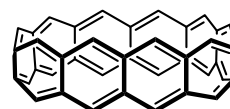


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	13. 有機化合物の構造と物性
中項目	13-1. 立体化学・分子構造
小項目	13-1-3. 高ひずみ分子

概要（200字以内）

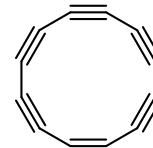
高ひずみ分子の化学は、化学結合の本質に深くかかわる重要な研究課題であり、これまでは大きな結合角ひずみをもつシグマ骨格分子が主な合成標的とされてきた。今後はシクラセン、シクロカーボン、フラレン類似のカゴ型化合物 C_{20} などの高ひずみ共役パイ電子系の合成・同定が重要な課題となるであろう。それを達成するためには、従来手法に頼ることなく、斬新な合成法および画期的な分光法の開発が求められる。



シクラセン



カゴ型 C_{20}



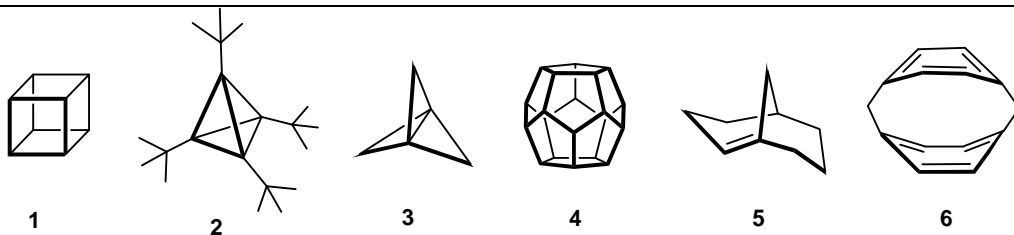
シクロカーボン

現状と最前線

高ひずみ分子とは、異常な結合角や結合長をもつため大きなひずみエネルギーをもつ分子のことを言う。したがって、高ひずみ分子は化学結合の本質に深くかかわっており、異常な分子構造や電子状態に関する理論的予測を実験的に検証する役割ももっている。また、通常の有機分子とは異なる「ありそうにもない」分子構造をデザインすることは化学者の想像力と挑戦意欲をかきたてるだけでなく、新合成法の開発や分光法の改良という点において合成化学や物理化学の発展にも寄与している。

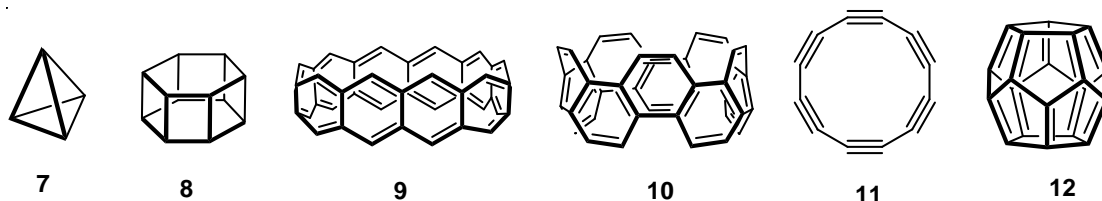
高ひずみ分子の化学は、主として大きな結合角ひずみをもつシグマ骨格分子の研究に始まり、20世紀後半の有機化学における重要なトピックスの一つであった。代表例として、キュバン (1)、テトラ-tert-ブチルテトラヘドラン (2)、[1.1.1]プロペラン (3)、ドデカヘドラン (4)などの極めて特異な構造を有する分子の合成、単離・同定、構造解析、反応性の解明を通じて、その成果は大きな足跡を残した。また、単純なパイ電子系についても、ビスクロ[3.3.1]オクテン (5)、[1.1]パラシクロファン (6)など極限にまでひずんだパイ結合をもつ分子の合成と分光学的同定が達成された。結合角ひずみをもつ分子に比べて結合長のひずみに関する研究例は少ないが、最近、最長および最短の sp^3-sp^3 結合長をもつ分子の記録が我国の研究者によって塗りかえられたことは、この分野における我国の研究の活力を示すものである。

上述のように、幾つかの非常に合成困難な分子を除くと、比較的単純な構造については多くの特徴ある分子の合成が達成されたので、現在は研究対象がより複雑な系、特に結合角ひずみをもつ共役パイ電子系化合物にシフトしている。この研究動向は、フラレンの出現により



曲面構造をもつ共役パイ電子系の普遍性が証明されたこととも関係が深い。拡張共役パイ電子系では、構成単位のひずみは大きくない場合でも、分子全体では非常に大きなひずみを蓄積することになり、パイ軌道の変形に起因する特異な物性、反応性とともに精力的な研究対象となっている。¹⁾

今後も、さらに大きなひずみをもつ特徴あるシグマ骨格分子や拡張共役パイ電子系の合成・同定を目的とする研究が期待される。たとえば、(無置換の) テトラヘドラン (7)、ヘキサブリズマン (8)、シクラセン (9)、シクロフェナセン (10)、シクロカーボン (11)、フラーレン類似のカゴ型化合物 C_{20} (12) などは、重要な未知分子として残されている。一方、それを達成するには、従来の手法に頼ることなく、斬新な合成法および画期的な分光法を開発することが必要不可欠であり、関連する異分野との連携がこれまで以上に望まれる。



1) Special issue on "Designing of Molecular World": *Chem. Rev.* **2006**, *106*, No. 12.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ 穏和な条件下で炭素—炭素結合形成や脱離反応を行うことのできる新規反応の開拓
- ・ 高い反応性をもつ分子を失活させないために不活性な空間に閉じ込めることができる反応場(マトリックス)の開発
- ・ 上記の新反応や反応場を用いる高ひずみ分子の合成と構造・電子状態に関する研究
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ 高真空下、極低温下で行うことができ、従来の分光法とは異なり1分子分光に基づいて電子状態や振動状態に関する情報を得る画期的な分子構造決定法の開拓
- ・ 上記の新手法を用いる超高ひずみ分子の合成と構造・電子状態に関する研究

キーワード

構造有機化学、分子分光法、有機合成化学、理論有機化学、化学結合論

(執筆者： 戸部義人)