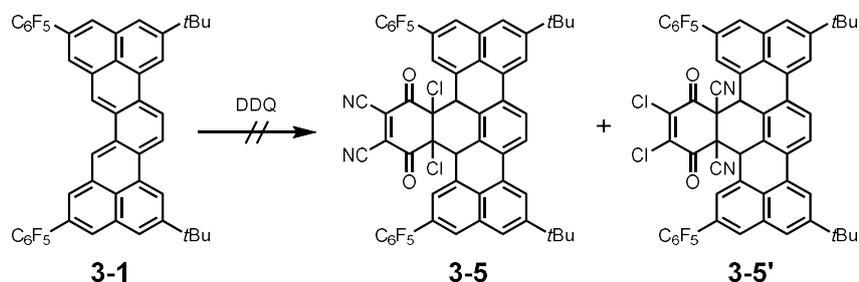


Figure 3-15. 温度可変 ESR スペクトル(in *o*-terphenyl glass).

3-8 考察

ペンタフルオロフェニル基を導入することで目的物 **3-1** を二量体として単離することに成功した。2章で観測された酸化剤とシグマレンとの Diels-Alder 付加体は単離されなかった。



Scheme 3-3. DDQ と **3-1** の Diels-Alder 反応

これは理論上、起こりうる反応だが、**3-4** の酸化が先に進行したため DDQ が消費され、ほとんど生じなかったのだと考えられる。第2章での考察通り、反応性の高さから複雑な混合物になってしまい、生成物の同定が困難であったシグマレンは新たに置換基を導入することで、反応箇所を抑え二量体として単離することができた。

また、NMR からシグマレンは脱気溶液中で2量体を維持していることが示唆された。一方で大気下では半減期2時間程度で酸化体になることが分かった。二量体は閉殻であり酸化体になりにくいと考えられるため、一部開裂した単量体 (**3-1**) を経由して酸化されたのだと考えられる。また、この **3-1** の検出のために温度可変 NMR を測定したが低温での新たなピークの検出も高温での二量体由来のピークの減衰も見られなかった。低温で新たなピークが現れなかったのは、二量体平衡が二量体側に偏ったためだと考えられ、高温でもピークに変化が見られなかったのは 90 °C での開裂量が少なかったためだと考えた。

Figure 3-4. で温度に依存して可逆的に溶液の色が変化するのは二量体から単量体への開裂を見ているのだと考えられる。そこで4章ではこの **3-1** の二量体反応などの反応性に関して詳細に調べた。

3-9 結論

反応性を抑制するためペンタフルオロフェニル基を導入することでシグマレン(**3-1**)を二量体として単離することに成功した。また、NMR より溶液中でも二量体を維持していることが示唆されたが、大気下溶液状態で放置すると半減期約2時間で酸化体(**3-1-ox**)に変化することが分かった。二量体は閉殻で反応性が低いと考えられるため、この酸化反応は二量体が一部開裂して生成した単量体を経由していると考えられる。

3-10 参考文献

(1) Uchida, K.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T.; Hatano, S., Inoue, K. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1823 – 1829.

3-11 Experimental section**General**

湿気や空気に対して不安定な化合物を扱う反応は、窒素雰囲気下で無水溶液を用いて行った。トルエンは水素化カルシウムを用いて乾燥させ、蒸留したものを使用した。また、ジクロロメタン、エタノール、ベンゼンは Kanto Chemical Co. Inc. のものを使用した。

カラムクロマトグラフィーはシリカゲル[Silica gel 60N (Kanto Chemical Co., Inc.)]を使用して行った。

$^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルは JEOL ECS400, ECA500, Agilent VNS600 の装置を用いて測定した。化学シフトは $^1\text{H-NMR}$ では tetramethylsilane (0.00 ppm) を内標準として使用し、 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra では測定溶媒の CHCl_3 (77.00 ppm) を基準として使用した。

High resolution mass spectra は Thermo Fisher Scientific Orbitrap XL (ESI) と Bruker micrOTOF II spectrometer (APCI) を用いて測定した。IR は JASCO FT/IR-660 M で測定した。

2,7-di-*tert*-butyl-10,15-bis(perfluorophenyl)-9,10,15,16-tetrahydrodibenzo[*de,k*]pentaphene-11,14-dione (**3-2**)

化合物 **2-9** (99 mg, 0.20 mmol), 60% sodium hydride in mineral oil (1.0 g, 25 mmol), hexafluorobenzene (3.5 mL, 30 mmol) を窒素下で混合し、THF(16mL) を加えて 65 °C で 3 時間加熱攪拌した。室温に戻した後、水でクエンチしジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥剤をろ過で除き、ろ液を濃縮、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(DCM/hexane, 50%) で精製した。化合物 **3-2** (41 mg, 25%) を黄色固体として得た。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 9.68 (s, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.80 (s, 2H), 7.72 (s, 2H), 4.76 (dd, $J = 13.8$ Hz, 5.4 Hz, 2H), 4.04 (t, $J = 14.4$ Hz, 2H), 3.62 (dd, $J = 15$ Hz, 6.0 Hz, 2H), 1.58 (s, 18H); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ 193.40, 150.55, 145.41, 140.67, 137.75, 132.27, 132.06, 130.54, 129.24, 127.75, 127.16, 125.00, 124.31, 122.54, 117.55, 112.46, 44.51, 35.47, 34.54, 31.47; IR (KBr) $\nu = 3421$ (br), 2965 (s), 2908 (w), 2872 (m), 1708 (m), 1702 (m), 1693 (m), 1658 (w), 1612 (w), 1523 (s), 1502 (s), 1494 (m), 1366 (w), 1222 (m), 1162 (w), 1120 (m), 1092 (m), 1005 (s), 954 (s), 908 (w), 870 (w), 824 (m), 761 (w), 738 (w) cm^{-1} ; HRMS (ESI, positive): m/z Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{F}_{10}\text{O}_2\text{Na}$: 853.2135 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Found: 853.2141.

2,7-di-*tert*-butyl-10,15-bis(perfluorophenyl)-9,10,11,14,15,16-hexahydrodibenzo [de,k]pentaphene-11,14-diol (**3-3**)

化合物 **3-2** (41 mg, 0.05 mmol) を塩化メチレン(8 mL) とエタノール(4 mL) の混合溶媒に溶解させ、窒素下で水素化ホウ素ナトリウム(20 mg, 0.53 mmol) を加えた。室温で 2 時間攪拌

させ、NH₄Cl 水溶液でクエンチした。ジクロロメタンで抽出後、有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過により乾燥剤を除き、ろ液を濃縮、残渣を6% 含水シリカゲルカラムクロマトグラフィー(DCM / hexane=2 / 1)で精製することで、**3-3** (28 mg, 60%)をジアステレオマー混合物として得た。この混合物のまま、次の反応に用いた。

2,7-di-*tert*-butyl-10,15-bis(perfluorophenyl)-12,13-dihydrodibenzo[*de,k*]pentaphene (**3-4**)

ジアステレオマー混合物の **3-3** (18 mg, 0.02 mmol)を窒素下、ベンゼン(7 ml)に溶解させた。この溶液に *p*-toluenesulfonic acid monohydrate を触媒量加え、80度で30分加熱攪拌した。反応溶液にヘキサンを加え、0度に冷却し、速やかに6%シリカゲルカラムクロマトグラフィー(DCM / hexane=1 / 1)に通すことで目的物 **3-4** (19 mg, quant)を黄色固体として得た。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.77 (s, 2H), 8.59 (s, 2H), 8.25 (s, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.00 (s, 2H), 4.39 (s, 4H), 1.52 (s, 18H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 150.13, 144.72, 144.62, 140.41, 133.18, 133.02, 130.41, 129.85, 129.54, 129.16, 124.89, 124.60, 124.40, 121.58, 119.22, 116.94, 116.04, 35.25, 35.18, 31.54; HRMS (APCI): m/z Calcd for C₄₈H₃₂F₁₀: 799.2417 [M+H]⁺. Found: 799.2409.

σ-dimer of 2,7-di-*tert*-butyl-10,15-bis(perfluorophenyl)-Sigmarene (**3-1-dimer**)

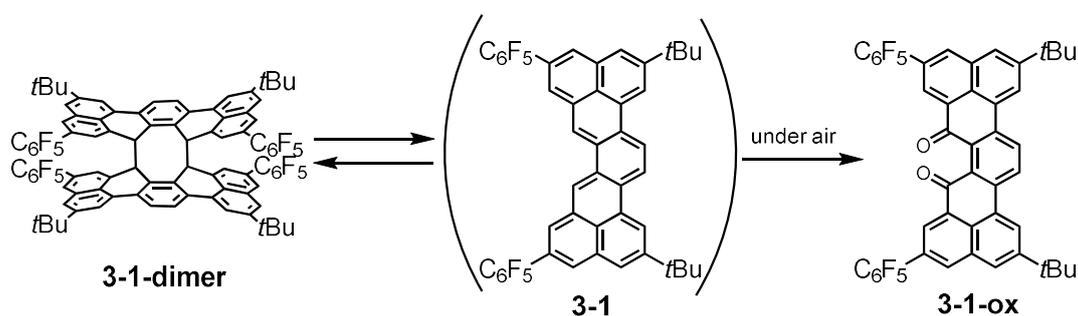
化合物 **3-4** (19 mg, 0.02 mmol)を脱気下トルエン(7 ml)中で DDQ (5.4 mg, 0.02 mmol)と混合し、55 °C で 30 分間加熱した。室温で溶媒を濃縮し、薄い黄色結晶を得た。¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.26 (s, 2H), 8.21 (s, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.39 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 5.58 (s, 2H), 1.33 (s, 18H); HRMS (APCI): m/z Calcd for C₉₆H₆₀F₂₀: 1593.4448 [M+H]⁺. Found: 1593.4436.

