

ベンゼン環を C_4H_4 と C_2H_2 に開裂させる反応を世界で初めて発見
シクロブタジエン^{※1} の高い反応性を用いた温和な条件下での反応～

成果のポイント

1. これまで不可能だと考えられていた、温和な条件下でのベンゼン環の炭素結合開裂を世界で初めて実現しました。
2. 不安定で高い反応性をもつシクロブタジエンを安定に単離することに成功しました。
3. 化学的に安定な分子の新たな活性化方法として期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系の関口 章 教授の研究グループは、ベンゼンとシクロブタジエンが反応し、ベンゼン環 (C_6H_6) が形式的に C_4H_4 と C_2H_2 の2つのフラグメントに開裂する反応を世界で初めて発見しました。

ベンゼンは代表的な芳香族^{※2}分子の一つで、炭素原子6個が環状に結合した安定な構造であるため、多くの有機化合物の基本骨格となっています。ベンゼンの反応は、一般にベンゼン環の水素原子を他の原子や置換基に置き換える置換反応であり、ベンゼン環構造そのものを壊す反応は、穏やかな条件下では進行しません。ベンゼン環を壊すためには、芳香族性のもとになっている安定化の大きなエネルギーを越えることが必要です。一方、シクロブタジエン (C_4H_4) は、炭素原子4個からなる環状構造をもつ分子ですが、非常に不安定で反応性が高いという性質を有しています。本研究では、シクロブタジエンの極めて高い反応性を利用して、ベンゼンの環構造を活性化し、その炭素骨格を壊すことに成功しました。

まず、不安定な構造のシクロブタジエンを単離することを試みました。シクロブタジエンにケイ素置換基と強い電子求引基を導入したところ、ケイ素基の立体電子的效果によって安定化し、単離が可能となりました。シクロブタジエンは、その環構造そのものに非常に高いエネルギーを有しており、反応性に富んでいます。これを、安定な構造であるベンゼンと反応させると、常圧・ $120^\circ C$ という温和な条件下で Diels-Alder 反応^{※3} が進行し、ベンゼン環が C_4H_4 と C_2H_2 のフラグメントに開裂した化合物が得られました。これまで、ベンゼン環の開裂には高温高压の過酷な条件が必要だとされてきましたが、本研究結果は、この定説を覆すものとなりました。

この研究成果は、英国科学誌「Nature Communications」のオンライン速報版で、1月8日に公開されました。

背景・経緯

有機化学の教科書を開くと、亀の甲に似たおなじみの六角形の分子を見つけることができます。それがベンゼンです。6個の炭素原子が平面上に並んだ構造で、最も基本的な有機分子の一つであり、フラーレンやグラファイトもベンゼン環の連なりでできています。6個のπ電子^{※4}が非局在化した環構造は芳香族性を獲得し、極めて安定な分子となることが知られています。これをヒュッケル則^{※5}といいます。ベンゼンは芳香族分子であり、温和な条件で

の付加反応や分解反応は起きません。ベンゼンの分子式は C_6H_6 で表されますが、これを2つのフラグメントに分解する反応は極めて過酷な条件でない限り、進行しないと考えられていました。事実、環境汚染物質として知られるダイオキシンやPCB(ポリ塩化ビフェニル)の構造には塩素で置換されたベンゼン環があり、環境中で分解されないことが問題となっていることは周知の通りです。ベンゼン環を壊すには、たとえば金属触媒を用いて高温高圧下で行う水素化のように、大きなエネルギーが必要です。

一方、分子式 C_4H_4 で表される分子にシクロブタジエンがあります。構造はベンゼンとよく似た平面の四角形ですが、反応性は全く異なります。2つの二重結合は一つの環の中で隣り合っており、4個のπ電子が共役可能な配置になっています。この電子配置はヒュッケル則に反しており、不安定な反芳香族分子となります。シクロブタジエンは、あまりにも反応性が高く、近づくものとはすぐに反応してしまうため、周辺置換基を工夫しなければ単離することもできません。そこでケイ素置換基などを組み込むことによって、高い反応性を保ちつつ単離する方法の開発に成功しました。さらに電子求引性に富む置換基を導入し、ベンゼンと反応させたところ、ベンゼンを形式的に C_4H_4 と C_2H_2 の2つのフラグメントに分解できることが分かりました。この反応は、化学的に安定な分子を容易に活性化する方法として、画期的な発見といえます。

