

題 目 Molecular Design to Escape Antiaromaticity: Changes in Structure and Reactivity
(反芳香族性を解消する分子設計により誘起される構造と反応性の変化)

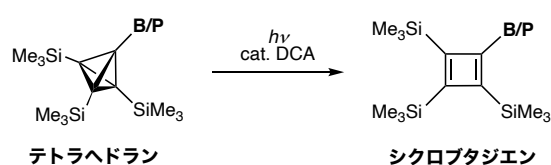
氏 名 今川 大樹

分子間相互作用や反応が起こる際の先駆けとして、分子の性質を大きく左右する要素の一つに π 共役が挙げられる。特に環状共役系においてはその電子数に応じて特徴的な性質を示す。芳香族性とは環状 $(4n+2)\pi$ 共役系に生じる安定化のことを指し、反応性や構造に大きな影響を与えることが広く知られている。一方で反芳香族性とは、環状 $4n\pi$ 共役系に生じる不安定化のことを指す。反芳香族分子はHückel法から縮退したSOMOを有することが予測されるが、実際にはJahn-Teller効果によりごく小さいHOMO-LUMOギャップを生じることが多い。機能性有機分子を開発する上でこの小さなHOMO-LUMOギャップの存在は非常に魅力的であり、近年では応用面を指向した安定な反芳香族性分子の開発が精力的に進められている。

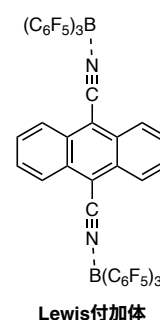
所属研究室ではこれまでに、単離可能なテトラシリル置換シクロブタジエン上の置換基変換法を開発し、置換基の影響によってシクロブタジエン骨格が電子的な摂動を受けることを明らかにしてきた。具体的には、 C_6F_5 基の電子不足性により分子のLUMOが低下することで、Diels-Alder反応を端緒として形式的にベンゼンを C_2H_2 と C_4H_4 の二つに分割する反応を見出している。また、パラフェニレンにより2つのシクロブタジエンを連結した分子は、中心のベンゼン環の芳香族性を壊しながらジラジカルとしての性質を色濃く発現することが分かっている。これらの結果は、シクロブタジエンにおける反芳香族不安定化が非常に大きく、その不安定化を回避するために従来では到達し得なかった反応あるいは構造を実現することができたものと解釈できる。そこで本研究では、反芳香族性を解消する分子設計により誘起される構造と反応性の変化を明らかにすべく以下の研究に取り組んだ。

第2章 ホウ素あるいはリン置換基を有するシクロブタジエンの合成検討

本研究では、カルボカチオンと等電子構造にあるホウ素置換基あるいは酸化状態の変換や遷移金属などでの修飾が容易なリン置換基の及ぼす置換基効果の検証を目的とした。具体的には、テトラヘドランを合成中間体として置



換基を変換したのちに光異性化によりホウ素あるいはリン置換基を有するシクロブタジエンの合成を検討したものの生成効率が低く目的とする化合物群は単離できなかった。検討の最中に、光異性化の促進を目的として用いた光増感剤、9,10-ジシアノアントラセン（以下 DCA）と光反応の際に生じるラジカルアニオンの安定化を目的として用いた Lewis 酸、トリスペンタフルオロフェニルボラン ($B(C_6F_5)_3$, 以下 BCF) が錯形成し、Lewis 付加体を形成すること、光異性化を促進するが後続の分解反応も促進することを見出した。



第3章 ジシアノアントラセンにおける Lewis 酸の及ぼす影響

Chem. Lett. **2020**, *49*, 9, 1022–1025 (Editor's choice).

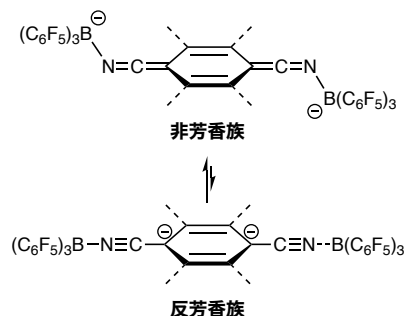
第2章において合成した Lewis 付加体を調査した。BCFの付加によってDCA間の π - π スタッキングを抑制・エキシマー発光を阻害し、固体蛍光量子収率が2倍以上に増大することを明らか

とした。

第4章 反芳香族ジシアノアントラセンジアニオンにおける Lewis 酸の及ぼす影響

Chem. Eur. J. **2023**, *29*, 70, e202302550.

