

正方形型シクロブタジエンの観測に世界で初めて成功 —理論上の予測を実験的に証明—

成果のポイント

1. 正方形の三重項^{*1} シクロブタジエン^{*2} の電子スピン共鳴スペクトル (Electron Paramagnetic Resonance, EPR)^{*3} の観測に世界で初めて成功しました。
2. ケイ素基を導入することでシクロブタジエンを安定化し、固体状態での EPR 観測を可能としました。
3. 本研究により、1930 年代から提案されてきた理論的予測が実験的に証明されました。

国立大学法人 筑波大学 数理物質系の関口 章教授(研究当時。現 同特命教授・名誉教授、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター ケイ素化学チーム 招聘研究員)の研究グループは、イスラエル工科大学の Apeloig 教授との共同研究により、三重項状態のシクロブタジエンの分光学的観測に世界で初めて成功しました。

芳香族性は有機化学の基本概念の一つで、 π 電子を持つ環状化合物は高い安定性を有し、ベンゼンに代表されるように多くの有機化合物の基本骨格となっています。しかし、 π 電子の数によっては、逆に不安定化(反芳香族性)します。4個の炭素が環状になっているシクロブタジエンは反芳香族化合物で、極めて反応性が高く、長方形の構造(一重項状態)が最も安定であることが知られていますが、理論上は正方形構造(三重項状態)のものも存在することが予測されています。本研究では、シクロブタジエンにケイ素置換基を導入することで安定化させ、その正方形構造を実験的に観測することに成功しました。

ケイ素置換基を導入したシクロブタジエンは熱的に安定で、固体状態での温度可変電子スピン共鳴スペクトルの測定が可能です。これを350K (77 °C)以上に加熱したところ、三重項種に特徴的な EPRシグナルを観測することができました。このシグナル強度の温度依存性を調べることにより、一重項—三重項エネルギー差は 13.9 ± 0.8 kcal/molであると決定しました。これはシクロブタジエンの正方形三重項と長方形一重項を両方とも実験的に確認した初めての成果で、化学の教科書に新たなページを加える発見です。

この研究成果は、2017 年 7 月 3日付でドイツの化学専門誌「Angewandte Chemie International Edition」にオンライン公開されました。

背景・経緯

1865 年、ドイツの化学者アウグスト・ケクレは、「ベンゼンは平面上に3つの二重結合と3つの単結合が環状に交互に並んだ六角形(ケクレ構造)である」ことを提唱しました。同様の構造として、2つの二重結合が交互に並んだ四角形(シクロブタジエン)も考えられます。ケクレはシクロブタジエン(アセチレンの2分子付加体)の合成に挑戦しましたが、この試みは失敗に終わります。なぜ、ベンゼン(六角形)は安定なのに、シクロブタジエン(四角形)は不安定なのか?この本質的な疑問に答えが出されるには、1931年のヒュッケルの登場を待たなければなりません。ヒュッケルは π 電子が環状に共役した分子軌道を考え、 π 電子の数が奇数 $\times 2$ の場合にだけ(すなわち π 電子数 $= 4n+2$, $n=0,1,2,\dots$)特別な安定化が起こることを発見しました。一方で π 電子数が偶数 $\times 2$ の場合(すなわち π 電

子数 = $4n$, $n=1,2,\dots$)は逆に不安定になることに気がつきました(ヒュッケル則)。これを軌道準位で表すと、図1のようになります。ベンゼン(図1左)は全ての電子が対を形成し安定な閉殻構造をつくる一方、シクロブタジエン(図1右)ではフント則^{※4}に従って下から電子を充填していくとジラジカル性を有する開殻分子になることが分かります。これがシクロブタジエンの不安定性の原因だと解明されました。この電子構造に由来する不安定性のことを「反芳香族性」といいます。ヒュッケルの分子軌道にはもう一つ重要な知見がありました。それは対称性の高い正方形となったシクロブタジエンは三重項になるはずだという理論予測です。後に多くの科学者がその検証に挑戦してきました。近年の量子化学計算の発展により、精度良くジラジカル分子のポテンシャルが計算できるようになりました(図2)が、1930年代に予想された三重項シクロブタジエンは、現在に至るまで実験的に観測されることはありませんでした。

安定なシクロブタジエンが合成されたのは1970年代です。以後、シクロブタジエンの研究は理論と実験が連携し、正方形か長方形か、あるいはスピン多重度は一重項か三重項かといった議論が長く続けられた結果、最安定構造は長方形の一重項シクロブタジエンであることが明らかとなりました。ただし理論上は、不安定な励起状態の一つとして正方形三重項の存在も予測されており(図3)、これを実験的に証明する試みが続けられてきました。しかしシクロブタジエンの π 共役系があまりにも反応性が高過ぎるため、実験条件下で安定に存在しうる分子がなく、実際に観測されることはありませんでした。

