

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655033

研究課題名（和文）ピラジン環構築によるπ電子系の縮環反応の開発

研究課題名（英文）Novel Ring Fusion of π-Systems through Pyrazine Ring Formation

研究代表者

忍久保 洋 (SHINOKUBO HIROSHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50281100

研究成果の概要（和文）：アミノ基をもつポルフィリンやアントラセンを酸化すると一挙にピラジン環の生成を伴って縮環型二量体が生成することを見いだした。また、アミノアントラセンの場合には、反応条件を適切に制御することによって、ピロール縮環型二量体を選択的に合成することにも成功した。縮環型生成物の構造や物性について詳しく研究し、光学測定・電気化学測定・分子軌道計算によって縮環型二量体において有効に共役が拡張し、HOMO-LUMO gapが減少していることを示した。

研究成果の概要（英文）：Efficient synthesis of pyrazine-fused dimers was developed through oxidation of amino-substituted porphyrins and anthracenes. In the case of oxidation of aminoanthracene, pyrrole-fused dimers were also obtained under the modified reaction conditions. The structures and properties of fused dimers were elucidated. The optical and electrochemical measurements and theoretical calculations revealed effective extension of π-conjugation in these fused dimers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：ピラジン、アミノ化、酸化、遷移金属触媒、ラジカル、ポルフィリン、アセン、ヘリセン

## 1. 研究開始当初の背景

複数のポルフィリンが共平面構造に固定された「縮環ポルフィリン多量体」は赤外領域にまで及ぶ吸収を持ち、大きな非線形光学効果を示すため注目されている。しかし、ポルフィリンを二つ以上の結合によりつなぎ、「縮環ポルフィリン」を合成した報告例は極めて限られている。我々はアミノポルフィリンを酸化するとピラジン環によって縮環したポルフィリン二量体を得られることを偶然見いだした。一段階の反応で効率的に縮環ポルフィリン多量体を得ることができる興味深い反応であり、さらに詳しく検討することとした。

## 2. 研究の目的

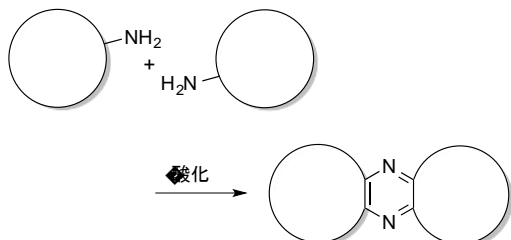
本研究では、アミノポルフィリンの酸化によるピラジン環生成という予期せぬ発見をもとに、反応の反応条件を最適化することによって効率的に縮環ポルフィリン多量体を合成する方法として確立することを目指した。また、この発見を他のπ電子系に拡張し一般化することによって、新たなピラジン環形成反応として展開することを目的に研究を進めた。

## 3. 研究の方法

アニリンなど単純な芳香族アミンを酸化

するとアニリンブラックなどの重合体が得られることは古くからよく知られており、重合物は顔料として広く用いられている。本研究では、重合反応の抑制や位置選択性の制御を $\pi$ 電子系の設計や置換基導入によって達成し、ポリマー化させず縮環反応を選択的にを行い $\pi$ 共役系が拡張した化合物を効率的に合成した。本研究の概念を下に示す。

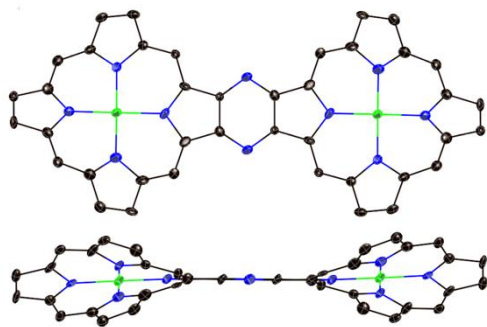
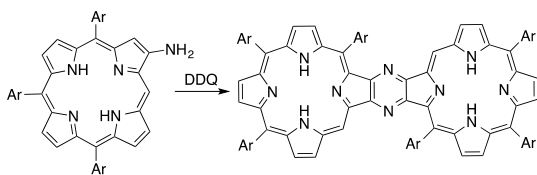
◆大きな $\pi$ 電子系



