

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月6日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14447

研究課題名(和文)反芳香族化合物の対面型多量体の合成とその特異的芳香族性の解明

研究課題名(英文) Synthesis of face-to-face oligomers of antiaromatic compounds and elucidation of their aromaticity

研究代表者

山下 健一 (Yamashita, Ken-ichi)

大阪大学・理学研究科・講師

研究者番号：40468145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、反芳香族化合物の対面型積層に伴う芳香族性の転換を観測することを目的とした。積層するのに適した反芳香族化合物として、ポルフィリンの2電子還元体であるイソフロリン誘導体に注目した。まず、本来不安定なイソフロリンの安定化と芳香族性の解明を行った。得られたイソフロリンにおいて集積化を試みたが、研究期間内では目的物は得られなかった。一方で、安定な芳香族類縁体を用いて集積化の方法の模索を行い、希土類積層型錯体、共有結合で連結された対面型二量体の合成とその特異的性質を明らかにした。また、本研究で反芳香族化合物が示す特異的な発光特性を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、温和な条件化で可逆的に芳香族・反芳香族性をスイッチングすることが可能な分子を創製した。このスイッチングにより、顕著に吸収、発光、磁気特性が変化することを明らかにした。本成果は、周囲の環境変化にตอบสนองするセンサー材料などへの応用が期待される。

また、本研究は、分子が重なりあうことで発現する特異的な芳香族性、および付随する物性の発現を目的としており、一部それを示唆する結果が得られた。得られた知見を元にその詳細を明らかにすることで、有機化学における非常に重要な概念である芳香族・反芳香族性の拡張につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, I aimed the observation of the inversion of aromaticity through face-to-face stacking of antiaromatic compounds. I adapted isophorin derivatives, which are two-electron reduced species of porphyrins, as antiaromatic compounds suitable for stacking. We investigated the stabilization and aromaticity of unstable isophorin derivatives. Attempts to stack the obtained antiaromatic isophorins by the metallation have been failed. I also investigated the methods for the face-to-face staking of the stable aromatic analogues. As a result, synthesis of rare-earth porphyrin double- and triple-decker complexes and covalently-linked face-to-face dimers was achieved, and their structure and properties were also revealed. I also preliminary observed the unusual emission behavior of the obtained antiaromatic compounds.

研究分野：有機化学

キーワード：反芳香族性 芳香族性 ポルフィリノイド ポルフィリン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

芳香族性は、いうまでもなく環状パイ共役化合物の性質を理解するうえで最も重要な概念である。芳香族性は、Hückel 則により  $4n+2$  電子系の芳香族化合物と  $4n$  電子系の反芳香族化合物に分類され、これらは安定化効果と磁場応答性が反転する。また近年、芳香族性の考え方を拡張することで、ホモ芳香族性、メビウス芳香族性などの新たな芳香族性が理論的考察を元に提案されており、現在その多くが実験的に確認されている。

また、芳香族 - 反芳香族性の可逆的変換は、劇的な性質の変化を誘起できることから、機能性分子材料の創成を目指して現在盛んに研究が行われている。この、変換には、レドックスなどが用いた構造、電子状態の変化がトリガーに用いられてきた。

上記の(反)芳香族性は、すべて単体の環状パイ共役系だけを考慮したものである。その中で、2007年に Fowler らは、後に Stacked-Ring Aromaticity (SRA と略記)と名付けられた複数の環状パイ共役系が関与する新規な芳香族性の概念を提案した(図1)。著者らは、理論計算から、二つの反芳香族分子を対面型に接触させると、各々の環の反芳香族性を特徴づける常磁性環電流が消失し、代わりに逆向きの反磁性環電流が誘起されるという現象を予測した。

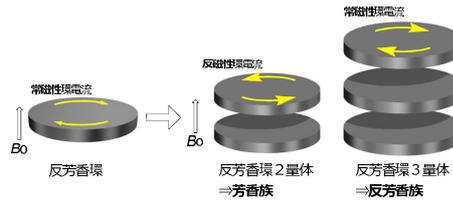


図1 Stacked-Ring Aromaticity (SRA)