研究内容と成果

本研究では、4つのケイ素置換基によって安定化されたシクロブタジエンを用いて、温度可変電子スピン磁気共鳴法によって、初めて三重項シクロブタジエンの観測に成功しました。

シクロブタジエンの4つの炭素にそれぞれケイ素置換基を導入すると、ケイ素基の立体電子的効果によって安定化し、単離が可能となります。このシクロブタジエンの固体状態での温度可変EPR測定を350–395 K(77–122 °C)の範囲で行ったところ、350K以上で三重項ジラジカル種に特徴的な3本のシグナルを観測しました(図4)。1303 G(ガウス)のシグナルは $\Delta M_s = \pm 2$ の遷移に帰属されるシグナルであり、2263 Gと4096 Gのシグナルは $\Delta M_s = \pm 1$ のシグナルです($\nu = 9.294$ GHz)。このスペクトルから得られるゼロ磁場分裂パラメータは $D = 0.171$ cm⁻¹ $E = 0$ cm⁻¹でした。

観測された3つのシグナル強度は温度に依存して大きくなることが観測されました。つまり、三重項ジラジカルは基底状態ではなく、温度の上昇とともに存在比率が大きくなる励起三重項種であることが明らかになりました。また、シグナル強度の温度依存性は可逆的でした。EPR共鳴シグナル強度は、磁化率と比例関係にある。磁化率の温度依存性はBleaney–Bowers equation^{※5}によって与えられ、シグナル強度の温度依存性から一重項–三重項エネルギー差の $\Delta E_{ST} = 13.9 \pm 0.8$ kcal/molと決定しました。実験結果と量子化学計算によって求めた ΔE_{ST} およびゼロ磁場分裂パラメータを考慮すると、観測されたシグナルは正方形三重項シクロブタジエンのジラジカル構造に由来すると帰属して間違いありません。温度の上昇とともにシグナル強度は増加し、かつこのシグナル強度の温度依存性は可逆的であったことから、350 K以上では一重項と三重項の平衡にあることが分かりました。

今後の展開

今回、我々は初めてケイ素置換基によって安定化されたシクロブタジエンにおいて、三重項シクロブタジエンのEPRシグナルの観測に成功しました。この結果は、三重項シクロブタジエンが実在する分子であることを証明しただけでなく、反芳香族分子の理解を進め、 π 共役系とは何かという根源的な問題に迫る成果であるといえます。

また近年、有機エレクトロニクスデバイス開発において、 π 電子系化合物のもつ特性の理解が必要不可欠であると考えられており、本研究成果は今後、 π 共役系分子を合成する場合において、新たな分子設計指針となると期待されます。

参考図

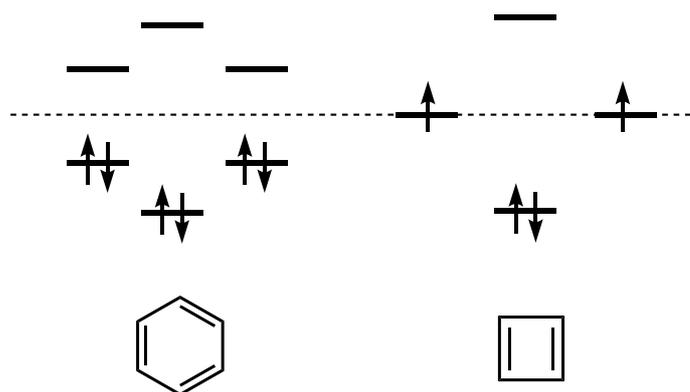


図1 ベンゼン(左)とシクロブタジエン(右)の分子軌道エネルギー準位。ベンゼンでは全ての電子が対を作り閉殻構造であるのに対し、シクロブタジエンでは不対電子が2つのジラジカルであることが分かる。