—第4章—

シグマレンの反応性

4-1 Introduction

前章の $t\text{Bu}_2\text{-(C}_6\text{F}_5)_2\text{-}$ シグマレン(**3-1**)合成において、二量体(**3-1-dimer**)のトルエン溶液は温度に依存して色が変わることや空气中で徐々に酸化されることが観測された。



Scheme 4-1. **3-1-dimer** の二量化平衡と酸化反応

二量体 **3-1-dimer** は閉殻化合物であり酸化されていくと考えられるため、溶液状態において、**3-1** は二量体と単量体の平衡にあり単量体が酸化されることで **3-1-ox** を生じたのだと考えられる。本章ではこのシグマレンの可逆な二量化反応に関して温度可変 UV-vis 測定とレーザーフラッシュフォトリシス(LFP)測定から詳細に調べた。また、前記のとおり **3-1** は軌道の対称禁制である[4+4]二量化反応が遮光下でも進行することを示唆する結果を観測しているが、対称許容である[4+2]反応が進行するののかという点に着目してフマロニトリルを用いて詳細に調べた。

本章では従来、その反応性の高さから明らかにされてこなかった *o*-キノジメタン骨格由来の反応性に関して解明した。

4-2 シグマレンの二量化挙動

二量体の *o*-dichlorobenzene 溶液は室温で薄い黄色だったが、85 °C まで加熱すると薄緑色になった。この色の変化は二量体が単量体に解離したことに由来すると考え、温度可変 UV 測定から、詳細にこの二量化平衡に関して調べた。

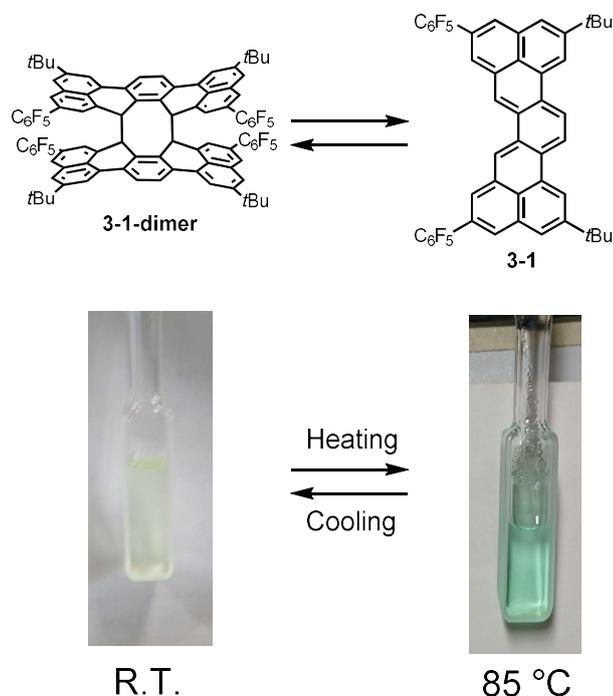


Figure 4-1. シグマレン二量体の *o*-dichlorobenzene 溶液の写真. 可逆な色の変化が観測された。

1) 温度可変 UV-vis 測定

二量体の *o*-dichlorobenzene 溶液 (1.7×10^{-4} M) は室温で 378 nm に吸収を持ち、707 nm に弱い吸収を示すことが UV-vis 測定より明らかになった。このサンプルの温度を徐々に上げていくと 707 nm のピークが大きくなり 378 nm のピークが少し減少することが分かった (**Figure 4-2**)。また、一度加熱した後で室温に戻すとスペクトルも戻っていき、最終的に加熱前と同じスペクトルになることが測定より明らかになった。このことは、遮光下にも関わらず、光許容熱禁制である [4+4] 反応が可逆に進行したことを示している。

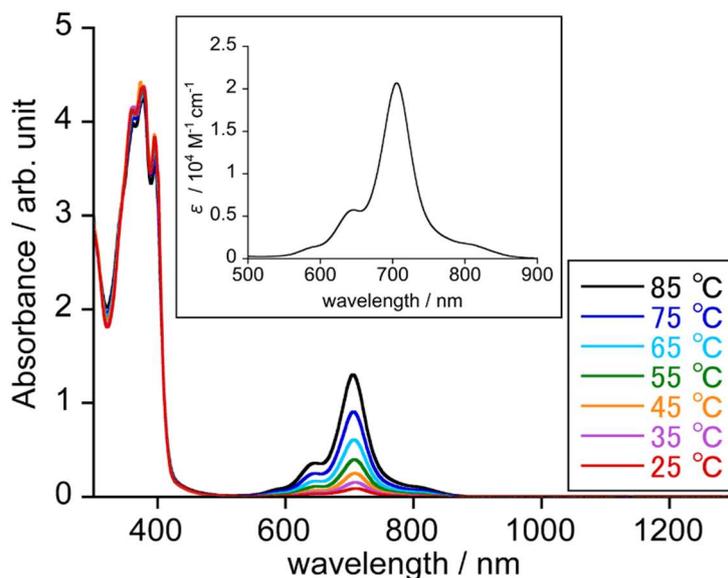


Figure 4-2. 3-1-dimer の *o*-dichlorobenzene 溶液の温度可変 UV-vis スペクトル

高温での長波長領域の吸収を帰属するために多電子励起状態を考慮できる NEVPT2 計算を ORCA Program (Version 4.1.1.)で行った。NEVPT2(2,2)/6-31G*計算より、シグマレンの第一励起状態(S_1)は $2A_1$ でビラジカル種に特徴的¹な HOMO, HOMO \rightarrow LUMO, LUMO の二重励起であった。また、この基底状態(S_0)から S_1 への励起エネルギーは 1.64 eV (755 nm)だと見積もられ、禁制であることから、820 nm の弱い吸収がこれに帰属される。

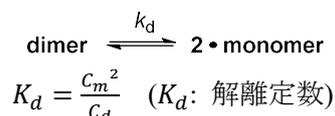
更に、この計算よりシグマレンの基底状態(S_0)から第二励起状態(S_2)への励起が HOMO \rightarrow LUMO 遷移に帰属され、その励起エネルギーと oscillator strength は 1.86 eV (667 nm) と $f=0.57$ だと見積もられた。したがって、707 nm に観測された吸収がこの $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移に帰属される。

この 707 nm の吸収が $S_0 \rightarrow S_2$ の 0-0 遷移に帰属される一方、645 nm と 590 nm は S_2 励起状態の異なる振動準位への 0-1 遷移と 0-2 遷移だと考えられる。

2) 二量化平衡のエントロピーとエントロピー²

前節の温度可変 UV-vis スペクトルから 85 °C での解離定数 K_d と単量体のモル吸光係数 ε_m を算出し、そこからファントホッフプロットによりシグマレンの二量化平衡のエントロピーとエントロピーを求めた。

まず二量化と単量化の平衡は以下のように表せる。



全体の濃度を C とすると単量体と二量体の濃度 monomer (C_m) and dimer (C_d) を用いて以下のようなになる。

$$C = C_m + 2C_d$$

ここで単量体の割合を α とすると

$$\alpha = \frac{C_m}{C}$$

となり、代入することで

$$C = \alpha C + \frac{2C^2\alpha^2}{K_d}, \quad K_d = \frac{2C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (\text{eq. 1})$$

が得られる。

見かけのモル吸光係数 E (effective molar absorption coefficient) は測定で得られる吸光度 A (Absorbance) と C で表される。

また、Lambert-Beer の法則より E は二量体と単量体のモル吸光係数 monomer (ε_m) and dimer (ε_d) を用いて表すこともできる。

$$A = E \cdot C = C_m \varepsilon_m + C_d \varepsilon_d$$

$$E = \frac{A}{C} = \frac{C_m}{C} \varepsilon_m + \frac{C_d}{C} \varepsilon_d = \alpha \varepsilon_m + \frac{1-\alpha}{2} \varepsilon_d$$

また、707 nm では $\varepsilon_d = 0$ なので

$$E = \alpha \varepsilon_m, \quad \alpha = \frac{E}{\varepsilon_m}$$

となる。また、この式を (eq. 1) に代入すると

$$C = \frac{\varepsilon_m(\varepsilon_m - E)}{2E^2} K_d, \quad E = \frac{-\varepsilon_m k_d \pm \sqrt{\varepsilon_m^2 k_d^2 + 8C\varepsilon_m^2 k_d}}{4C} \quad (\text{eq. 2})$$

(eq. 2) が得られる。 C and E は使用したサンプル量と測定で得られる値である。85 度で濃度を変更し 7 回測定した結果をプロットした図を **Figure 4-3** に示す。(eq. 2) でフィッティングすることで、85 度での K_d と単量体の 707 nm のモル吸光係数 ε_m が得られた。

