

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620037

研究課題名(和文)HOMO-LUMOギャップの制御による反芳香族性化合物の創製

研究課題名(英文)Creation of antiaromatic compounds by controlling the HOMO-LUMO energy gap

研究代表者

村中 厚哉(Muranaka, Atsuya)

国立研究開発法人理化学研究所・内山元素化学研究室・専任研究員

研究者番号：20374902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：4n 電子系の平面環状化合物は通常反芳香族性を示し、常磁性環電流効果が観測されるが、20 電子系のヘミポルフィラジンは平面構造をとるにも関わらず常磁性環電流効果が弱い。本研究では、HOMO-LUMOギャップを小さくすることで常磁性環電流効果の強い反芳香族性ヘミポルフィラジン化合物を合成した。ヘミポルフィラジンの常磁性環電流効果の大きさとHOMO-LUMOギャップの逆数に直線関係があることを実験と理論計算の両方から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Cyclic planar compounds with a 4n -electron system generally exhibit anti-aromaticity and paratropic ring current effects in their NMR spectra. Although 20 -electron hemiporphyrazines adopt a planar structure, their paratropic ring current effects are weak. In this study, antiaromatic hemiporphyrazines with strong paratropic ring current effects have been synthesized by controlling the HOMO-LUMO energy gap. A combined experimental and computational investigation revealed that there is a linear relationship between the magnitude of ring current effects and the reciprocal of the HOMO-LUMO energy gap.

研究分野：物理有機化学

キーワード：反芳香族性

1. 研究開始当初の背景

ポルフィリンやフタロシアニン 18π 芳香族性の電子構造を持つが、それらの類縁体であるヘミポルフィラジンは 20π 電子構造を持つユニークな化合物である(図1a)。 $4n\pi$ 電子系の平面環状化合物は通常反芳香族性を示し、常磁性環電流効果が観測されるが、ヘミポルフィラジンは平面構造をとるにもかかわらず常磁性環電流効果が弱いことが知られている。Fowlerらは単環性 $4n\pi$ 電子系の場合、常磁性環電流効果の大きさがHOMO-LUMO遷移に支配されることを理論的に示している(Fowler *et al. Chem. Commun.* **2001**, 2220.)。筆者らが以前開発したチアゾールユニットから構成されるヘミポルフィラジン(1)は、多くの報告例のあるピリジンやトリアゾール、ベンゼンから構成されるヘミポルフィラジンよりもHOMO-LUMOギャップが狭いことが明らかとなっていた(Muranaka *et al. J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4415. 図1b)。

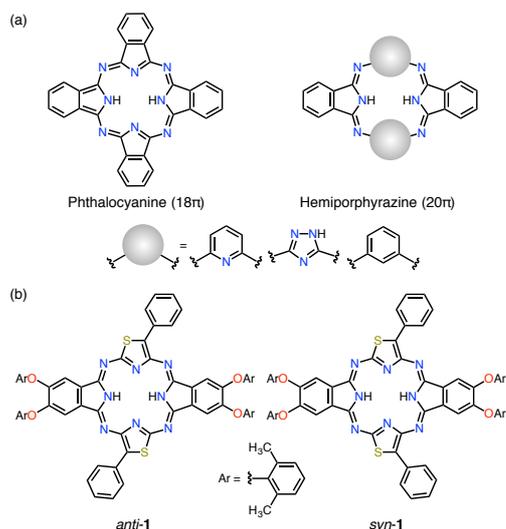


図1. (a) フタロシアニンとヘミポルフィラジンの分子構造 (b) チアゾールヘミポルフィラジンの2つの異性体

2. 研究の目的

HOMO-LUMOギャップを小さくすることで常磁性環電流効果の強い反芳香族性ヘミポルフィラジン化合物を合成し、その分子構造、安定性、光学特性などを明らかにすることを目的とした。環電流効果とHOMO-LUMOギャップの相関関係を実験的に明らかにして、反芳香族性化合物を得るための新しい方法論を開拓することを目指した。

3. 研究の方法

(1)チアゾールヘミポルフィラジン(1)はanti体とsyn体の2種類の異性体の混合物

として得られる(図1b)。分子構造の違いでHOMO-LUMOギャップや常磁性環電流効果の大きさがどのように変化するかを明らかにするため異性体を分離した。異性体の違いでこれらの値がどのように変化するかを密度汎関数理論計算から調べた。

(2)チアゾールヘミポルフィラジンのチアゾールユニットに電子供与性置換基、イソインドリンユニットに電子求引性置換基を導入するとHOMO-LUMOギャップが小さくなることを事前に密度汎関数理論計算から予測している。そこで、チアゾールユニットにメトキシフェニル基、イソインドリンユニットにスルホン基を導入した化合物(2, 3, 4)を合成して、光学特性、常磁性環電流効果、電気化学特性を調べた(図2)。

