

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H05353・20K20366

研究課題名(和文) 三次元芳香族性の実験的検証

研究課題名(英文) Experimental Verification of Three-Dimensional Aromaticity

研究代表者

戸部 義人(Tobe, Yoshito)

大阪大学・産業科学研究所・招へい教授

研究者番号：60127264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、反芳香族化合物について理論的に提唱された新たな概念である三次元芳香族性を実験的に検証することを目的とし、主に28π電子系の反芳香族であるテトラシクロペンタテトラフェニレンのテトラキス(トリイソプロピル)シリル誘導体を合成し、その構造と諸物性を調査した。結晶構造解析の結果、作製条件により2層あるいは3層に積層した構造をとり、分子は芳香族的な高対称構造をとっていることを明らかにした。また、固体プロトンNMRスペクトルから、この分子が芳香族的な性質を示すことおよびその性質に交互性があることを明らかにした。このように、提唱された理論の検証だけでなくより発展しうることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

芳香族化合物は一般に安定であるため、多くの最先端機能材料に用いられることで現代社会を支えているが、電子数の規則性が異なる反芳香族化合物は反応性が高いため全く利用されていない。本研究は、反芳香族化合物について理論的に提唱された新たな概念である三次元芳香族性を実験的に検証することを目的に行った。実際、検証に適した分子を合成しそれが結晶中で積層した配置をとる際に芳香族的な挙動を示すことを確かめた。この成果は、成熟した有機化学の分野に新風を吹き込み活性化させるという学術的な意義だけでなく、これまで注目されてこなかった反芳香族化合物の機能材料への利用の道も開くという社会的な意義を有する。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to experimentally verify the three-dimensional aromaticity, which is a new theoretically proposed concept for antiaromatic compounds. For this purpose, a 28- π electron antiaromatic tetracyclopentatetraphenylene bearing four [(triisopropyl)silyl]ethynyl groups was synthesized. As a result of crystal structure analysis, it was clarified that it had a structure in which the molecules adopted two- or three-layer geometry, depending on the crystal preparation conditions. In both cases, each molecule possessed highly symmetrical aromatic structures. Moreover, from the chemical shift of the solid-state proton NMR spectrum, it was clarified that this molecule exhibited aromatic properties, the magnitude of which was alternating depending on the layer numbers. In this way, the results not only verified the proposed theory but also further extended it.

研究分野：有機化学

キーワード：芳香族性 反芳香族性 三次元積層構造 電子状態 分子構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、多くの多環性芳香族化合物が合成され、光電子機能を有する先端機能材料に用いられているが、その根底には芳香族性というパイ電子数の規則性と分子の性質の関係に関する基本概念がある。一方、芳香族とは電子数が異なる反芳香族化合物は基礎研究の対象として重要ではあるが、反応性が高いため材料への利用はなされおらず、大いに研究の余地がある。2007年に Schleyer は、分子軌道の準位と磁氣的指標に基づき、2分子の4パイ系反芳香族分子が重なるように架橋された仮想の分子が芳香族性を示すことを示し、三次元芳香族性の存在を提唱した。翌2008年に Fowler らは、8パイ系電子系反芳香族性仮想分子について同様の現象を理論的に示した。これらの提案は芳香族性に関する新しい概念になる可能性があるにもかかわらず、実際には反芳香族分子のほとんどが大気中で不安定であるため、長年にわたり実験的に検証されたことはなかった。2016年に忍久保らは、16パイ電子系の含窒素環状分子ノルコロールの金属錯体が重なった結晶構造をとることやその磁氣的性質などから、初めて三次元芳香族性の存在を実験的に示唆した。しかし、より明確に芳香族性を証明できる炭化水素を用いて三次元芳香族性の実験的検証を行った研究はなく、三次元芳香族性の存在はまだ確かめられたとは言えない状態であった。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究では、より明確に芳香族性を証明できる炭化水素を用いて三次元芳香族性の実験的検証を行い、その一般性を解明することを目的として行った。さらに、これまで2分子の重なり構造に対して提唱された理論をカラム状積層構造のより高次元な会合系に発展させ、芳香族的性質の層の数による交互性の発現など、これまで理論的にも実験的にも検討されてなかった点にも着目した。それにより、過去の理論的提案の検証に終わることなくより拡張、発展した新しい有機化学の概念として一般化することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究者は、開殻性反芳香族化合物に関する研究の一環として、テトララジカル型の開殻性が期待される28パイ系の反芳香族であるテトラシクロペンタテトラフェニレン(以下 TCPTP と略記：図 1a)のテトラキス[2,4,6-(トリメチル)フェニル](Mes と略記：図 1b)誘導体の合成に成功した。この反芳香族骨格の四つの頂点に(トリイソプロピル)シリル(TIPS と略記：図 1b)基を導入すれば、比較的高い TIPS 基が結晶空間を適度に充填することで上下の分子が互いに90度ねじれた状態で層状に重なった積層構造をもつ結晶ができるのではないかと考えた。この分子配置は三次元芳香族性の検証に最適の構造である。実際に、予備的な結晶構造解析から、3分子の TIPS 誘導体が約 3.4 Å の間隔で重なった配置をとり、しかも分子が最安定の D_{2h} 構造ではなく高対称の D_{4h} 構造に類似した構造をとっていることを見出した(図 1c)。そこで、TIPS 誘導体の溶液中での性質や結晶状態での NMR 測定に基づき、重なり配置と性質の関係を明らかにすることにより、三次元芳香族性に関する核心的な情報を得ることとした。また、類似の(トリシ