研究内容と成果

本研究では、ベンゼンとシクロブタジエンの反応により、ベンゼンが2つのフラグメントに分解する反応を発見しました。まず、光反応によって3つのケイ素置換基と1つの電子求引基を有するシクロブタジエンを合成し、単離、構造解析等を行いました。置換基をもたないシクロブタジエンは、非常に不安定で単離することはできませんが、ケイ素置換基の立体電子の効果によって安定に単離することができます(図1)。また、ペンタフルオロフェニル基(C_6F_5)は強い電子求引基であり、分子軌道計算の結果、 C_6F_5 基の導入によりシクロブタジエンの最低空軌道^{※6} (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)のエネルギー準位が大きく下がっていることが明らかになりました(図2)。そこで、このシクロブタジエンをベンゼンとともに120°Cに加熱したところ、付加環化反応に続いて、ベンゼン環の開裂反応が起こりました(図3)。通常、ベンゼンのDiels-Alder反応では、活性化された基質を用いたとしても、200°C以上の高温加圧の条件が必要とされます。たとえば、ベンゼンとヘキサクロシクロペンタジエンとの反応は、240°C、1万気圧という非常に過酷な条件で進行すると報告されています。同様の反応が常圧、120°C程度の加熱で進行したのですから、シクロブタジエンの反応性がいかに強力であるか分かります。シクロブタジエンのπ電子は極めて反応性に富む軌道を作り出し、また周辺置換基の効果によって、反応性を様々にコントロールすることができます。その結果、非常に強固な結合として知られるベンゼンの炭素-炭素結合すら切ることを可能にしました(図4)。

今後の展開

シクロブタジエンの反応性の高さは、π軌道エネルギーが高いことに由来します。シクロブタジエンの最大の特徴は、この特異なπ共役系にあるとあって過言ではありません。エネルギー準位の高い最高占有軌道(HOMO)^{※5}と、エネルギー準位の低い最低空軌道(LUMO)を合わせもつシクロブタジエンでは、様々な有機分子との反応に必要なエネルギー(活性化エネルギー)を簡単に越えることができます。これを発展させると、ベンゼン環の他にも、化学的に極めて安定であるがため反応性に乏しい分子を容易に活性化できるようになると考えられ、さまざまな新規物質の創成につながるものと期待されます。

参考図

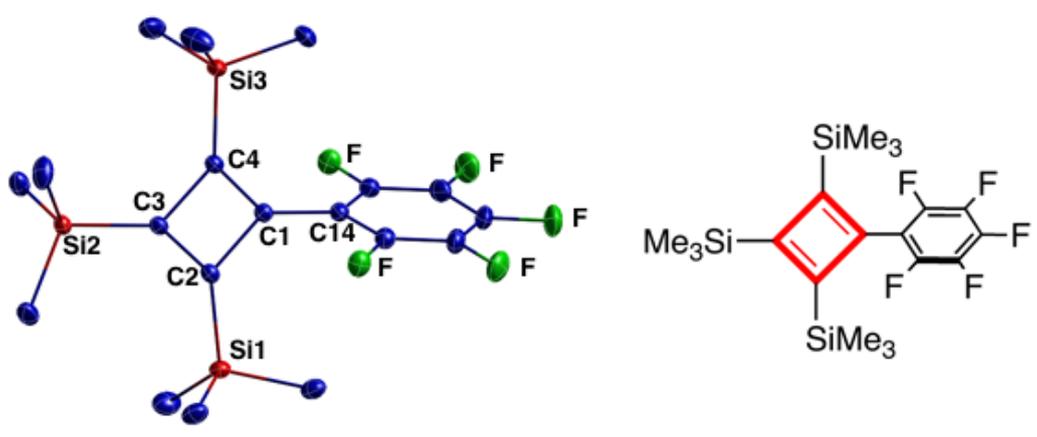


図1 シクロブタジエンの分子構造。(左図)青=炭素原子、赤=ケイ素原子、緑=フッ素原子。
 (右図)4員環の骨格は長方形であることがX線結晶構造解析によって明らかになった。

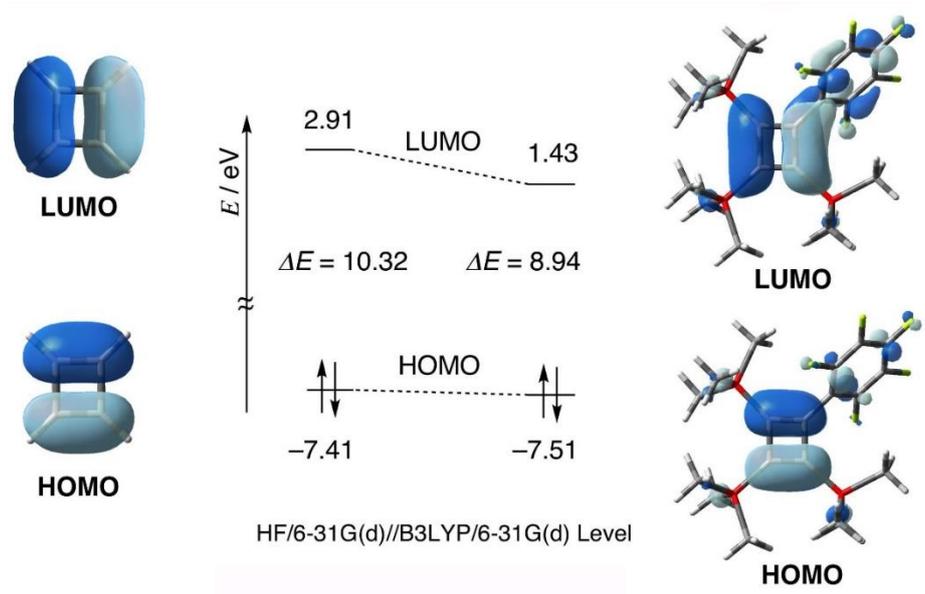


図2 シクロブタジエンの分子軌道図。母体のシクロブタジエン(左)に比べて、ケイ素置換基とペンタフルオロフェニル基を導入した化合物(右)の方が、最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位が低下していることが分かる。