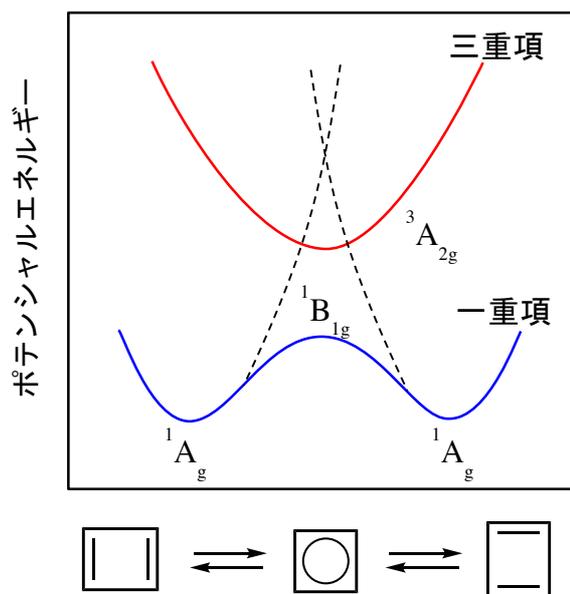


図2 シクロブタジエンのポテンシャルダイアグラム。青線＝一重項、赤線＝三重項。

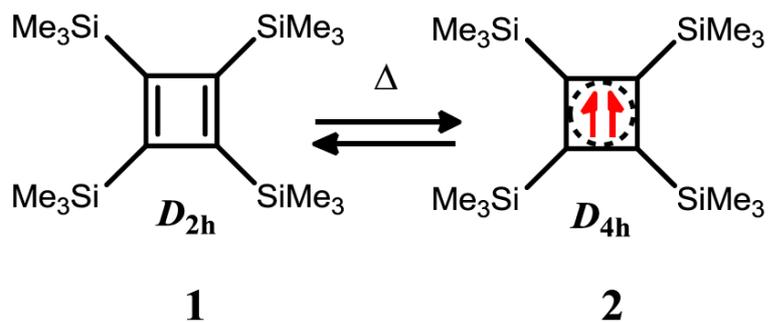


図3 一重項シクロブタジエン(長方形、左)と三重項シクロブタジエン(正方形、右)の分子構造

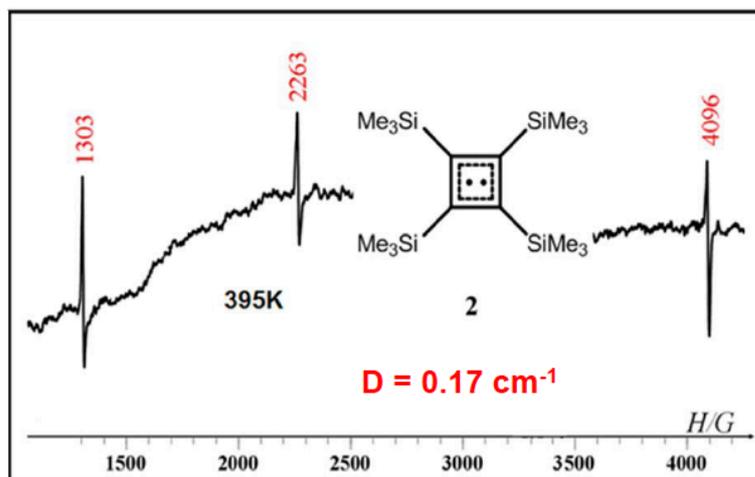


図4 三重項シクロブタジエンのEPRスペクトル($\nu = 9.294$ GHz)。395K 固体試料。

用語解説

※1 三重項、一重項:

2つの電子スピンの反平行の場合を一重項といい、平行の場合を三重項という。スピン量子数Sは、一重項では電子スピン(1/2)が互いに打ち消し合い、ゼロ(0)となる。一方で、三重項ではS=1となる。スピン多重度は、量子論的に磁場中でスピンの許容される方向の数であり、 $M = 2S + 1$ で表される。S=0のとき、スピン多重度は1であり、S=1のとき3となる。

※2 シクロブタジエン(Cyclobutadiene):

4つの炭素原子からなる環状4 π 電子系分子のこと。シクロは「環」、ブタ(ン)は「炭素が4つ」、ジエンは「二重結合が2つ共役している」ことをさす。分子式はC₄H₄である。反応性が高く、無置換の母体化合物は安定に単離できない。典型的な反芳香族分子として挙げられることが多く、古くより理論・実験の両面から研究対象となってきた。近年、周辺置換基を適切に修飾することで、安定な誘導体もいくつか合成されている。

※3 電子スピン共鳴法(Electron Paramagnetic Resonance, EPR):

磁場中にある不対電子の状態を観測する方法で、ラジカル分子のような常磁性化学種の研究には欠かせない測定法である。分子中に2つの不対電子をもつジラジカルでは、スピン多重度や分子構造、電子状態に関連する様々な情報が得られる。電子常磁性共鳴法ともいう。

※4 フント則:

等しいエネルギーの複数の原子軌道あるいは縮退した分子軌道に電子を収容する場合、まず各軌道に同じ向きスピンの電子を一つずつ入れた後に、各軌道に電子スピンの反平行の対になるように入れること。すなわち縮退した軌道をもつ場合、なるべくスピンの平行になるように収容した方がエネルギー的に有利であるという規則。

※5 Bleaney–Bowers equation:

磁化率と一重項- 三重項エネルギー差の関係を表す式。

$$\chi_p = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{3 + \exp(-2J/k_B T)}$$

ここで χ_p は磁化率、NAはアボガドロ数、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数。

発表論文

【タイトル】 Spectroscopic Observation of the Triplet Diradical State of a Cyclobutadiene.

(三重項ジラジカル状態のシクロブタジエンの分光学的観測)

【著者名】 Arseni Kostenko, Boris Tumanskii, Yuzuru Kobayashi, Masaaki Nakamoto, Akira Sekiguchi and Yitzhak Apeloig

【掲載誌】 Angew. Chem. Int. Ed.

(DOI: 10.1002/anie.201705228)

問合わせ先

関口 章(せきぐち あきら)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

触媒化学融合研究センター

ケイ素化学チーム