クロヘキシル)シリル (TCHS と略記) 誘導体(図 1b)などを合成、比較検討することでも、三次元

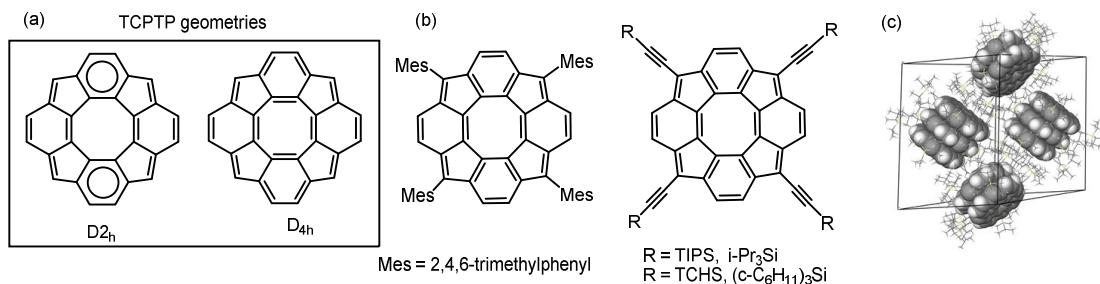


図 1. (a) TCPTP の D_{2h} 構造と D_{4h} 構造、(b) Mes 誘導体、TIPS 誘導体、TCHS 誘導体 (c) 3 層の結晶構造

芳香族性の一般を確かめる。

また、TCPTP の Mes 誘導体や TIPS 誘導体の 2 電子還元種は、外周が 22 パイ電子系の芳香族で内周が 8 電子系の反芳香族という特異な電子配置をとり、2 電子酸化種は、外周が 18 パイ電子系の芳香族で内周が 8 電子系の反芳香族になると期待される。それらの同定と構造解析を行い、このような特殊な電子系で三次元芳香族性が観測されるかについて調査する(図 2a,b)。さらに、本研究が行なってきた固体表面における超分子化学に関する研究の一環として、弱い反芳香族性を示すデヒドロベンゾ[12]アヌレン(12DBA: 図 2c)誘導体が固体表面において形成する多層構造の配置について操作トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観測し、三次元芳香族性の効果がみられるかどうかを調べた。

研究分担者として、合成と基本物性の測定に関しては本研究者が所属する大阪大学産業科学研究所の家裕隆教授が協力して行い、大阪大学基礎工学研究科の久木一朗教授が X 線結晶構造解析を担当した。さらに理論研究に関しては同基礎工学研究科の中野雅由教授が研究協力者として議論をしながら行った。そのほか、以下の共同研究者の協力のもとに研究を遂行した。固体 NMR の測定：分子化学研究所の西村勝之准教授、固体や固液界面で自己集合体の配置の STM 観測：KU Leuven (ベルギー) の Steven De Feyter 教授、McGill 大学 (カナダ) の Dmitri Perepichka 教授、理研の金有洙教授と韓国 (Seoul National 大学ほか) の研究グループおよび明治大学の田原一邦准教授、TCPTP