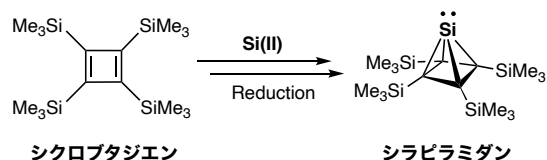
DCA ジアニオンは量子化学計算から反芳香族性を示すことが示唆されており、合成された例はない。また、アニオン性反芳香族分子と Lewis 酸の錯形成に伴う電子状態の変化について調査された例はない。これらの背景のもと、反芳香族ジシアノアントラセンジアニオンにおける Lewis 酸の及ぼす影響を実験的に検証した。DCA-BCF Lewis 付加体を還元し、ジアニオン種を単離した。結晶構造解析により、ジアニオン種において BCF の配位に伴って反芳香族性が消失することを明らかとした。また、興味深いことにジアニオン種は環外の B-N-C 結合角によって反芳香族と非芳香族の相互変換が可能であることが量子化学計算から示唆された。これらの結果から、Lewis 酸への配位は系の安定化のみならず、共役系の熱的な変換という機能付与を可能にし得ることを見出した。



第5章 シクロブタジエンを起点としたシラピラミダンの合成

J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 8, 4757–4764.

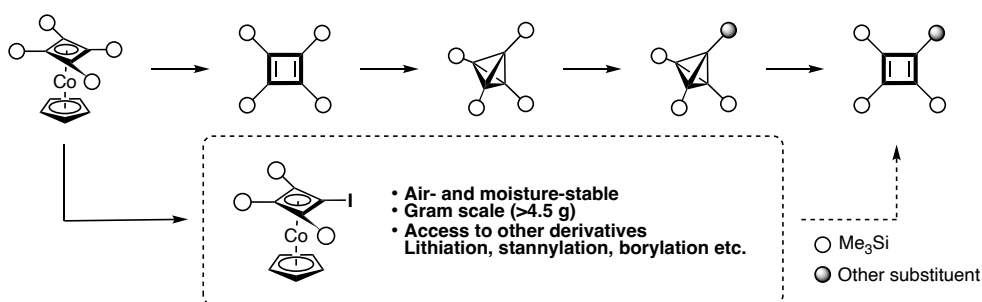
シラピラミダンはシクロブタジエンとケイ素単原子からなる化合物である。これまでに高周期類縁体は合成されているものの (Ge, Sn, Pb)、シラピラミダンにおいては



対応する安定な原料が存在しないためその合成は未到達であった。そこで本研究では従来のようにシクロブタジエンジアニオンを用いるのではなく、中性シクロブタジエンの高反応性を活かした合成法を検討した。ケイ素二価化学種シリレンとの反応により合成中間体シリレンを合成し、還元反応によりシラピラミダンを合成した。量子化学計算によりシラピラミダンはケイ素の 3p 軌道とシクロブタジエンの反芳香族不安定化の起源である縮重した SOMO とが効果的に相互作用し安定化していることを明らかとした。また、反応性調査により、シラピラミダンが配位子として働き、鉄錯体を合成できること、また、スピロビシロールの原料として働きうることを見出した。

第6章 シクロブタジエンコバルト錯体における置換基変換法の開発

第2章においてテトラヘドランを用いたシクロブタジエン上の置換基変換法には合成できる基質に制限があることが分かった。また、それ以外にもスケールア



ップの困難さや合成中間体の取り扱いの難しさ等に問題があった。これらを解決するために新たな合成経路としてシクロブタジエンコバルト錯体のヨウ素化とその変換反応を着想した。ヨード脱シリル化は極めて効率的に進行し、リチオ化、シリル化、ボリル化、熊田・玉尾・Corriu クロスカップリングなど多様な置換基変換反応が適用可能であることを見出した。また、ボリル化体の還元的脱メタル化の検討中にラジカルアニオン種を単離・結晶構造解析した。このラジカルアニオン種は還元によって錯体の配位モードが変わる興味深い挙動を示すことが分かった。