$\pi$ 電子系の設計による高分子化の抑制、位置選択性の発現

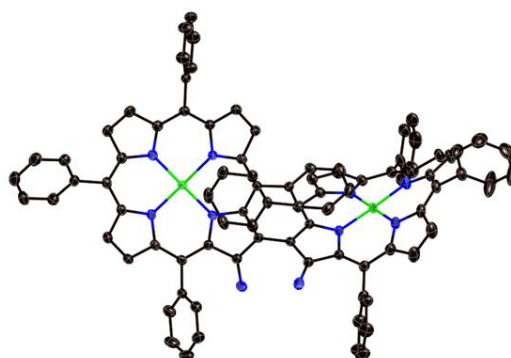
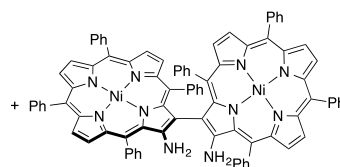
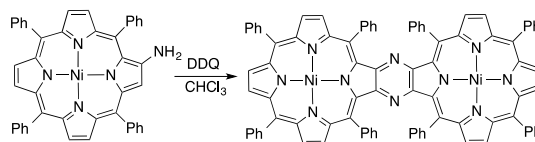
4. 研究成果

(1)  $\beta$ -アミノトリアリールポルフィリンを2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン (DDQ)によって酸化すると、ピラジン架橋ポルフィリン二量体が高収率で生成することを見いだした。さらに、生成したピラジン架橋ポルフィリン二量体の構造をX線結晶構造解析により明らかにした。生成物の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、単量体に比べてピラジン架橋二量体では大きく長波長シフトした吸収がみられた。また、電気化学測定を行った結果、二量体の HOMO-LUMO ギャップが狭くなっていることが明らかになった。

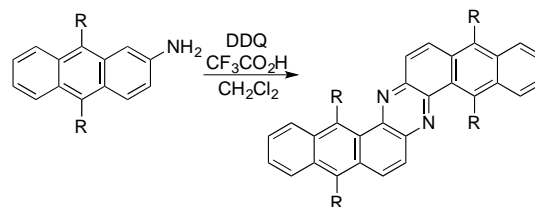


さらに、 $\beta$ -アミノテトラフェニルポルフィリンを用いて反応の一般性を検討した。そ

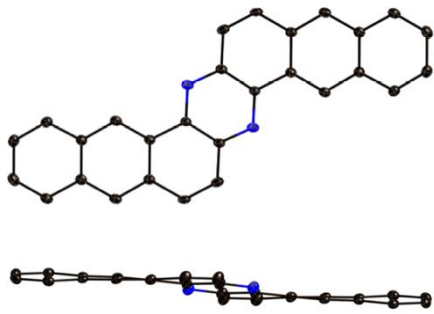
の結果、四置換ポルフィリンの場合には、ピラジン架橋二量体の他に $\beta$ - $\beta$ 結合ポルフィリン二量体を得られることがわかった。この化合物は2つのアミノ基をもっており、新たなジアミン配位子として不斉反応などに活用できる可能性がある。



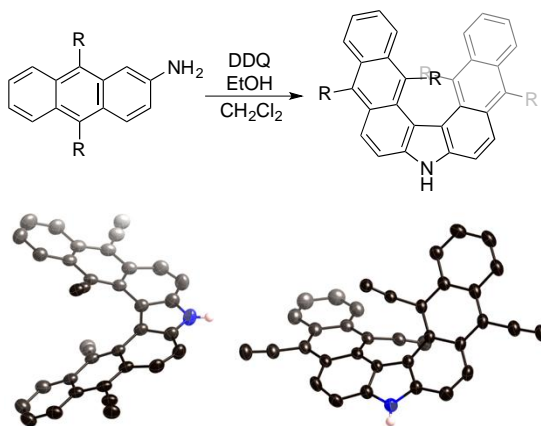
(2) 次に、アミノ基の酸化によるピラジン環形成反応の一般性を調べるため、ポルフィリンの代わりにアントラセンを $\pi$ 共役系とした場合にも同様のピラジン環形成が起こるかについても検討した。安定化のためシリルエチニル基をもつアミノアントラセンをDDQで酸化したところ、ポルフィリンの場合と同様な反応が進行し、ピラジン架橋アントラセン二量体が生成することが分かった。特に反応系に酸を添加すると高収率かつ高選択的にピラジン架橋アントラセン二量体が生成した。さらに、X線結晶構造解析によりその平面構造を明らかにした。



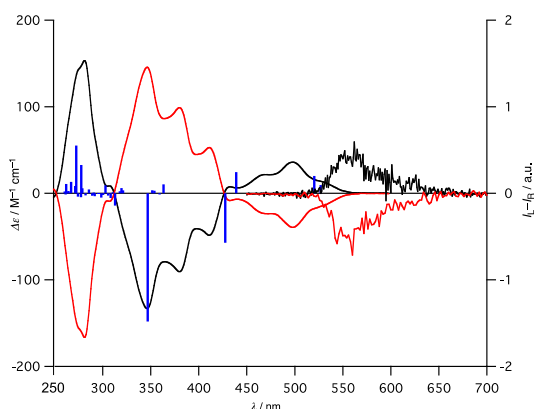
さらに、 $\beta$ -アミノテトラフェニルポルフィリンを用いて反応の一般性を検討した。そ