反磁性環電流は、芳香族性を特徴づけるものであるため、SRA は、反芳香族化合物が2量化により芳香族化合物へと変化するということもできる。その後、他のグループからも、それぞれ異なる計算手法によりこの現象を予測している。特に、2009年の報告では、反芳香族3量体は反芳香族、4量体は芳香族になることが示唆されており、すなわち集積数の偶奇効果の存在が示唆されている。SRA は、複数の反芳香環同士の電子的相互作用を起源とするものであり、従来の芳香族性とは一線を画する。さらに、反芳香族化合物が関与する集積型結晶、液晶などの凝縮系の性質に SRA が多大な影響を与えることが予想される。そのため、現在始まりつつある反芳香族性機能性分子材料の重要な分子設計の指針となりうる。しかしながら、SRA は現在まで実験的に証明されておらず、そもそもその証明を目指した反芳香族多量体の合成報告すら(申請時点で)されていない。

2. 研究の目的

本研究では、Stacked-Ring Aromaticity(SRA と略記)、すなわち反芳香族化合物の対面型積層に伴う芳香族性の転換を実験的に証明することを目的とする。SRA の重要な因子として、反芳香環の枚数および相対的配置が考えられる。これを明確にするために、枚数および相対的配置の異なる種々の反芳香族ポルフィリノイド対面型多量体を合成する。この困難な合成には、豊富なポルフィリン対面型2量体の合成を応用する。これらを用いて SRA の観測と付随する特異的な分子構造・性質を明らかにし、新たな分子性材料の設計指針を示す。

3. 研究の方法

(1) 集積化に適した反芳香族ポルフィリノイドの合成と物性評価

本研究の遂行に最も適していると考えられる反芳香族ポルフィリノイドを新規に合成して、その芳香族性と安定性を評価した。本研究で達成するために必要な反芳香族ポルフィリノイドの条件として、20 反芳香族性を有するイソフロリン誘導体に注目した(図2)。そこで、安定に単離可能なイソフロリン誘導体の合成と構造、反芳香族性の評価を NMR、X 線結晶構造解析、各種分光測定を用いて行った。また芳香族性を評価するための計算手法(NICS,AICD)を行い、実験結果との対応を行った。

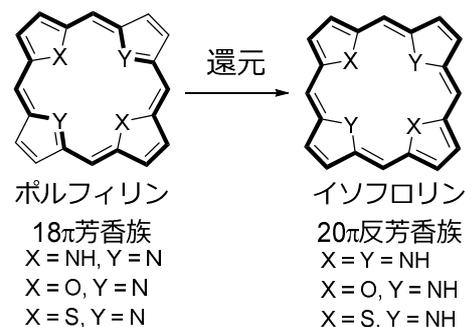


図2 反芳香族ポルフィリノイドの例

(2) 安定な芳香族ポルフィリン前駆体を用いた対面集積化の条件の探索

反芳香族ポルフィリノイドの集積化を試みる前に、構造的に等価であるポルフィリン前駆体を用いて、対面集積化の条件の探索を行った。具体的には、予備的な知見のある金属架橋ダブルおよびトリプルデッカー錯体と共有結合性ポルフィリン二量体(図3)の合成条件の最適化を行い、また X 線結晶構造解析などにより、構造に関する情報を得た。

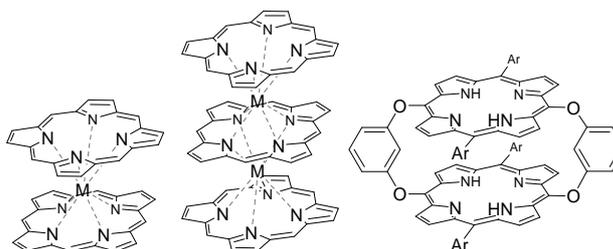


図3 対面型ポルフィリン多量体

### (3) 反芳香族イソフロリンの対面集積化

(1) で検討したイソフロリンと(2) で検討した条件を用いて、反芳香族イソフロリンの対面集積化を試みた。特に今回はダブルデッカー型錯体において、種々の条件検討を行い、生成物の同定を行った。

#### 4. 研究成果

・当初は、芳香族ジオキサポルフィリンの還元によるイソフロリンの合成を計画していたが、しかしジオキサポルフィリンを文献に従い合成を試みたところ、文献には記載されていなかった化合物の不安定性が明らかになり安定に単離することができなかった。そこで、ジチアポルフィリンおよび無置換ポルフィリンに標的化合物を変え、種々の誘導体の合成と還元を試みた。その結果、ベータ位にシアノ基を4個有するジチアポルフィリンが、温和な条件で容易に還元され目的のイソフロリン **1a** (図4) を与えることを明らかにした。また、このイソフロリンが反芳香族性を示すことを NMR および DFT 計算から明らかにした。同様に無置換イソフロリン **1b** も反芳香族性を示すことを明らかにした。