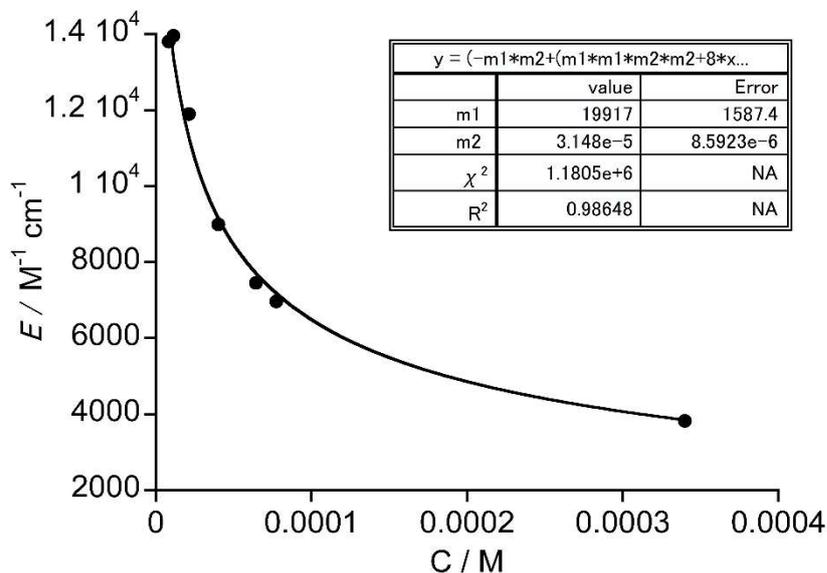


Figure 4-3. 3-1 の 707 nm での E (Effective molar absorption coefficient) と全濃度の関係. 点
は実験による測定値で近似曲線は(eq. 2) でフィッティングした結果($K_d = 3.15 \times 10^{-5} \text{ M}$
and $\epsilon_m = 1.99 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Figure 4-3. のフィッティングにより、85 °Cでは $K_d = 3.15 \times 10^{-5} \text{ M}$ であることが分かった。
したがって、この温度で、約 19%の二量体が単量体になっていることが示唆された。
また、各温度における α の値は測定から求まる E と **Figure 4-3.** で求めた ϵ_m から eq. 3 から導
出できる。

$$\alpha = \frac{E}{\epsilon_m} \text{ (eq.3)}$$

ここから K_d を(eq. 1)より求めることができるので、 K_d の温度依存性をファントホッフプ
ロットとして描図した(**Figure 4-4.**)。

第4章

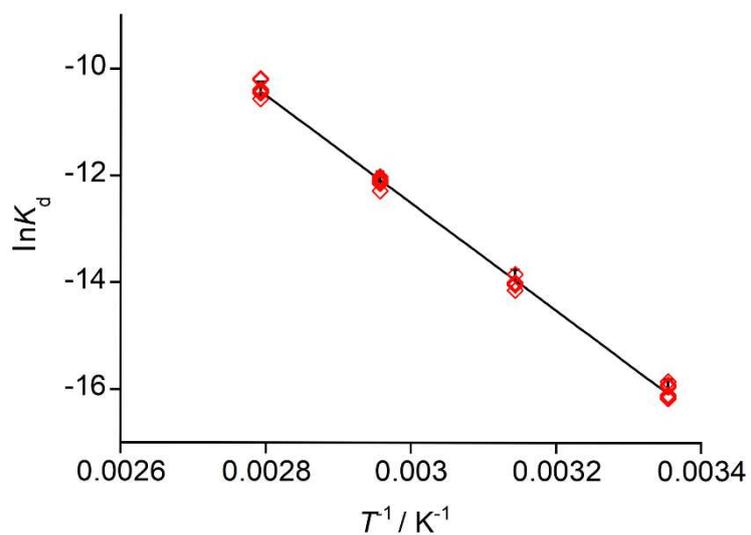


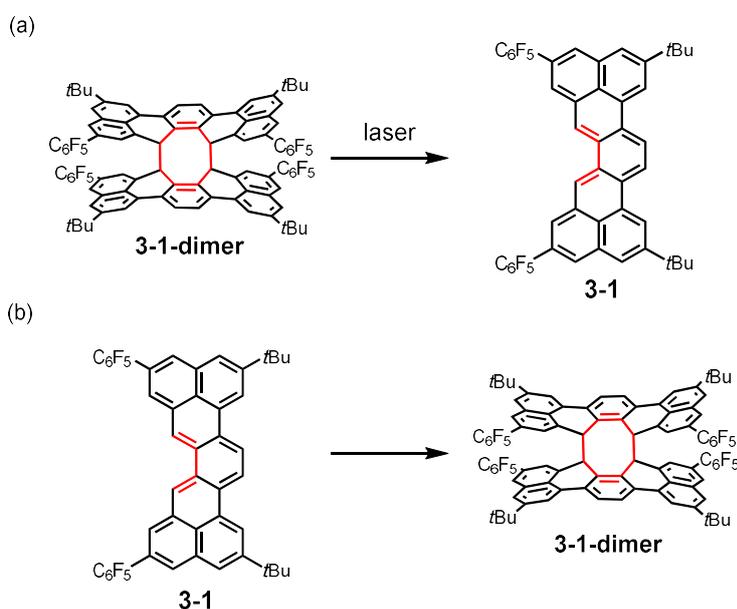
Figure 4-4. van't Hoff plot. 近似直線は $\ln K_d = 17.693 - 10068 T^{-1}$ ($R = 0.99855$)

ファントホッフプロットの傾きと切片から二量平衡のエンタルピーとエントロピーはそれぞれ $83.7 \pm 0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と $147.0 \pm 2.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であることが分かった。つまり二量体の方が単量体よりも 84 kJ/mol 安定だった。

4-3 シグマレン二量化の反応速度

1) LFP 測定

この[4+4] 反応の反応速度に関してより詳細に調べるため、laser-flash photolysis (LFP) 測定を行った。Nd:YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, ca. 7 mJ, 4 ns pulse width)のレーザーを二量体のトルエン溶液に照射し、吸収スペクトル変化の時間依存性を測定した。その結果、照射直後に85 °CでのVT-UV 測定した場合と形状が同じである700 nm を中心とする吸収が観測された (**Figure 4-5**)。この吸収は時間経過とともに二次の速度式に従って減衰していった。したがって、レーザー照射により二量体から単量体が生成し、時間経過とともに再び二量化したことが示唆された。



Scheme 4-2. (a)レーザー照射による単量体の生成と(b)二量化反応

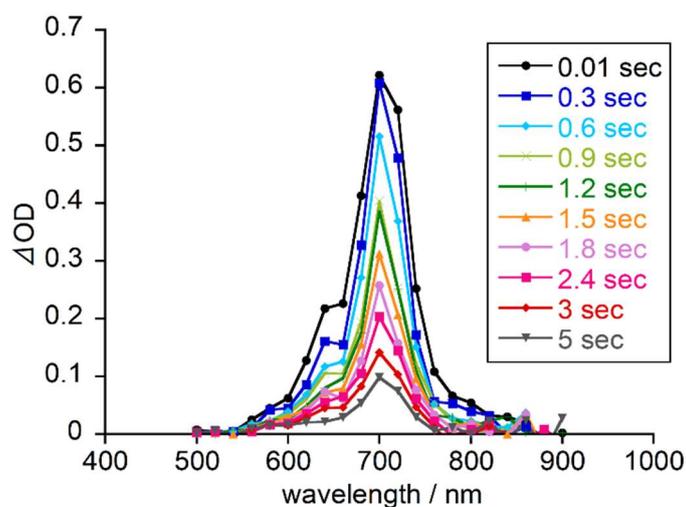
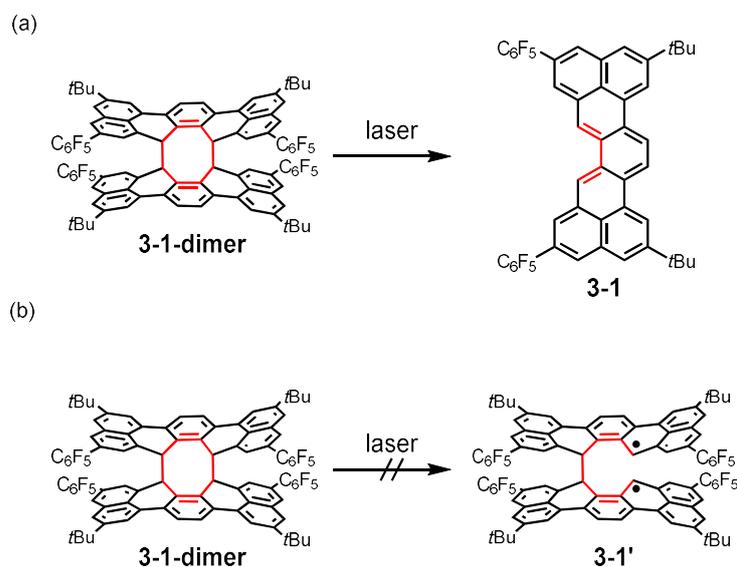


Figure 4-5. 室温下シグマレン二量体のトルエン溶液にパルスレーザーを照射後の吸光度変化の時間依存性

濃度を変えて LFP 測定すると半減期に変化が見られた。具体的には **Figure 4-6** に示すように、濃度を約半分にすると半減期が2倍に長くなるということが分かった。これはシグマレン二量体からパルスレーザーより生成した単量体が二分子反応を経て二量化していることを示している。1分子反応になるため、レーザー照射により **3-1'** が生成していないということが明らかになった。