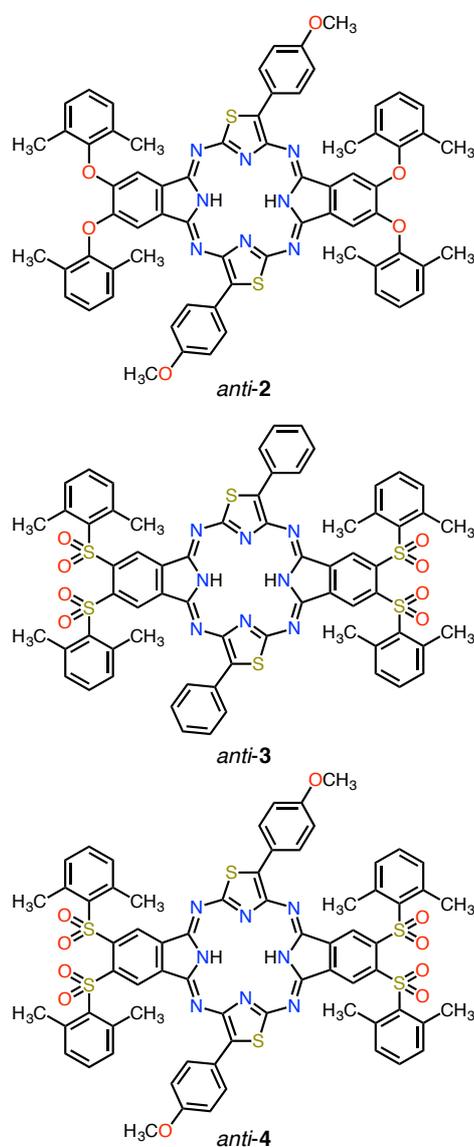


図2. HOMO-LUMOギャップが小さくなることが予想されたチアゾールヘミポルフィラジン

(3) 平面シクロオクタテトラエンなどの単環性 $4n\pi$ 電子系の場合、常磁性環電流効果の大きさと HOMO-LUMO ギャップの逆数には比例関係があることが理論的に示されている。そこで、(2) でターゲットとした各化合物の HOMO-LUMO ギャップの大きさを電子吸収スペクトルやサイクリックボルタモグラムのデータから見積もり、環電流効果の大きさを ^1H NMR データから見積もることで、 $4n\pi$ 多環性電子系においても常磁性環電流効果の大きさと HOMO-LUMO ギャップに相関があるかどうかを調べた。

4. 研究成果

(1) チアゾールヘミポルフィラジン (1) の異性体混合物を合成し、HPLC による異性体分離を検討し、*anti* 体と *syn* 体が分離できる条件を見いだした。それぞれの異性体のクロロホルム溶液の電子吸収スペクトルを測定したところ、*anti* 体と *syn* 体はどちらも 520-800 nm の領域に弱いブロードな吸収帯、400-500 nm の領域により強い吸収帯が観測された。スペクトル形状は異性体間で大きな変化がなかった (図 3)。それぞれの異性体の ^1H NMR スペクトルを測定したところ、どちらの異性体も環内部の NH プロトンが 13.6-14.2 ppm の低磁場領域に観測され、常磁性環電流効果が存在することが示された。実験で得られた特徴は密度汎関数理論計算からも再現された。

(2) チアゾールユニットに電子供与性置換基が導入されたヘミポルフィラジン (2) を合成するための原料として、メトキシフェニル基が置換されたジアミノチアゾールを合成した。合成した原料とジイミノイソインドリンを反応させることで目的の化合物 2 を *anti* 体と *syn* 体の異性体混合物として得た。化合物 2 の電子吸収スペクトルを測定したところ、化合物 1 のスペクトルよりも全体的に長波長シフトしたスペクトルが得られた (図 3)。化合物 2 の環内部の NH プロトンは 13.9-14.4 ppm と化合物 1 のケミカルシフトよりも少し低磁場領域に観測され、化合物 2 は化合物 1 よりも環電流効果が大きく、反芳香族性が強いことが明らかとなった。HOMO-LUMO ギャップとして、サイクリックボルタモグラムの第一酸化電位と第一還元電位の差を見積もったところ、化合物 2 は化合物 1 よりも HOMO-LUMO ギャップが小さいことが示唆された。

イソインドリンユニットに電子求引性置換基が導入されたヘミポルフィラジン (3) を合成するための原料として、スルホン基が導入されたジイミノイソインドリンを合成した。合成した原料とジアミノチアゾールを反応させることで目的の化合物 3 を *anti* 体と *syn* 体の異性体混合物として得た。化合物 3 の電子吸収スペクトルを測定したとこ