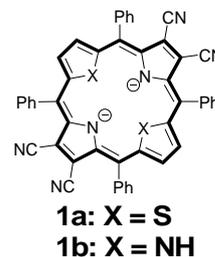


図4 合成した反芳香族イソフロリン

・得られたイソフロリンの発光測定から、通常の有機分子ではほとんど観測されない高励起状態からの遷移に帰属されると思われる発光が肉眼で観測できるほど強く観測された。この現象は、反芳香族性に由来する特異的な現象であると考えられ、今後その詳細を明らかにし、既存のものとは一線を画する新奇発光色素の創製を目指す予定である。

・参照化合物となるポルフィリンダブルデッカー錯体において、安定にとりうるすべての酸化状態の構造を X 線結晶構造解析から明らかにした(図5 a)。二つのポルフィリン間の回転角が変化すること、その変化がポルフィリンの周辺置換基に依存することを明らかにした(図5 b)。また、この中でカチオン体は、当初予想していなかった特異な SRA を示すことが実験および計算から示唆された。そのため、今後この SRA の解明も併せて目指す予定である。

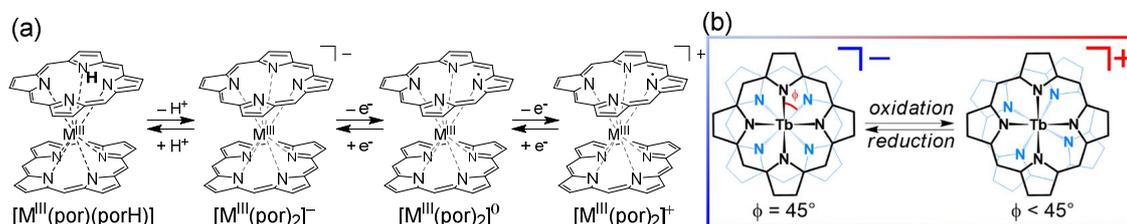


図5 ポルフィリンダブルデッカー錯体の酸化状態のスイッチングと構造変化

・ポルフィリントリプルデッカー錯体に関しては、これまで一部の軽希土類錯体のみが報告されているだけで、特にイオン半径の小さい重希土類では合成が不可能であった。本研究で、条件検討を行った結果、種々の重希土類ポルフィリントリプルデッカー錯体の合成とその構造解析に初めて成功した。

・合成した反芳香族イソフロリン誘導体においてその金属錯形成による集積化を試みたが、目的物は得られなかった。そのため、関連する誘導体を合成し、集積化を検討している。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3件)

1. S. Lee, K. Yamashita, N. Sakata, Y. Hirao, K. Ogawa, T. Ogawa,\* “Stable Singlet Biradicals of Rare-Earth-Fused Diporphyrin-Triple-Decker Complexes with Low Energy Gaps and Multi-Redox States”, *Chem.–Eur. J.* **2019**, 25, 3240–3243. [DOI: 10.1002/chem.201805927] 査読あり
2. K. Yamashita,\* K. Kataoka, H. Pham Qui Van, T. Ogawa, K. Sugiura\* “Versatile and Catalyst-Free Methods for the Introduction of Group-16 Elements at the *meso*-Positions of Diarylporphyrins by the Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions”, *Asian J. Org. Chem.*, **2018**, 7, 2468–2478. [DOI: 10.1002/ajoc.201800538] 査読あり
3. K. Yamashita,\* T. Yamanaka, N. Sakata, T. Ogawa,\* “Redox-Driven Symmetry Change for Terbium (III) Bis(porphyrinato) Double-Decker Complexes by the Azimuthal Rotation of the Porphyrin Macrocycles”, *Chem. Asian J.*, **2018**, 13, 1692–1698. [DOI: 10.1002/asia.201800324] 査読あり 【Selected as an Front Cover】

〔学会発表〕(計 16 件)