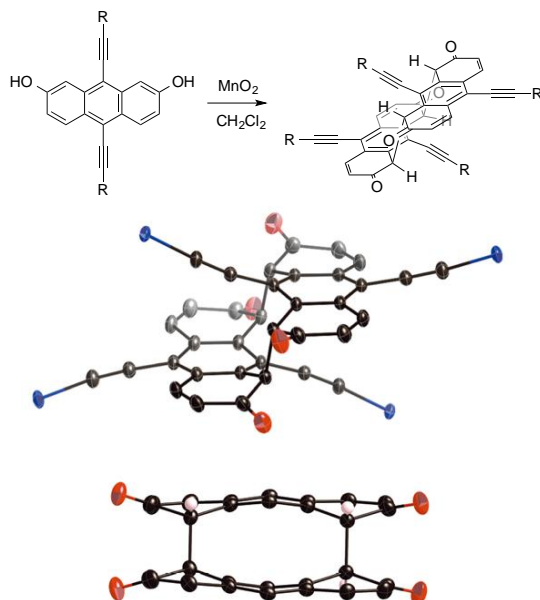
(3) 一方、予想外なことに反応系にアルコールを共存させると、ピラジン環ではなくピロール環で縮環したアントラセン二量体が生成するという新しい反応を見いだした。構造解析の結果、この化合物は大きくねじれた螺旋型構造をもつことが分かった。



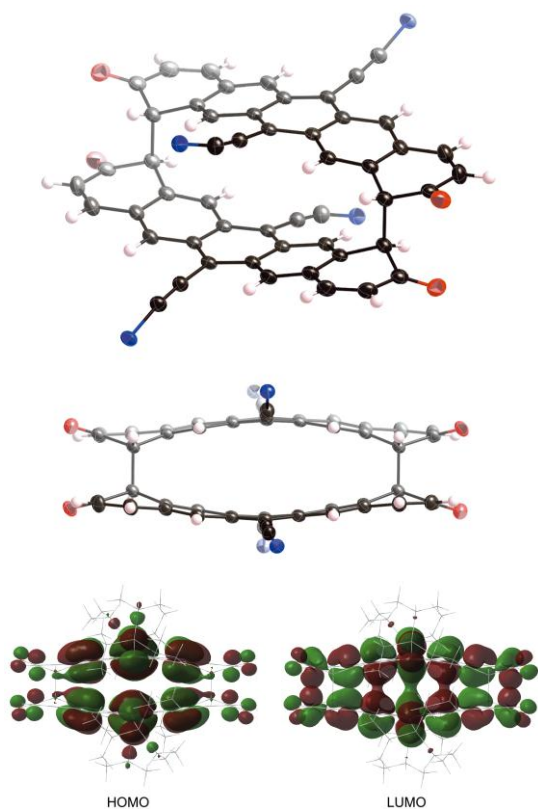
このピロール縮環アントラセン二量体はその螺旋構造のためアザヘリセンとみなせる。そこで、光学活性 HPLC を用いた光学異性体の分割を試みた。その結果、2つのエナンチオマーの分割に成功し、それぞれの光学異性体は長時間たってもラセミ化を起こさず、安定な立体配座をもっていることが明らかとなった。また、各光学異性体が円偏光発光を示すことも見いだした。



(4) アミノ基の代わりにヒドロキシ基をもつアントラセンの酸化についても検討した。その結果、ジヒドロキシアントラセンを二酸化マンガンの酸化すると、大きな歪をもつ[2.2]シクロファン構造を有する二量体が生成することを見いだした。従来、このようなシクロファンの合成には多段階合成と大きな歪を克服するため高温など過酷な条件が必要であった。しかし、本反応は室温という温和な条件下一段階でシクロファンが生成する点で注目に値する。シクロファン型二量体の構造は X 線結晶構造解析によって明らかにした。また、紫外可視吸収スペクトルおよび電気化学測定の結果から、シクロファン構造により  $\pi$  電子系が接近すると、分子の HOMO-LUMO gap が減少することを明らかにした。 $\pi$  電子系が空間的に接近した場合の効果を理解する上で重要な結果である。



さらに本反応はペンタセンに対しても適用でき、シクロファン型二量体が生成することを明らかにした。分子軌道計算の結果から、シクロファン型二量体において、2つのアントラセンの LUMO 間に顕著な重なりが見られた。この場合には、Through-space 相互作用によって LUMO のエネルギーが安定化し、HOMO-LUMO gap が減少していることが分かった。