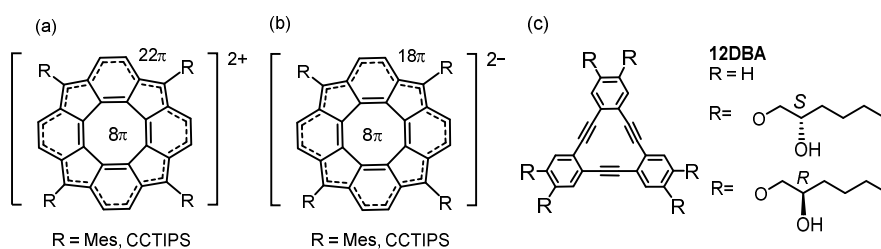


図 2. (a) TCPTP のジアニオンと (b) ジカチオン、(c) 12DBA とその誘導体

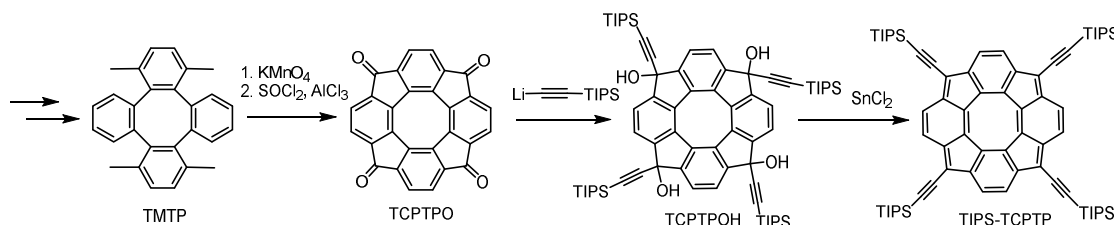
の酸化還元種の研究：Albany 大学 (米国) の Marina Petrukhina 教授および東京都立大学の西長亨准教授。

4. 研究成果

(1) TCPTP 誘導体の合成

合成の鍵中間体であるテトラケトン (TCPTP0) はテトラメチルトリフェニレン (TMTP) の酸化-環化で合成されるが (式 1)、8 員環骨格合成の効率が低いことがボトルネックになっていた。そのため、いくつかの全く異なる骨格構築法を試みたが、操作性も勘案すると従来法に代わるほどの優位性はなかった。むしろ、従来法において (i) 不要な TMTP 異性体を除去し望みの異性体を精

製することと(ii)最終段階の脱ヒドロキシ化において高純度の塩化スズを用いることが効率の向上に寄与することを明らかにした。



式 1. TCPTP 誘導体の合成経路

(2) TCPTP 誘導体の三次元芳香族性

TIPS 誘導体の溶液中での化学シフトが温度や濃度に対して顕著な依存性を示さないことから、三次元芳香族性があったとしてもそれは熱力学的安定性に寄与する性質ではなく、その点で一般的な芳香族性とは異なることが示唆された。これは理論化学的な研究からも支持された。

3層構造の積層構造をもつ結晶(図 1c)に関して固体プロトン NMR の測定を行った。その結果、2種類のシグナルが 4.2ppm と 4.8ppm 付近に約 2:1 の強度で観測された。これは溶液中の化学シフト(3.9 ppm)より低磁場にあり芳香族性の発現に帰属されるが、期待したほどの大きな差がなくその効果は大きくないことがわかった。しかし、強度比から外側の2層がより高磁場に観測されたことは、芳香族性の発現に差があることを示している。実際に TCPTP よりも単純化された反芳香族分子を用いた多層系に関する量子化学計算では、芳香族的性質に交互性が生じることが示唆された。以上の結果に基づき、三次元芳香族性は反芳香族分子の軌道間相互作用で生じる新たな電子状態というより、反芳香族の環電流により磁氣的に誘起される効果と考えるほうが適切であると考えられる。

TIPS 誘導体の 2 層構造の結晶も作成し X 線構造解析も行うことに成功したが(図 3a)、結晶生成の再現性が乏しく固体プロトン NMR の測定に十分な量の結晶が得られなかった。このため、式 1 に基づいて追加合成を行った。