Scheme 4-3. レーザー照射による(a)単量化反応と(b)結合開裂反応

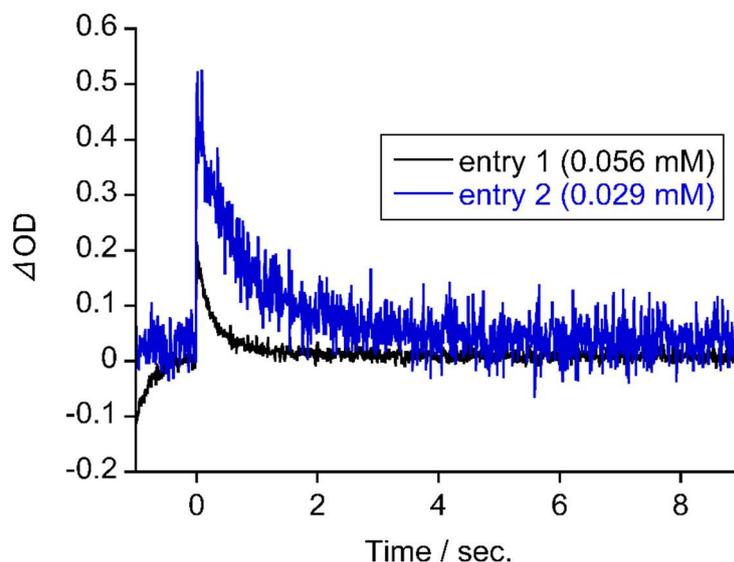


Figure 4-6. 60 °Cで測定した吸光度変化の時間-濃度依存性 (1回目は740 nmをモニターした。2回目は1回目と比べると濃度が薄く、変化が分かりにくいいため710 nmを観測波長としたため、立ち上がりの強度に差がある。)

2) シグマレン二量化反応の活性化エンタルピーと活性化エントロピー

次に、この[4+4]二量化の速度を 293 K ~343 K の間で測定した過渡吸収測定の結果から活性化エンタルピーと活性化エントロピーを求めた。

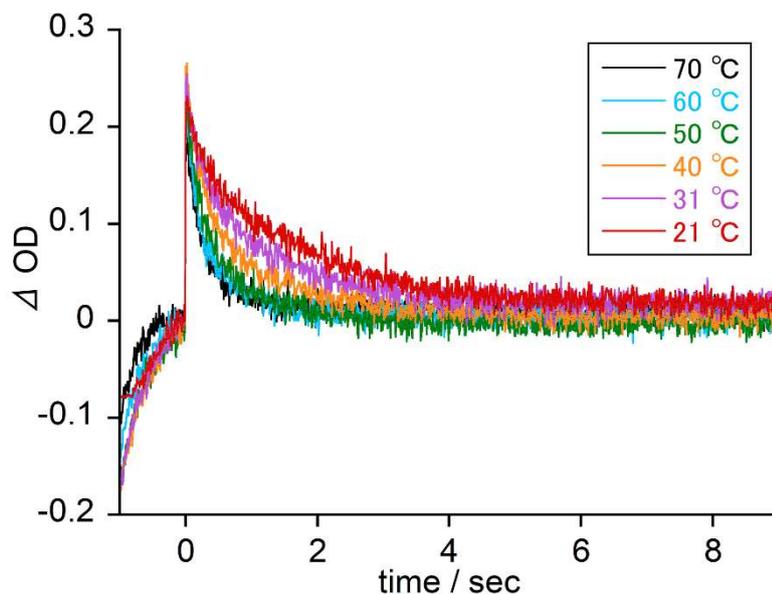
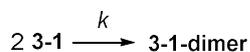


Figure 4-7. レーザー照射により生成した **3-1** の 740 nm の過渡吸収 **3-1** の半減期は 21 °C で約 0.8 秒、70 °C で約 0.2 秒。

まず、**3-1** の二量化は以下のように表せられる。



二量化の反応速度 v は反応速度定数 k を用いて定義される。

$$v = -\frac{d[3m]}{dt} = k[3m]^2, \quad -k dt = \frac{d[3m]}{[3m]^2}$$

[3m] は **3-1** の濃度である。この積分を $t=0$ (初期濃度: $[3m] = [3m]_0$) から t (濃度: $[3m]$) の間で計算すると以下ようになる。

$$\int_0^t -k dt = \int_{[3m]_0}^{[3m]} \frac{d[3m]}{[3m]^2}$$

$$-kt = \frac{1}{[3m]_0} - \frac{1}{[3m]}, \quad \frac{1}{[3m]} = kt + \frac{1}{[3m]_0}$$

$$\text{(half-life: } [3m] = \frac{[3m]_0}{2}) \quad \frac{2}{[3m]_0} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[3m]_0}, \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[3m]_0}$$

以上のように反応速度定数 k は濃度の逆数; $\frac{1}{3m}$ を時間に対してプロットすることで、その傾きから導出できる。

濃度の時間依存性は LFP 測定から算出でき、 ΔOD が一定になる前の $t=0.01\sim 1$ 秒後に関して解析を行った。この解析をするのに必要なモル吸光係数 ϵ は、前項の VT-UV の測定結果から、モニター波長のモル吸光係数を算出して使用した。

測定に用いた溶媒は異なるが、吸収スペクトルがほとんど同じだったため、使用した。

$$\frac{1}{[3m]} = \frac{\epsilon}{\Delta OD}$$

この反応速度定数の温度依存性を算出し Eyring plot を描図した(**Figure 4-8**)。

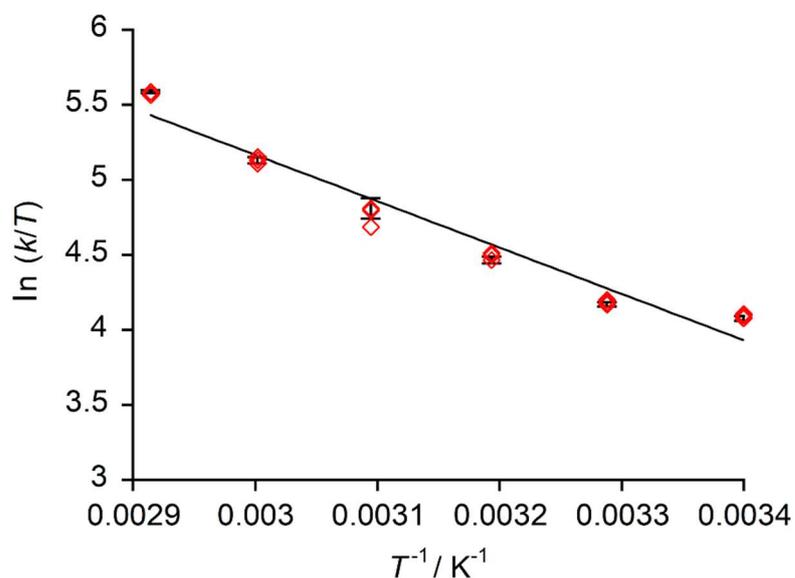


Figure 4-8. Eyring plot. 近似直線は $\ln(k/T) = 14.432 - 3088.7T^{-1}$ ($R=0.97563$).

この Eyring plot の結果、二量化反応の活性化エンタルピーと活性化エントロピーは 25.7 ± 1.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と -77.5 ± 4.6 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ だった。活性化エントロピーが負だったのは二量化反応であるためだと考えられる。

4-4 Diels-Alder reaction

前項でシグマレン二量体が可逆な[4+4]反応を示すことが明らかになった。一方、本項ではこのシグマレンが[4+2]反応するのかに焦点を当てた。具体的にはシグマレンとフマロニトリルの Diels-Alder 反応が進行するかという点を明らかにする実験を行った。

脱気下 NMR チューブ内で **3-1-dimer** と フマロニトリルを混合し tetrachloroethane- d_2 で室温 NMR の測定をした(**Figure 4-9**)。1 日後、青丸で示した **3-1-dimer** 由来のピークが消え、きれいに 3 ~ 5 ppm に同じ積分比の 4 つのピークが現れた。また、この NMR スペクトルは 90 度に加熱したり暗所下で 1 か月程度放置しても変化はなかった。

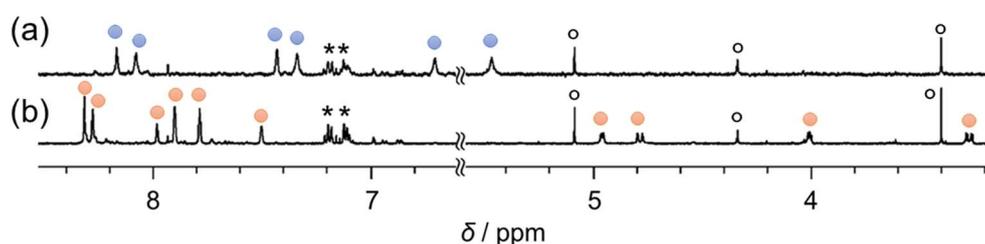
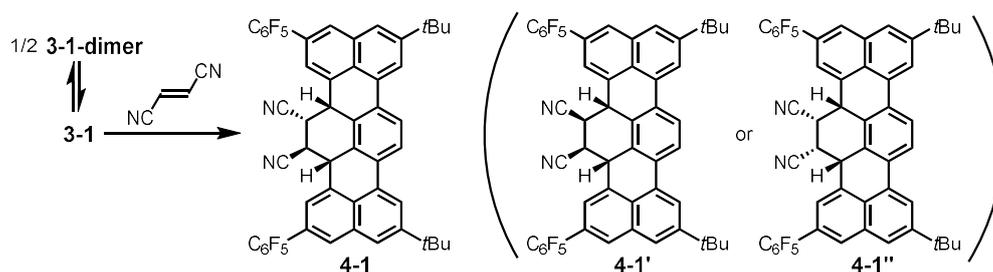