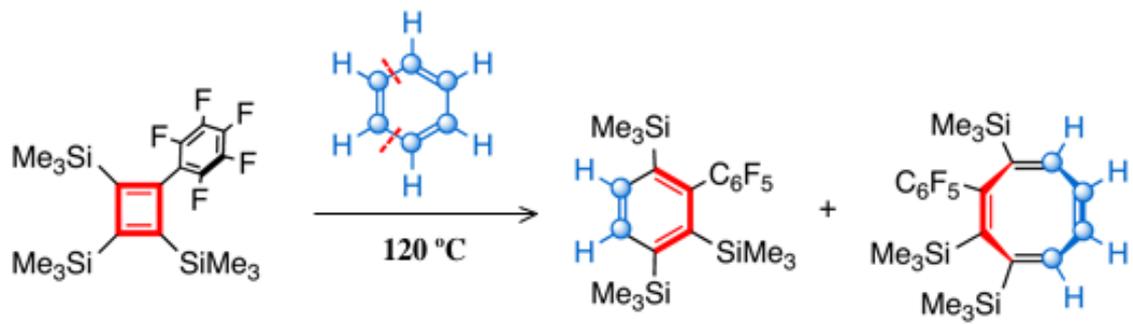


図3 シクロブタジエンによるベンゼン環の開裂反応。比較的温和な条件で、ベンゼン環のC-C結合の開裂が進行している。

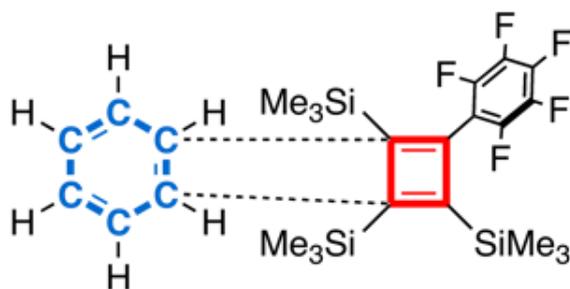


図4 ベンゼンとシクロブタジエンとのディールス・アルダー反応。

用語解説

※1 シクロブタジエン:

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 C_4H_4 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。

※2 芳香族性:

環状不飽和有機分子において、共役系にある π 電子の数が $4n+2$ 個($n=0, 1, 2, \dots$)の時に現れる物理的・化学的特性のこと。平面環状に連なった π 電子が共鳴により安定している状態。ベンゼンはその代表例。

※3 ディールス・アルダー反応(Diels-Alder reaction):

共役ジエンにアルケンが協奏的に付加して6員環生成物を与える反応のこと。代表的な[4+2]型付加環化反応。フロンティア軌道理論によって反応機構が理論的に解明され、 π 軌道の対称性や分子軌道のエネルギー準位が化学反応を支配していることが証明された。DielsとAlder(ともにドイツの化学者)はこの反応の発見により、1950年のノーベル化学賞を受賞している。

※4 パイ(π)電子:

結合軸から直交する方向に広がった2つのp軌道で形成される結合をパイ(π)結合と呼び、 π 結合によって共有される電子をパイ(π)電子という。結合軸上にある電子をシグマ(σ)電子といい、これと区別する。 π 電子は σ 電子に比べ、エネルギー準位の高い軌道にあるため、化合物の性質、物性を決める最も重要な要素の一つである。たとえば、導電性高分子や有機半導体などの機能は π 電子の働きによる。

※5 ヒュッケル則(Hückel rule):

環状に π 電子が共役した単環式の分子あるいはイオンにおいて、 $4n+2$ 個($n=0, 1, 2, \dots$)の π 電子をもつものは、芳香族性を獲得し、安定化するという法則のこと。また、 π 電子の数が、 $4n$ 個($n=1, 2, \dots$)の場合は、逆に反芳香族性を示し、不安定化する。

※6 最低空軌道(LUMO)および最高占有軌道(HOMO):

分子軌道において、エネルギーの低い(つまり安定な)方の軌道から電子を配置していくと、電子の満たされている軌道(占有軌道)と電子の満たされていない軌道(空軌道)ができる。占有軌道の内、エネルギーの最も高い軌道

を最高占有軌道(Highest Occupied Molecular Orbital)という。また、空軌道の内、エネルギーの最も低い軌道を最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)という。いずれも化学反応に深く関与する軌道であり、まとめてフロンティア軌道とも呼ばれる。

発表論文

【雑誌】 Nature Communications

【タイトル】 A Diels-Alder super diene breaking benzene into C₂H₂ and C₄H₄ units
(ディールス・アルダー スーパージエンを使ってベンゼンを C₂H₂と C₄H₄に分解)

【著者】 Yusuke Inagaki, Masaaki Nakamoto & Akira Sekiguchi

問い合わせ先

関口 章(せきぐち あきら)

筑波大学 数理物質系 教授