1. 中島可奈、本多祐介、山下健一、小川琢治「反芳香族ポルフィリノイドの発光に見られる Kasha 則の破れ」、第 30 回基礎有機化学討論会 2019 年 9 月.
2. 本多祐介、中島可奈、山下健一、小川琢治「 $\pi$ -テトラシアノポルフィリン誘導体の還元により得られる反芳香族イソフロリンの構造と性質」、第 30 回基礎有機化学討論会 2019 年 9 月.
3. 若生貴大、山下健一、小川琢治「ヘキサフィリン(1,1,0,1,1,0)およびその類縁体の近赤外発光特性」、日本化学会第 99 春季年会 2019 年 3 月.
4. K. Yamashita, T. Yamanaka, N. Sakata, T. Ogawa「Redox-Driven Symmetry Change for Terbium (III) Bis(porphyrinato) Double-Decker Complexes by the Azimuthal Rotation of the Porphyrin Macrocycles」、The 79th Okazaki Conference "Synthetic, Biological, and Hybrid Molecular Engines" 2018 年 9 月.
5. 中島加奈、山下健一、小川琢治「 $\pi$ -テトラシアノジチアポルフィリンの還元挙動」、日本化学会第 98 春季年会 2018 年 3 月.
6. 山中貴代、山下健一、小川琢治「二核重希土類 - ポルフィリントリプルデッカー型錯体の合成、構造と性質」、日本化学会第 98 春季年会 2018 年 3 月.
7. 小川華弥、李薺里、坂田直弥、谷洋介、山下健一、小川琢治「縮環ポルフィリン二量体を複数有する積層型希土類錯体の合成とその物性」、日本化学会第 98 春季年会 2018 年 3 月.
8. K. Yamashita, N. Kuramochi, K. Sugiura, T. Ogawa「Facile Synthesis, Structures and Guest Binding Property of Resorcinol-Bridged Cofacial Porphyrin Dimers」、International Workshop on Molecular Architectonics 2018 2018 年 3 月.
9. K. Furutani, K. Yamashita, T. Ogawa「Inclusion Behavior of 2,7-Dihydroxynaphthalene-Bridged Cofacial Cyclic Porphyrin Dimers Metal Complexes」、International Workshop on Molecular Architectonics 2018 2018 年 3 月.
10. K. Yamashita, T. Yamanaka, N. Sakata, T. Ogawa「Substituent-Dependent Control of the Azimuthal Rotation Angle for Terbium Bis(porphyrinato) Double-Decker Complexes by Redox Changes and the Outstanding Influence on Their Single-Molecule Magnet Behavior」、International Workshop on Molecular Architectonics 2018 2018 年 3 月.
11. 山下健一「テルビウム ポルフィリン系単一分子磁石における構造 物性相関」、2017 年度新学術 4 領域合同シンポジウム 2017 年 12 月.
12. K. Yamashita, T. Yamanaka, N. Sakata, T. Ogawa「Substituent-Dependent Control of the Azimuthal Rotation Angle for Terbium Bis(porphyrinato) Double-Decker Complexes by Redox Changes and the Outstanding Influence on Their Single-Molecule Magnet Behavior」、3rd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules 2017 年 10 月.
13. 古谷宗敬、山下健一、小川琢治「対面型環状金属ポルフィリン二量体の特異構造による軸配位能の増幅効果」、錯体化学会第 67 回討論会 2017 年 9 月.
14. S. Lee, K. Yamashita, S. Yamashita, Y. Hirao, K. Ogawa, N. Sakata, N. Ishikawa, T. Ogawa「Controlling Single-Molecule Magnetic Property of Dinuclear Terbium Fused-Porphyrin Complexes by Tuning the Electronic Structure」、錯体化学会第 67 回討論会 2017 年 9 月.
15. S. Lee, K. Yamashita, S. Yamashita, Y. Hirao, K. Ogawa, N. Sakata, N. Ishikawa, T. Ogawa「Fused-Porphyrin Terbium Complexes: Correlations Between Electronic Structure and Single-Molecule Magnetic Property」、The 231st Electrochemical Society Meeting (ECS 2017) 2017 年 5 月.
16. K. Yamashita「Facile Synthesis of Cofacial Porphyrin Oligomers Via the Catalyst-Free Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions」、The 231st Electrochemical Society Meeting (ECS 2017) 2017 年 5 月.

〔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〕

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

なし

### (2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。