Figure 4-9. $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの時間経過による変化 (in tetrachloroethane- d_2) (a) 溶解直後と (b) 1 日後. アスタリスクは残留トルエン、黒丸は不純物由来し、青丸は **3-1-dimer**、橙丸は **4-1** に由来する。

ここで、この反応生成物には **4-1** の他に **4-1'** と **4-1''** の異性体が考えられる。そこで、分子骨格中央の水素に着目して、この異性体に関して考察を行う。



Scheme 4-4. **3-1** とフマロニトリルの Diels-Alder 反応

第4章

3~5 ppm 付近を詳細にみるとそれぞれ $J_{ac}=5\text{ Hz}$, $J_{bd}=11\text{ Hz}$, $J_{cd}=3.6\text{ Hz}$ に分裂しており面積比は 1:1:1:1 だった。(U)ωB97XD/6-31G*で計算した最適化構造を元に、分子骨格中央の水素の二面角を推定しカープラスの式³よりカップリング定数を見積もった。その結果、**Figure 4-10b** に示すように4つ全ての水素を帰属することができた。分裂パターンが **4-1'** と **4-1''** で予想される AA'XX'とは一致しないので **4-1'** と **4-1''** が等量生成したのではなく、**4-1** が唯一の生成物である。

従って、これらの NMR の結果からシグマレンは暗所下で熱許容の[4+2]反応が進行したことが明らかになった。

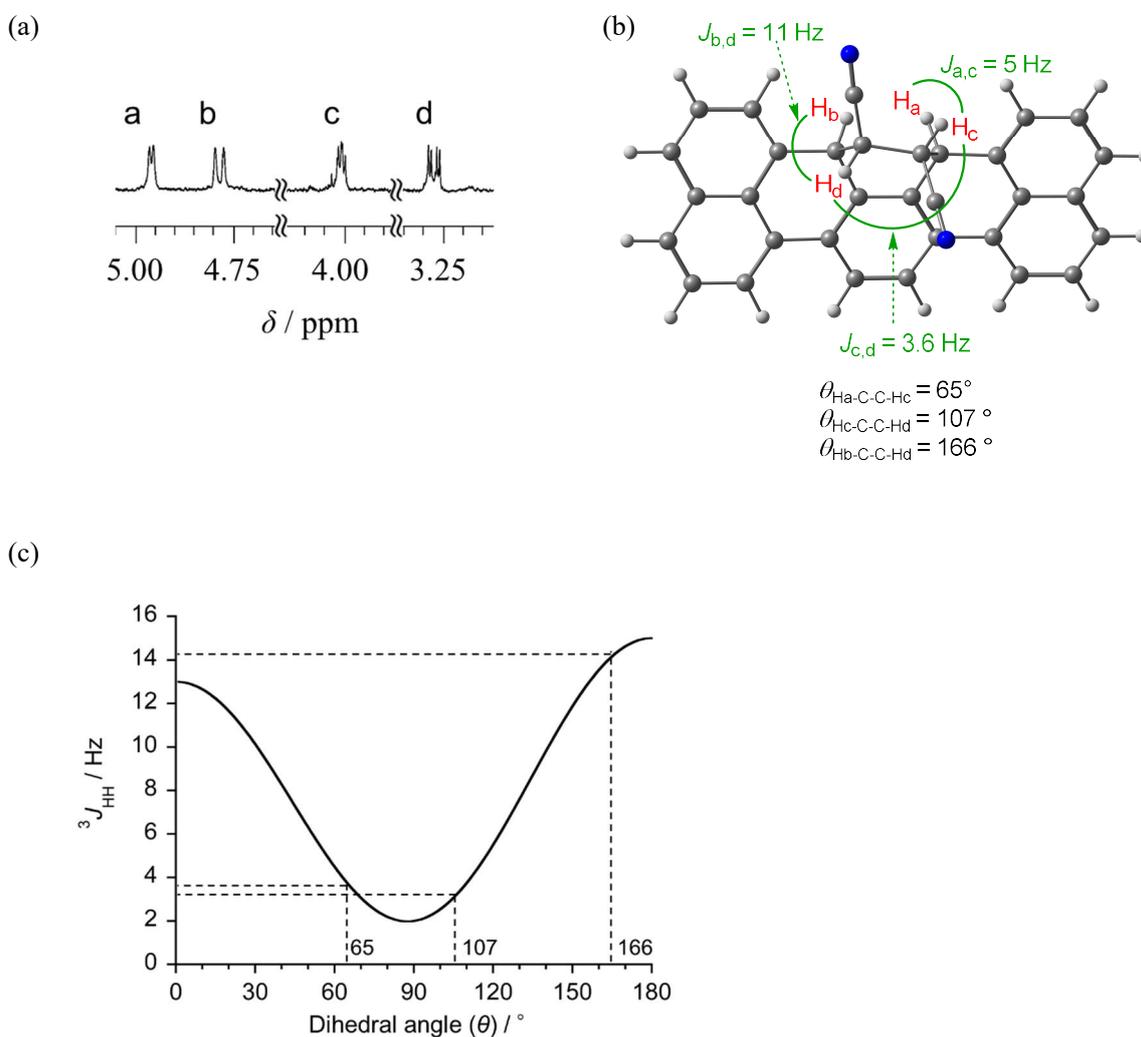


Figure 4-10. (a) **4-1** の ^1H NMR スペクトル (脂肪族領域) (b) 水素 (H_a , H_b , H_c , H_d) の帰属とカップリング定数 ($J_{a,c}$, $J_{b,d}$, $J_{c,d}$)と各々の二面角 (c) カープラスの曲線。

4-5 考察

シグマレンは可逆な[4+4]二量化反応を示す一方で、フマロニトリルとの間で[4+2]反応をすることも明らかになった。

既に *pleiadene* の研究で *o*-キノジメタン骨格において[4+4]反応が進行することが報告されている⁴。また Tobe 教授らの先行研究においてインデノフルオレン類が分子間[4+2]反応をすることが明らかにされてきた⁵。これらの先行研究より *o*-キノジメタン誘導体は立体的保護の有無やスピ密度の高い部分によって、異なる反応性を示すことが示唆されてきた。

本研究において二量体として単離されたシグマレン **3-1** はジエノフィルの有無で[4+4]反応と[4+2]反応の両方を示すことが明らかになった。単量体のシグマレン **3-1** は *o*-キノジメタン骨格に由来して不安定であることが予想されるが、本研究でシグマレンが単量体で存在するのではなく、[4+4]反応と[4+2]反応により、相対的に安定な化学種に変化することが明らかになった。

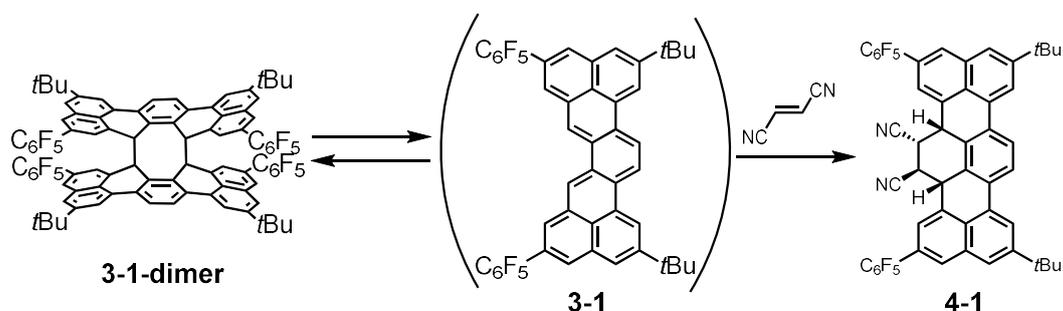


Figure 4-11. **3-1** の反応性

4-6 結論

本章ではシグマレン二量体が可逆な[4+4]反応を示すことと、フマロニトリルとの間で[4+2]反応が進行することが明らかになった。この[4+4]反応は *pleiadene* など従来報告されている *o*-キノジメタン誘導体では不可逆で速やかに進行するが、シグマレンは可逆反応であることが明らかになった。

また、フマロニトリルとの間で[4+2]反応が進行し、立体選択的な生成物が得られるということが明らかになった。

4-7 参考文献

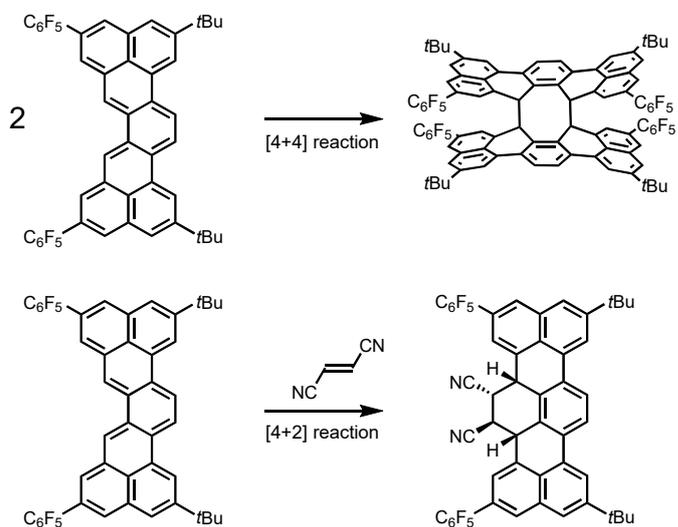
- (1) Motta, S. D.; Negri, F.; Fazzi, D.; Castiglioni, C.; Canesi, E. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3334-3339.
- (2) Tiravia, M.; Sabuzi, F.; Cirulli, M.; Pezzola, S.; Carmine, G. D.; Cicero, D. O.; Floris, B.; Conte, V.; Galloni, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *20*, 3208-3216.
- (3) Minch, M. J. *Concepts in Magnetic Resonance*, **1994**, *6*, 41-56.
- (4) Kolc, J.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4147-4148.
- (5) Miyoshi, H.; Nobusue, S.; Shimizu, A.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe Y. *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 163-168.