以上、本研究ではアミノ基をもつポルフィリンおよびアントラセンを酸化するとピラジン縮環二量体が高収率かつ高選択的に生成することを明らかにした。また、アントラセンの場合には螺旋構造をもつピロール縮環二量体の合成にも成功した。単純なアニリンの酸化では重合が起こることから、本縮環反応は大きな $\pi$ 電子系に特徴的なものであると言える。本研究はアミノ基をもつ大きな $\pi$ 電子系の反応性を明らかにするもので、基礎化学的に意義があると考えられる。今後、他の $\pi$ 電子化合物の合成へと展開するとともに、有機FET材料や有機薄膜太陽電池材料など有機電子材料への応用を目指す。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y. Koyama, S. Hiroto, and H. Shinokubo, Synthesis of Highly Distorted  $\pi$ -Extended [2.2]Metacyclophanes by Intermolecular Double Oxidative Coupling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, in press, DOI: 10.1002/anie.201301180. (査読有)
- ② K. Goto, R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Ueno, T. Kawai, and H. Shinokubo, Intermolecular Oxidative Annulation of 2-Aminoanthracenes to Diazaacenes and

Aza[7]helicenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10333-10336, DOI: 10.1002/anie.201204863. (査読有)

- ③ M. Akita, S. Hiroto, H. Shinokubo, Oxidative Annulation of  $\beta$ -Aminoporphyrins into Provide Pyrazine-Fused Diporphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2894-2897, DOI: 10.1002/anie.201108037. (査読有)

[学会発表] (計 13 件)

- ① 廣戸 聡, 小山 祐太朗, 忍久保 洋, ヒドロキシオリゴアセンの酸化による二量化反応の研究, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学
- ② 横井 寛生, 後藤 澄光, 廣戸 聡, 忍久保 洋, フェナントレン誘導体の縮環反応による  $\pi$  共役系の拡張, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学
- ③ 和智 成彦, 小田 一磨, 廣戸 聡, 忍久保 洋, ピラジン縮環型 BODIPY 多量体の合成, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 立命館大学
- ④ 後藤 澄光, 廣戸 聡, 上野 紘史, 河合 壯, 忍久保 洋, アミノアントラセン誘導体の酸化による縮環型二量体の合成, 第 23 回基礎有機化学討論会, 2012 年 9 月 19 日, 京都
- ⑤ 小山 祐太朗, 廣戸 聡, 忍久保 洋,  $\pi$  拡張 [2.2]メタシクロファン合成, 新学術領域研究「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 8 回公開シンポジウム, 2012 年 7 月 19 日, 加賀
- ⑥ 後藤 澄光, 廣戸 聡, 忍久保 洋, アミノアントラセン誘導体の酸化による縮環型二量体の合成, 新学術領域研究「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 8 回公開シンポジウム, 2012 年 7 月 19 日, 加賀
- ⑦ S. Hiroto, M. Akita, H. Shinokubo, Synthesis and Oxidative Annulation of  $\beta$ -Aminoporphyrins, 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2012 年 7 月 5 日 Jeju, Korea
- ⑧ 後藤 澄光, 秋田 将成, 山口 龍一, 廣戸 聡, 忍久保 洋, アミノアントラセン誘導体の酸化による縮環型二量体の合成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 横浜
- ⑨ 秋田 将成, 廣戸 聡, 忍久保 洋,  $\beta$ -アミノポルフィリンの酸化によるポルフィリン二量体の合成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 横浜
- ⑩ 小山 祐太朗, 廣戸 聡, 忍久保 洋, オリゴアセンを用いたシクロファンの合成, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月

25 日, 横浜

- ⑪ Y. Koyama, S. Hiroto, H. Shinokubo, Synthesis of Cyclophanes with Oligoacenes, Nagoya University Global COE International Symposium on Elucidation and Design on Materials and Molecular Functions, 2011 年 11 月 28 日, Nagoya
- ⑫ 秋田 将成, 廣戸 聡, 忍久保 洋,  $\beta$ -アミノポルフィリンの酸化反応による縮環ポルフィリン二量体の合成, 名古屋大学 G-COE 第 5 回物質科学フロンティアセミナー, 2011 年 10 月 21 日, 名古屋
- ⑬ 小山 祐太郎, 廣戸 聡, 忍久保 洋, オリゴアセンを用いたシクロファンの合成第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 21 日, つくば

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/hshino/sub/research/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

忍久保 洋 (SHINOKUBO HIROSHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号: 50281100

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし