

セレンディピティ：異常に短い炭素–ヨウ素結合の実現

Serendipity: Discovery of an Exceptionally Short Carbon–Iodine bond

理化学研究所 秋山 みどり



フッ素は全元素中で最大の電気陰性度と小さな原子半径を有する特異な元素であり、有機分子に導入するとその構造や物性を大きく変化させる。私たちはこれまで、フッ素ガスを用いた独自のフッ素化技術「PERFECT 法」を用いて、従来は困難であった高度フッ素化分子の合成に取り組んできた。その成果の一つとして、2022 年に箱型炭化水素キュバンが完全にフッ素化された「全フッ素化キュバン」の合成に世界で初めて成功した^[1]。

全フッ素化キュバンは、 π 共役系を持たないにもかかわらず電子を受け取ることができる極めて珍しい分子である。通常、電子受容体として利用される分子は広い π 共役系を有するが、全フッ素化キュバンでは炭素–フッ素結合の反結合性軌道 (σ^* 軌道) が箱の内部に集まり、電子を受け入れる。この特徴から、新しい電子受容性材料としての応用が期待された。一方で、電子を受け取った状態での安定性が十分ではないこと、電子受容性を自在に調整できないことが課題として残されていた。

そこで本研究では、全フッ素化キュバンに置換基を導入して共役を拡張し、電子受容体としての性能向上を目指した。ところが研究を進める中で、当初想定していた生成物とは異なる化合物が得られた。それは、全フッ素化キュバンの 8 つのフッ素のうち 2 つがより大きいハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素）にそれぞれ置換されたヘキサフルオロジハロキュバンである。最初は目的とは異なる副生成物と考え意気消沈したが、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、これらの化合物群が極めて興味深い構造的特徴を示すことが明らかとなった。それぞれの分子の炭素–塩素、炭素–臭素、炭素–ヨウ素結合が、通常の有機化合物ではほとんど見られないほど短いことが分かった。特にヨウ素化体では、既報化合物の中でも最短の炭素–ヨウ素結合を有することが判明した^[2]。

ヘキサフルオロジハロキュバンにおいてなぜこのような短い結合が実現するのかを理解するため、理論計算による解析を行った。その結果、炭素–ハロゲン結合の軌道の混成状態、二重結合性、さらに分子内静電相互作用という複数の要因が協働することで、極端な結合短縮が生じていることが明らかとなった。これは、歪みが大きいキュバン骨格と、電気陰性なフッ素の性質が合わさることで初めて実現したものである。

本講演では、当初は新しい電子受容体の開発を目指して始まった研究が、予想外の生成物との出会いをきっかけに、全く別の重要な発見へと発展した過程を紹介する。

【キーワード】 フッ素化分子、化学結合、電子受容体

【参考文献】

[1] M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe, *Science* **2022**, 377, 756–759.

[2] M. Sugiyama, Y. Uetake*, N. Miyagi, M. Yoshida, K. Nozaki, T. Okazoe, M. Akiyama* *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 30686–30697 (2024).