—第5章—

反応機構の解明

5-1 Introduction

第4章で、二量体として単離されたシグマレンは暗所下でも可逆に[4+4]反応を示す一方、ジエノフィル存在下で[4+2]反応が進行することが明らかになった。軌道の対称性から許容・禁制反応が異なる、[4+4]反応と[4+2]反応の両方を示す *o*-キノジメタン誘導体の単離例はなく、その反応機構に興味を持たれる。そこで量子化学計算を用いてこれらの反応の反応機構を明らかにした。



Scheme 5-1. シグマレン二量体の反応とフマロニトリルとの Diels-Alder 反応

5-2 計算手法

反応機構の計算について、gaussian 16 program を使用し(U) ω B97XD/6-31G*の計算手法と基底関数で構造最適化を行った。振動数計算により虚数振動がない最安定構造と 1 つの虚数振動がある遷移状態を確認した。

反応機構の中間体や遷移状態のエネルギーに関して、基底関数重なり誤差(BSSE)を考慮した $u\omega$ B97XD/6-31G*の計算レベルと基底関数を用いて計算し、ゼロ点補正した(ZPVE)ギブス自由エネルギーを相対的なエネルギーとして用いた。ビラジカル性 y_0, y_1 は lowest unoccupied natural orbital (LUNO)と LUNO+1 の占有数(natural orbital occupation number,NOON)で定義した¹。

計算コストの関係上、ペンタフルオロフェニル基と *t*Bu 基を水素に置き換えたもの(5-1,5-2)を計算した。

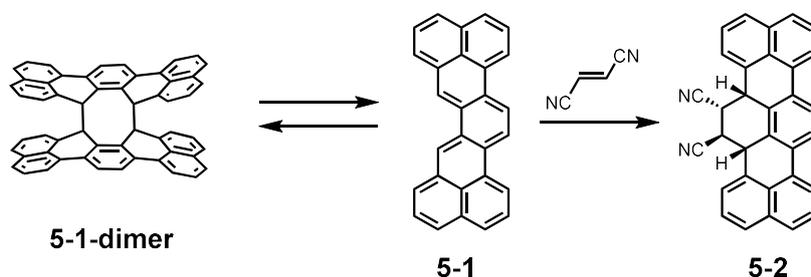


Figure 5-1. 本章で計算するシグマレンの反応性

5-3 [4+4]反応の反応機構の解明

シグマレンの[4+4]二量化反応に関してビラジカル性の中間体を経るのか、協奏的に進行しているのかを明らかにするために量子化学計算を行った。その結果を Figure 5-3,5-4 に示す。

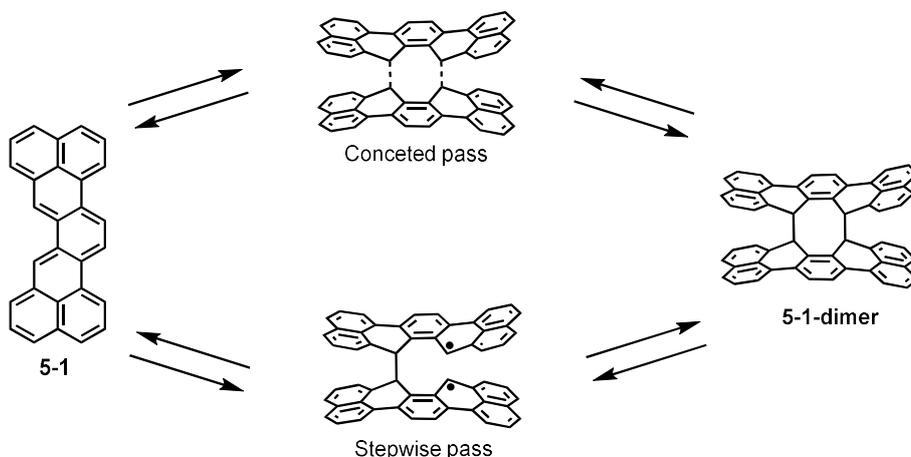


Figure 5-2. シグマレンの二量化反応経路

まず[4+4]二量化反応が段階的に進行した場合の反応経路を示す(**Figure 5-3**.)。この経路は 2 つの遷移状態(**5-S₂(TS)**, **5-S₄(TS)**)と 3 つの中間体(**5-S₁**, **5-S₃**, **5-S₅**)を経て二量体になる。

最初の段階ではフェナレニルラジカルの π ダイマーのように、シグマレンのフェナレニル骨格が重なり合うことで 1 つ目の中間体である **5-S₁** になる。そして、この **5-S₁** よりも 38 kJ/mol 不安定でピラジカル性($y_0 = 0.95$)が高い第 1 遷移状態 **5-S₂(TS)** を経て中間体 **5-S₃** になる。**5-S₁** で 3.08 Å だった分子間の炭素—炭素間距離は **5-S₂(TS)** で 2.30 Å になり中間体 **5-S₃** で結合を形成して 1.62 Å になっていた。**5-S₃** では 2 つの対電子は結合形成部でない、外側のフェナレニル骨格上に分布しており、大きなピラジカル性($y_0 = 0.98$)を有していた。

その後、この分子間結合周りに 2 つのシグマレンの二面角が変化していき 2 つ目の遷移状態 **5-S₄(TS)** を経て **5-S₅** になった。**5-S₄(TS)** では 2 段階目で結合形成する方の炭素—炭素間距離が 3.11 Å だった。また、結合形成の遷移状態であるため **5-S₄(TS)** のピラジカル性($y_0 = 0.82$)は **5-S₃** よりも小さかった。**5-S₅** では 2 段階目に結合形成する炭素—炭素間距離が炭素のファンデルワールス半径の和 3.4 Å 以下の 2.95 Å まで近接しており、そのまま二量体 **5-1-dimer** になったのだと考えられる。