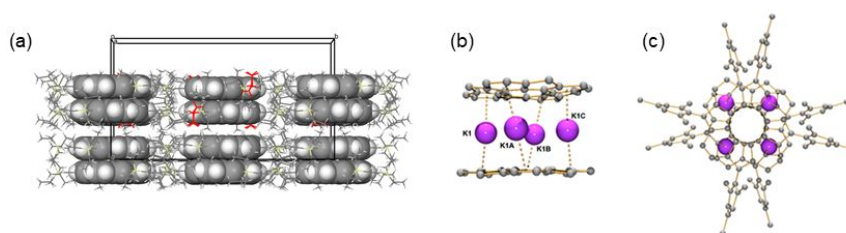


図 3. (a) TCPTP の 2 層の結晶構造、(b) (c) TCPTP ジアニオンのカリウム塩の結晶構造

(3) TCPTP の 2 電子酸化還元種の同定と構造解析

TCPTP の Mes 誘導体のリチウムあるいはカリウムを用いた 2 電子還元によりジアニオンを生成し、電子吸収および NMR スペクトルにより確認した。またそれぞれの塩の X 線構造解析を行い ^{13}C NMR の化学シフトの解析とあわせて、外周が 22 パイ電子系の芳香族で内周が 8 電子系の反芳香族という特異な電子配置をとることを明らかにした。同様に塩化アンチモンで酸化することによりジカチオンを生成し、同様のスペクトル分析と X 線解析から外周が 18 パイ電子系の芳香族で内周が 8 電子系の反芳香族構造をもつことを解明した。ジアニオンのカリウム塩は 2 個のカリウムイオンが TCPTP 骨格に挟まれたサンドイッチ構造をとるが(図 3b,c)、TCPTP 環の距離は長いので芳香族的性質の発現は見られなかった。

(4) 12DBA 類の固体表面上での自己集合

本研究者は 12DBA の対称性と分子サイズを利用し、種々の置換基を導入することで合成した

誘導体をビルディングブロックに用いて固体表面や固液界面で形成される多様な自己集合体を STM を用いて観測してきた。12DBA は中心が 12 パイ電子系で弱い反芳香族性を示すため、表面上で形成される多層構造から三次元芳香族性に関する知見を得る目的で、銀(111)表面における超高真空下での単層膜形成と、ヒドロキシ基を含むキラルな側鎖をもつ誘導体の有機溶媒-グラファイト界面における多層膜形成の STM 観測を行った。

銀(111)表面上において、無置換の 12DBA は基板の対称軸に対して捻じれた配置で吸着されるためキラリティが生じる。さらに fcc と hcp という異なる吸着サイトを特定することにより擬エナンチオマーの関係があることを実験的に確かめた(図 4a,b)。まだ単層膜状態での実験ではあるが、この結果は 2 層を形成した場合に反芳香族に特異的な配置をとるかどうかに関して基準となる重要な知見である。

固液界面においては不斉中心にヒドロキシ基があるキラルな側鎖をもつ誘導体(図 2c)を用いて、ヒドロキシ基の水素結合により多層形成を促進し、形成される集合体のキラリティから 12DBA の積層構造に関する情報を得た。すなわち、図 4d の STM 像からわかるように、上下の層の 12DBA 分子が通常のアラキド分子のようなオフセットスタッキングをするのではなく、図 4c のモデルに示すように互いに捻じれた形で上下に重なった配置をとることが明らかになった。比較的簡単な量子化学計算(DFT, B3LYP/6-31G*)では、この配置のほうがオフセット型の配置よりやや安定であることが示された。12DBA 類に関して報告されている結晶構造を CCDC のデータベースに基づいて調査しところ、一例だけ 12DBA のアセチレン 6 置換体が類似の重なり配置をとることがわかったが、¹⁾この場合もアセチレンの C-H を含む水素結合が駆動力になっている可能性がある。したがって、さらなる研究が必要ではあるが、弱い反芳香族の 12DBA が芳香族とは異なるスタッキング配置を優先的に形成する可能性が示唆された。