ろ、化合物 2 のスペクトルよりも全体的に長波長シフトしたスペクトルが得られた (図 3)。化合物 3 の環内部の NH プロトンは 15.1-15.5 ppm と化合物 2 のケミカルシフトよりも更に低磁場領域に観測された。化合物 3 のサイクリックボルタモグラムの第一酸化電位と第一還元電位の差は化合物 2 の差よりも小さく、HOMO-LUMO ギャップが小さいことが示唆された。

チアゾールユニットに電子供与性置換基、イソインドリンユニットに電子求引性置換基が導入されたヘミポルフィラジン (4) を化合物 2 と化合物 3 の原料から合成した。異性体混合物として得られたが、*anti* 体と *syn* 体を分離することができた。化合物 4 の電子吸収スペクトルを測定したところ、化合物 3 のスペクトルよりも更に長波長シフトしたスペクトルが得られ、その特徴は *anti* 体と *syn* 体で大きな変化はなかった (図 3)。化合物 4 の環内部の NH プロトンは 15.5-15.9 ppm と化合物 3 のケミカルシフトよりも更に低磁場領域に観測された。化合物 4 のサイクリックボルタモグラムの第一酸化電位と第一還元電位の差は化合物 3 の差よりも小さく、HOMO-LUMO ギャップが小さいことが示唆された。

合成した新規チアゾールヘミポルフィラジンはどれも一般的なヘミポルフィラジンと同様に空气中安定であった。

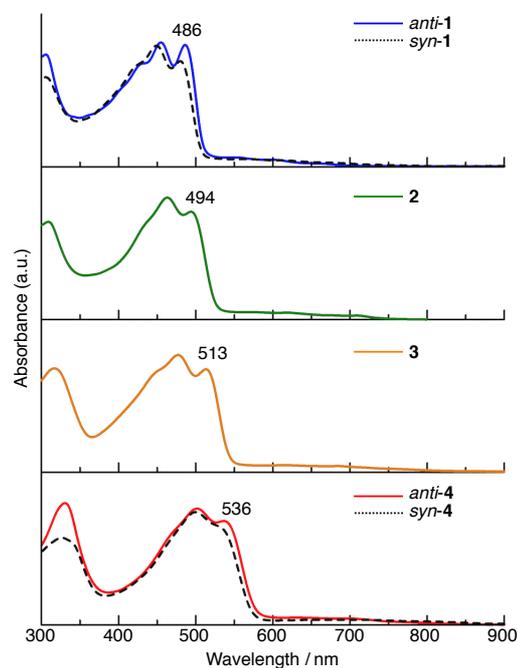


図 3. 合成したヘミポルフィラジンのクロロホルム溶液中の電子吸収スペクトル

(3) 4 種類のチアゾールヘミポルフィラジンの実験データから見積もった

HOMO-LUMO ギャップの逆数と環内部の NH プロトンのケミカルシフト値をプロットしたところ、よい直線関係が得られた。この結果は、ヘミポルフィラジンのような複雑な分子構造を持つ $4n\pi$ 多環性電子系においても、単環性 $4n\pi$ 電子系と同様に常磁性環電流効果の大きさが HOMO-LUMO 遷移に支配されることを意味する。HOMO-LUMO ギャップを小さくすることが反芳香族性化合物を得るための有効なアプローチになることが強く示唆された。

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)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 村中 厚哉、フタロシアニン系近赤外吸収色素のデザイン技術、近畿化学協会機能性色素部会第90回例会、2016年1月13日、大阪科学技術センター (大阪)。
- ② A. Muranaka, M. Uchiyama, “Design, Synthesis, and Electronic Properties of Near-infrared Absorbing Phthalocyanine Analogues”, 227th ECS Meeting, May 24, 2015, Chicago (USA).
- ③ A. Muranaka, “Electronic Structure Analysis of Cyclic π -electron Molecules: Porphyrinoids and Cycloparaphenylenes”, The 2nd RIKEN-SJTU Workshop on Energy, Environment and Photonics, November 18, 2014, RIKEN (Wako).
- ④ A. Muranaka, S. Ohira, N. Toriumi, M. Hirayama, F. Kyotani, Y. Mori, D. Hashizume, M. Uchiyama, “Electronic Structure of Azolehemiporphyrzine”, Michinoku International Symposium on Porphyrins, Phthalocyanines and Functional π Molecules, October 15, 2014, Miyagi Zao Royal Hotel (Zao).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村中 厚哉 (MURANAKA, Atsuya)

理化学研究所・内山元素化学研究室・専任研究員

研究者番号：20374902