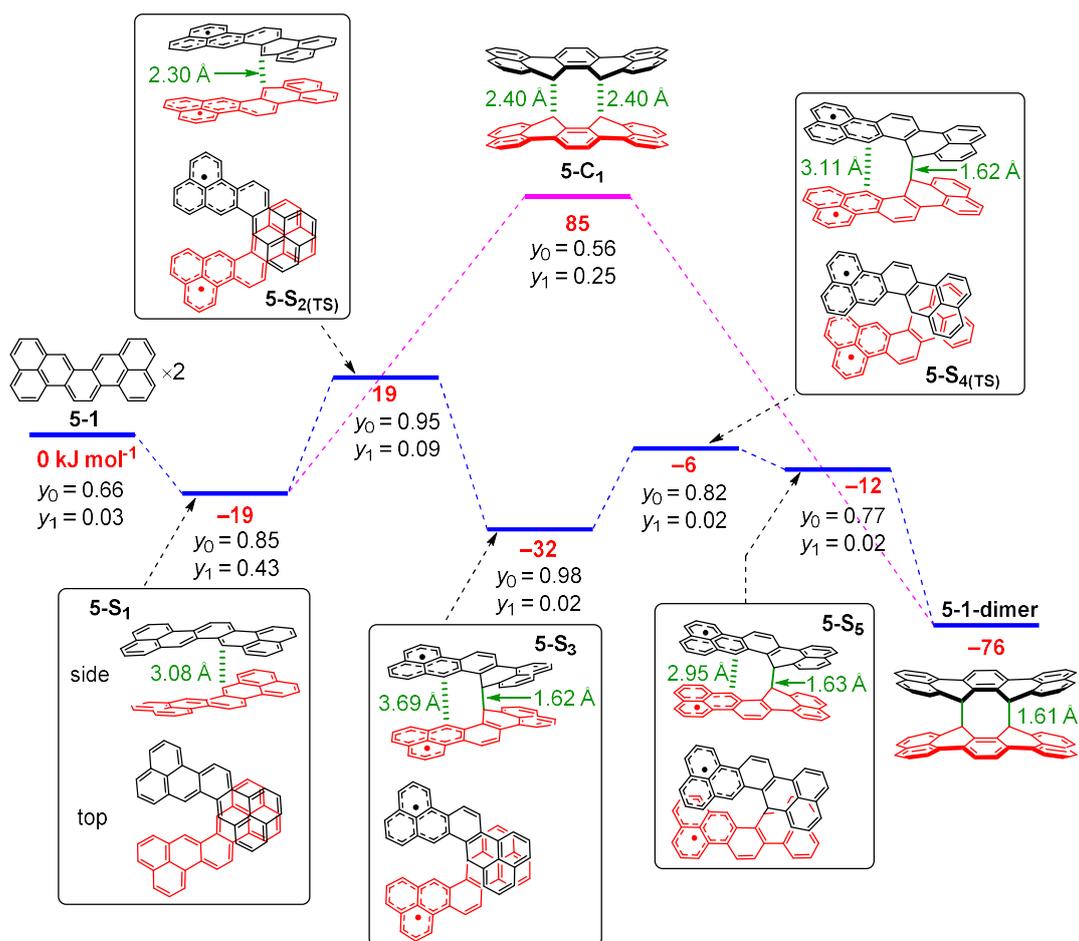


Figure 5-3. 5-1 の二量化反応の反応機構。段階的に進行する方が協奏的に進行する低い遷移状態を通る。

また、シグマレンの二量化反応が協奏的に進行した場合の反応経路も分子の対称性を制限することで計算し、**Figure 5-3, 5-4** で示した。まず、分子の対称性を保ったまま 1.65 \AA から 5.0 \AA へ分子間距離を徐々に離していくと、 2.4 \AA 付近で最大値を取ることが分かった(**Figure 5-4**)。そこで、そのエネルギーを先の段階的に進行すると仮定した場合のエネルギーと比較すると 64 kJ/mol **5-S₂(TS)** よりも不安定であるということが分かった。従って、段階的な反応経路でシグマレンは二量化したのだと考えられる。

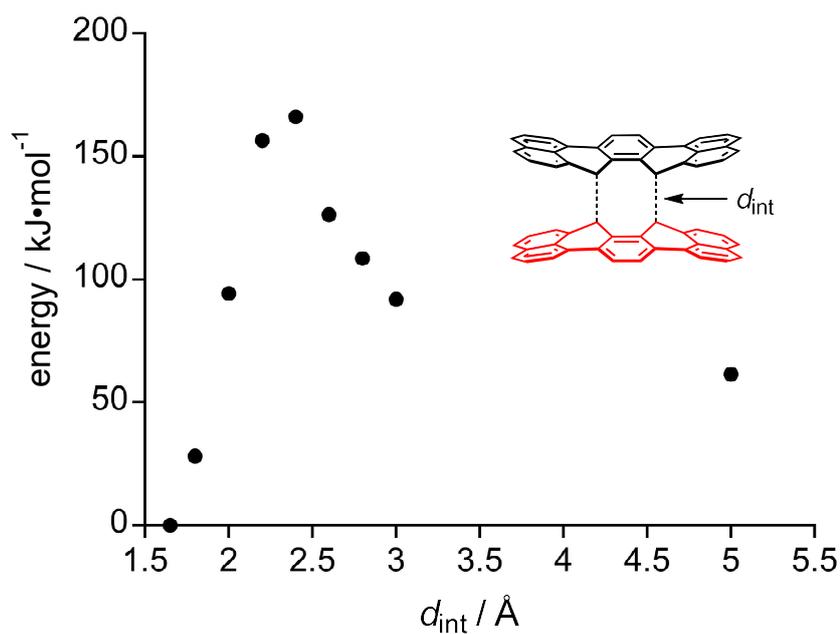
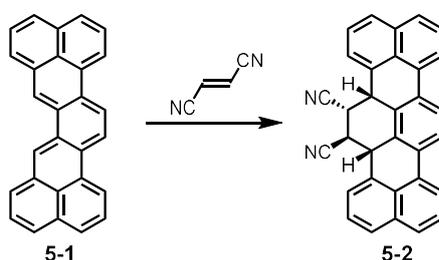
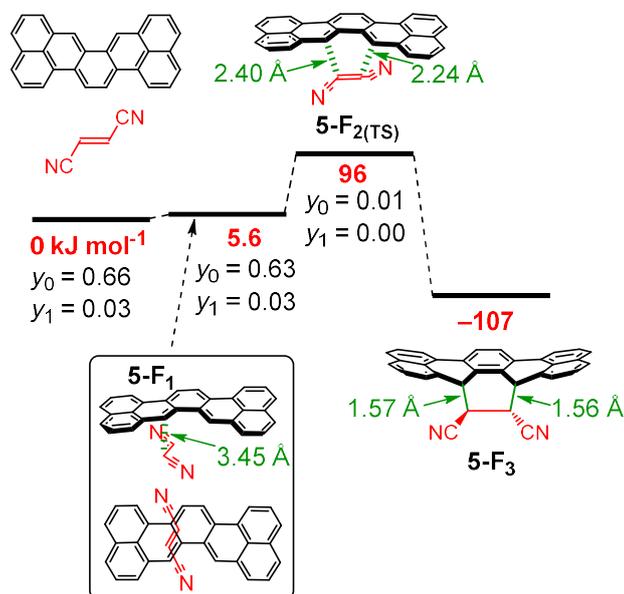


Figure 5-4. C_{2h} 対称性で C-C 間距離 (d_{int}) を変化させた場合のギブスエネルギーの変. (ゼロ点補正後の相対エネルギー)

5-4 [4+2]反応の反応機構の解明

シグマレンとフマロニトリルとの[4+2]反応の反応経路も同様の量子化学計算から見積もった。その結果、遷移状態の **5-F₂(TS)** が反応錯体の **5-F₁** と生成物 **5-F₃** を繋いでおり、その活性化エネルギーは 90 kJ/mol だった。**5-F₁** が非対称であり、遷移状態 **5-F₂(TS)** では2つの結合が形成されているため、この反応は協奏的に進行したのだと考えられる。また、**5-F₁** はシグマレン由来のビラジカル性を示すものの遷移状態 **5-F₂(TS)** のビラジカル性は極めて小さかった($y_0 = 0.01$)ことから、閉殻化合物として[4+2]反応が進行したのだと考えられる。またこの反応は逆反応が進行しないことが実験的に明らかになっているが、**5-F₃** で大きく安定化(107 kJ/mol)されていたことが原因だと考えられる。

Scheme 5-2. **5-1** とフマロニトリルと Diels-Alder 反応Figure 5-5. **5-1** とフマロニトリルとの Diels-Alder 反応の反応機構

5-5 考察

第4章で各種分光光学測定を行い、[4+4]二量化反応の反応速度などを実験的に決めることに成功し、本章で行った量子化学計算から、段階的に進行していることが示唆される結果を得た。これは同様の[4+4]反応を示すことが既に報告されているアセン類の反応機構³に類似するもので、反応が軌道の対称禁制であるため、相対的にビラジカル構造の寄与が大きい段階的な反応の遷移状態が協奏的な反応の遷移状態よりもエネルギー的に低くなったためだと考えられる。

また、ジエノフィル存在下でジエンとしての反応性も示しており、[4+2]反応が進行することも観測された。量子化学計算からこの反応は、遷移状態を1つ経由する、協奏的反應機構で進行していることが示唆された。遷移状態のビラジカル性がほぼ0であったことから、閉殻種であるジエン由来の性質が発現したのだと考えられる。

以上のようにジエノフィルの有無でシグマレンは異なる反応性を示すことが分かった。既に2章で単量体のシグマレンは *o*-キノジメタン骨格に由来して不安定であることが想定されるが、本研究でシグマレンが単量体のまま存在するのではなく、[4+4]二量化と[4+2]付加反応により、相対的に安定な化学種に変化することが明らかになった。これらの反応性はそれぞれ、共鳴式で表されるビラジカル性に起因する反応と閉殻構造に起因する反応であり、シグマレンが共鳴で表されるこれら2つの性質を併せ持つことが本章での量子化学計算から明らかになった。

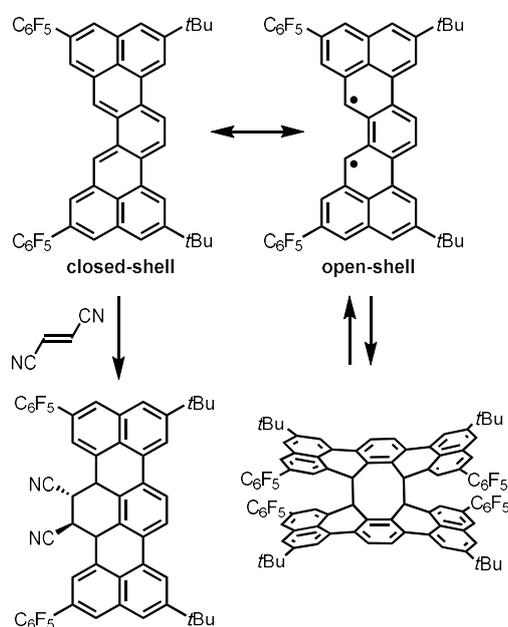


Figure 5-6. シグマレンの反応性

5-6 結論

o-キノジメタン骨格を有する一重項ビラジカル種シグマレンの[4+4]反応と[4+2]反応に関して反応機構を量子化学計算を用いて解明した。[4+4]反応がビラジカル構造に由来する段階的な反応機構で二量化するのに対し、[4+2]反応は閉殻構造に由来する協奏的な反応機構で反応が進行することが分かった。

5-7 参考文献

- (1) Döhnert, D.; Koutecky, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1789–1796.
- (2) (a) Suzuki, S.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2530–2531. (b) Mou, Z.; Uchida, K.; Kubo, T.; Kertesz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18009–18022.
- (3) Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Reddy, A. R.; Fridman-Marueli, G.; Sheberla, D.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10803–10816.