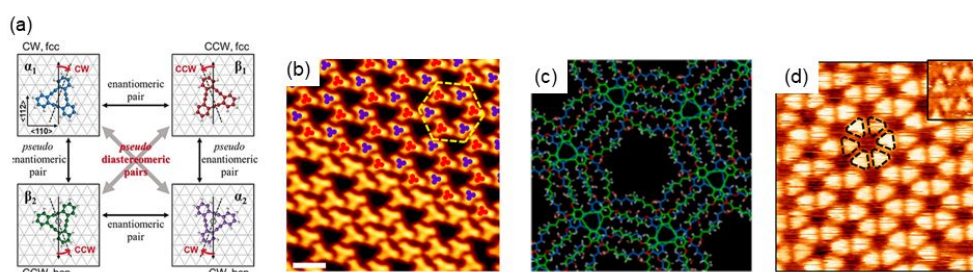


図4. (a) 12DBA の銀(111)表面上における配置モデルと (b) 集合体の STM 像、(c) ヒドロキシ基をもつ側鎖が置換した 12DBA 誘導体の有機溶媒 グラファイト界面における 2 層の集合体モデルと (d) STM 像

(5) 文献

1) A. J. Matzger, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Commun.*, 1999, 1871-1872.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Juyeon Park, Ju-Hyung Kim, Sunmi Bak, Kazukuni Tahara, Jaehoon Jung, Maki Kawai, Yoshito Tobe, Yousoo Kim	4. 巻 58
2. 論文標題 On-Surface Evolution of meso-Isomerism in Two-Dimensional Supramolecular Assemblies	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9611-9618
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201904290	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yuan Fang, Benjamin D. Lindner, Iris Destoop, Takashi Tsuji, Zhenzhe Zhang, Rustam Z. Khaliullin, Dmitrii F. Perepichka, Kazukuni Tahara, Steven De Feyter, Yoshito Tobe	4. 巻 143
2. 論文標題 Stereospecific Epitaxial Growth of Bilayered Porous Molecular Networks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8662-8671
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.0c00108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshito Tobe, Kazukuni Tahara, Steven De Feyter	4. 巻 57
2. 論文標題 Chirality in porous self-assembled monolayer networks at liquid/solid interfaces: induction, reversion, recognition and transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 962-977
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cc07374a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 杉浦 亮介、岸 亮平、戸部 義人、中野 雅由
2. 発表標題 反芳香族環状縮環共役分子テトラシクロペンタテトラフェニレンの中性および酸化還元状態における芳香族性、開殻性、非線形光学特性についての理論研究
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西長亨、久木一朗、三好宏和、戸部義人
2. 発表標題 Synthesis and Structure of Cationic Species of Tetracyclopentatetraphenylene Derivative
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 戸部義人
2. 発表標題 特異な芳香族ならびに反芳香族化合物の化学の研究
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 戸部義人、三好宏和、Sarah N. Spisak、Zheng Wei、Marina A. Petrukhina、杉浦亮介、岸亮平、中野雅由
2. 発表標題 開拡性ジアニオン：テトラシクロペンタテトラフェニレンのジアニオンの生成と同定
3. 学会等名 第13回有機電子系シンポジウム 24th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (招待講演) (国際学会) 4. 発表年 4. 発表年 2.
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshito Tobe
2. 発表標題 Stereoselective Epitaxial Growth of Multilayer Porous Molecular Networks at the Liquid/Solid Interfaces
3. 学会等名 24th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉浦亮介、岸亮平、永海貴識、戸部義人、中野雅由
2. 発表標題 反芳香族化合物テトラシクロペンタテトラフェニレンの二量体における開殻性、芳香族性、非線形光学特性の理論研究
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉浦 亮介、岸 亮平、永海 貴識、北野 奨実、清水 陽介、戸部 義人、中野雅由
2. 発表標題 テトラシクロペンタテトラフェニレン 二量体における開殻性、芳香族性、光応答物性の積層構造依存性に関する理論研究
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	家 裕隆 (Ie Yutaka) (80362622)	大阪大学・産業科学研究所・教授 (14401)	
研究分担者	久木 一郎 (Hisaki Ichiro) (90419466)	大阪大学・基礎工学研究科・教授 (14401)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	中野 雅由 (Nakano Masayoshi)	大阪大学・基礎工学研究科・教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ベルギー	KU Leuven			
韓国	Seoul National University	Ajou University	University of Ulsan	
米国	University of Albany			
その他の国・地域	National Chiao Tung University (Taiwan)			
カナダ	McGill University			