—総論—

近年、多様な一重項ビラジカル種が単離され、その性質が明らかにされてきた。中でも *p*-キノジメタン骨格を有する化合物は数多く報告されており、閉殻構造と開殻構造の共鳴で表されるため結晶など集合体中で分子内と分子間の両方で対電子間相互作用が働いているということが明らかになっている。また、この開殻構造の寄与により熱励起三重項に由来する高温での NMR ピークのブロード化や大きな二光子吸収断面積を有すること、半導体特性を示すことなど特異的な物性を示すことも報告されている。このような性質は従来合成されてきた bisphenalenyl 化合物やインデノフルオレン類、zethrene 類など多くの *p*-キノジメタン誘導体で示すことが分かっており、ビラジカル性と物性の関係が明らかにされてきた。

一方で、*o*-キノジメタン骨格を有するビラジカル種はスピン密度の高い部分が近接することとジエンとしての反応性も発現することなどから不安定であり、単離報告例が *p*-キノジメタン誘導体と比べて少数にとどまっている。

今回、*o*-キノジメタン誘導体であるシグマレンを二量体として単離し *p*-キノジメタン誘導体にはない、反応性の観点からビラジカル種の特徴をとらえた。既に、*o*-キノジメタンやプライアデンの先行研究で二量化することなどは明らかにされているものの、これらは不可逆反応であり速やかに進行するため、NMR や結晶構造を含めた詳細な研究は行われていなかった。今回、可逆な[4+4]二量化反応をする熱力学的に安定なシグマレンを用いることで、反応速度や反応機構を含めた反応性の解明を詳細に行った。

シグマレンはビラジカル構造に由来し段階的に反応が進行する[4+4]反応と閉殻構造に由来し、協奏的に反応が進行する[4+2]反応の 2 種類の反応性を示す化合物であり、本研究を通じて *o*-キノジメタン型ビラジカル種の特徴の一端を反応性の観点から明らかにすることができた。

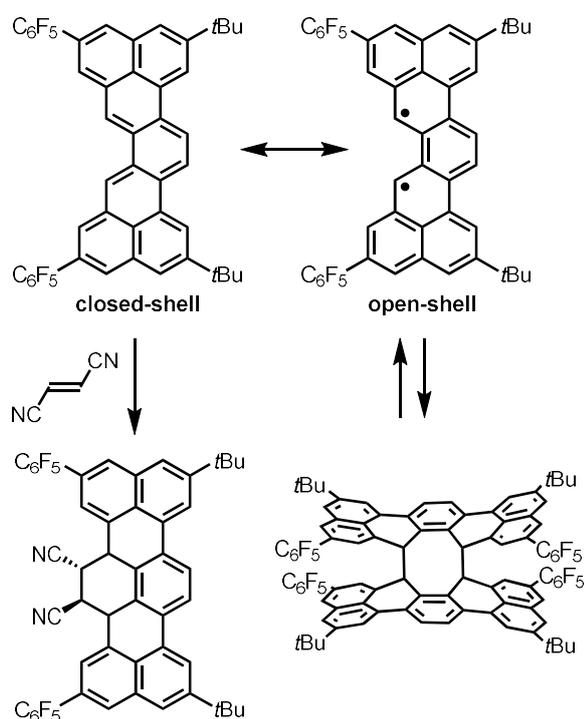


Figure 1. 本研究で明らかになったシグマレンの反応性

業績

Related paper

1) “Unforeseen 1,2-Aryl Shift in Tetraarylpyrrolo[3,2-b]pyrroles Triggered by Oxidative Aromatic Coupling”

Maciej Krzeszewski, Keisuke Sahara, Yevgen M. Poronik, Takashi Kubo, Daniel T. Gryko, *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 1517-1520.

謝辞

本研究は2014年4月から2020年3月までの間、大阪大学大学院理学研究科化学専攻構造有機化学研究室において久保孝史教授、西内智彦助教、平尾泰一助教の下で行いました。6年間常に温かいご指導と励ましの言葉をいただきました久保教授に心より御礼申し上げます。また実験に関して直接指導してくださった、平尾助教と西内助教に心より御礼申し上げます。

研究を行う上で必要なLFP測定に関してご指導くださいました、安倍学教授（広島大学理学研究科）と量子化学計算に関してご指導いただきましたHendrik Zipse教授に深く御礼申し上げます。また、この研究に関して様々議論をしてくださった奥村光隆教授（大阪大学理学研究科）と小川琢治教授（大阪大学理学研究科）に感謝申し上げます。

研究を行う上で必要不可欠な測定の指導と器具の作成をしてくださった大阪大学理学研究科分析室NMR、MS、X線結晶構造解析、元素分析、ガラス工作のスタッフの皆様に御礼申し上げます。

研究生活において様々な御援助をいただきました構造有機化学研究室の皆さま（2014年4月～2020年3月）、数々の事務手続きをはじめ様々なご援助とご声援をいただきました坂根恵里加氏、織谷梅子氏、井上久美子氏に深く感謝いたします。

また、異分野の人と研究発表を行い、その分野に関して勉学する機会を与えてくださったインタラクティブ物質科学カデットプログラムの皆さまに感謝いたします。その他お世話になりましたすべてのみなさまに心より感謝申し上げます。

最後に長きにわたり私に勉学の機会を与えて下さり、経済的にも精神的にも支えてくださった両親と妹に心から感謝いたします。

2020年 2月 3日 佐原慶亮



RightsLink



Home



Help



Email Support



Keisuke Sahara ▾



Four-Stage Amphoteric Redox Properties and Biradicaloid Character of Tetra-tert-butylidicyclopenta[b;d]thieno[1,2,3-cd;5,6,7-c'd']diphenalene

Author: Kazuhiro Nakasuji, Takeji Takui, Katsuya Inoue, et al

Publication: Angewandte Chemie International Edition

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Dec 1, 2004

Copyright © 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Osaka univ. ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number 4761070996012

[Printable Details](#)

License date Feb 02, 2020

Licensed Content

Licensed Content Publisher John Wiley and Sons
Licensed Content Publication Angewandte Chemie International Edition
 Four-Stage Amphoteric Redox Properties and Biradicaloid Character of Tetra-tert-butylidicyclopenta[b;d]thieno[1,2,3-cd;5,6,7-c'd']diphenalene
Licensed Content Title
Licensed Content Author Kazuhiro Nakasuji, Takeji Takui, Katsuya Inoue, et al
Licensed Content Date Dec 1, 2004
Licensed Content Volume 43
Licensed Content Issue 47
Licensed Content Pages 6

Order Details

Type of use Dissertation/Thesis
Requestor type University/Academic
Format Print and electronic
Portion Figure/table
Number of figures/tables 1
Will you be translating? Yes, without English rights
Number of languages 1

About Your Work

Title of your thesis / dissertation Synthesis and Elucidation of Reactivities of Singlet Biradical Species 'Sigmarene' Having o-Quinodimethane Skeleton
Expected completion date Mar 2020
Expected size (number of pages) 120

Additional Data

Original Wiley figure/table number(s) Figure 5
Languages Japanese

📍 Requestor Location	📄 Tax Details
<p data-bbox="541 383 708 454">Osaka univ. 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka</p> <p data-bbox="309 468 472 490">Requestor Location</p> <p data-bbox="541 504 676 573">Osaka, 560-0043 Japan Attn: Osaka univ.</p>	<p data-bbox="804 383 1150 405">Publisher Tax ID EU826007151</p>
<p data-bbox="309 598 384 624">\$ Price</p>	
<p data-bbox="309 647 584 669">Total 0 JPY</p>	

Would you like to purchase the full text of this article? If so, please continue on to the content ordering system located here: [Purchase PDF](#)
If you click on the buttons below or close this window, you will not be able to return to the content ordering system.

Total: 0 JPY

CLOSE WINDOW ORDER MORE



RightsLink®



Home



Help



Email Support



Keisuke Sahara ▾



Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon

Author: Kazuhiro Nakasuji, Yasushi Morita, Takeji Takui, et al

Publication: Angewandte Chemie International Edition

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Oct 7, 2005

Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Osaka Univ. ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number 4761080861733

[Printable Details](#)

License date Feb 02, 2020

✓ Licensed Content

Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon
Licensed Content Title	Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon
Licensed Content Author	Kazuhiro Nakasuji, Yasushi Morita, Takeji Takui, et al
Licensed Content Date	Oct 7, 2005
Licensed Content Volume	44
Licensed Content Issue	40
Licensed Content Pages	5

📄 Order Details

Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1

📄 About Your Work

Title of your thesis / dissertation	Synthesis and Elucidation of Reactivities of Singlet Biradical Species 'Sigmarene' Having o-Quinodimethane Skeleton
Expected completion date	Mar 2020
Expected size (number of pages)	120

📄 Additional Data

Original Wiley figure/table number(s)	Figure 2
Languages	Japanese

Requestor Location	Tax Details
Osaka univ. 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka	Publisher Tax ID EU826007151
Requestor Location Osaka, 560-0043 Japan Attn: Osaka univ.	
\$ Price	
Total	0 JPY

Would you like to purchase the full text of this article? If so, please continue on to the content ordering system located here: [Purchase PDF](#)
If you click on the buttons below or close this window, you will not be able to return to the content ordering system.

Total: 0 JPY

CLOSE WINDOW ORDER MORE