

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685009

研究課題名(和文)芳香族性ヘミポルフィラジンの合成と機能開発

研究課題名(英文)Synthesis and Functionality of Aromatic Hemiporphyrazines

研究代表者

村中 厚哉(Muranaka, Atsuya)

独立行政法人理化学研究所・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) 20,200,000円

研究成果の概要(和文)：ヘミポルフィラジンとフタロシアニンの中間の構造をとるベンジフタロシアニンの電子構造はこれまで20電子系と考えられていたが、18電子構造を有する芳香族性ベンジフタロシアニンを得ることに初めて成功した。ベンジフタロシアニンの芳香族性や光学特性が化学修飾や溶媒によって制御できることを明らかにした。18電子構造を持つ芳香族性ヘミポルフィラジンとその金属錯体を合成してその分子構造、芳香族性、光学特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：18-electron benziphthalocyanines, which can be regarded as an intermediate between hemiporphyrazine and phthalocyanine, have been synthesized for the first time. It was found that the aromaticity and near-infrared absorption of the benziphthalocyanines can be controlled by chemical modification and by variation of the solvent. Aromatic hemiporphyrazines and their metal complexes have been synthesized and their molecular structures, aromaticity, and optical properties have been clarified.

研究分野：物理有機化学

キーワード：芳香族性 ヘミポルフィラジン

### 1. 研究開始当初の背景

ヘミポルフィラジンは、フタロシアニンの対面する2つのイソインドリン部位をピリジン、トリアゾール、ベンゼンなどの他の芳香環に置き換えた化合物の総称であり、最初の合成例は1950年代に報告されている(図1)。18 $\pi$ 電子構造を持つ芳香族性化合物であるフタロシアニンは様々な分野で実用化されているが、ヘミポルフィラジンは芳香族性を示さず機能性材料としては興味が持たれていなかった。これまでに、筆者らはヘミポルフィラジンがフタロシアニンよりも2電子多い20 $\pi$ 電子構造をとることを明らかにしてきた。そこで、ヘミポルフィラジンから2電子酸化するとフタロシアニンと等電子構造を持つ芳香族性ヘミポルフィラジンが得られるのではないかと考え、酸化還元活性なレゾルシノール部位を2つ骨格に組み込んだヘミポルフィラジンを合成した。合成した化合物は20 $\pi$ 電子系非芳香族性化合物であったが、酸化剤の添加によって18 $\pi$ 芳香族性化合物になることを見いだした。

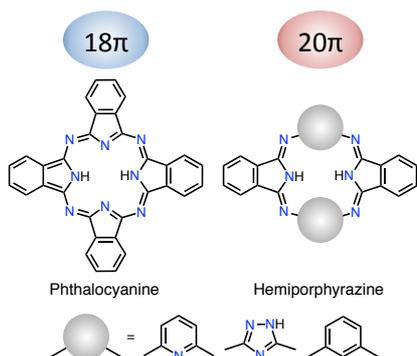


図1. フタロシアニンとヘミポルフィラジンの分子構造

### 2. 研究の目的

ヘミポルフィラジンの芳香環部位及び中心金属を利用して、18 $\pi$ 及び20 $\pi$ 電子構造を持つ新規芳香族性ヘミポルフィラジン類を合成し、それらの芳香族性、芳香族性-非芳香族性スイッチ機能を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) ヘミポルフィラジンの骨格は一般的にイソインドリンではない他の芳香環部位が2つ含まれるが、1つだけ他の芳香環部位を導入したヘミポルフィラジン類縁体(ベンジフタロシアニン、図2)を合成し、各種スペクトル測定、量子化学計算を用いて芳香族性の有無やスイッチ機能を調べた。

(2) 周辺置換基に電子求引性置換基を導入したヘミポルフィラジンを設計・合成して、

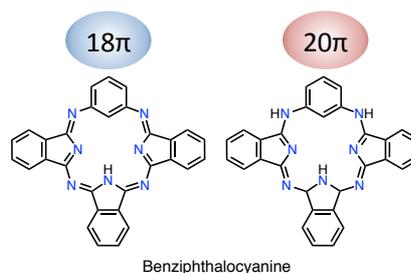


図2. ベンジフタロシアニンの分子構造

その物性を明らかにし、2電子還元によって22 $\pi$ 電子構造を持つヘミポルフィラジンが生成するか確認した。

(3) 芳香族性ヘミポルフィラジンの金属錯体を合成して、無金属体と比べて分子構造や芳香族性、光学特性、スイッチ機能がどのように変化するかを各種スペクトル測定、量子化学計算を用いて調べた。

### 4. 研究成果

(1) 1つのレゾルシノール部位と3つのイソインドリン部位から構成されるベンジフタロシアニンをジアミノレゾルシノールとかさ高い置換基を導入したジイミノイソインドリンから合成した。ベンジフタロシアニンは20 $\pi$ 電子構造をとると考えられていたが、予想外に合成した時点で18 $\pi$ 電子構造を持つことがわかり、芳香族性ベンジフタロシアニンの初めての合成例となった。合成した化合物は溶液中で強い芳香族性を示すキノイド構造と弱い芳香族性を示すフェノール構造の平衡状態にあり、溶媒の種類によってその芳香族性や光学特性をスイッチできることを見いだした(図3)。合成した化合物の単結晶X線構造解析を行ったところ、固体中ではキノイド構造をとっていた。この

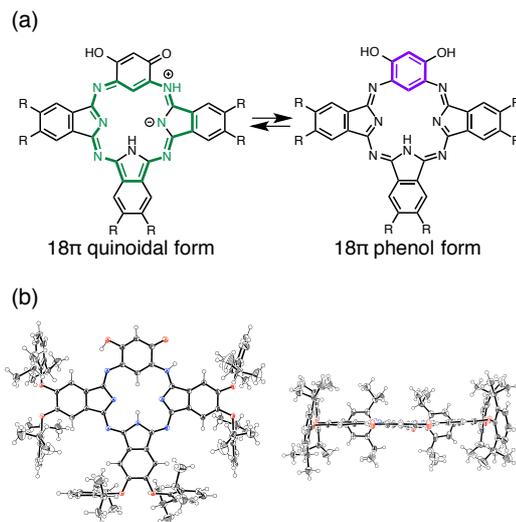


図3. (a) 合成した芳香族性ベンジフタロシアニン (b) X線構造

ベンジフタロシアニンをヨウ化メチルと反応し、様々なメチル化体を得た。メチル化の位置によって、ベンジフタロシアニンの芳香族性が大きく変化した。

芳香環部位をベンゼン部位にしたベンジフタロシアニンを合成した。合成した化合物は  $18\pi$  電子構造を有するが、その環電流効果は小さく非芳香族性化合物であった。この化合物に対して、アルゴン雰囲気下パラジウム炭素を用いて還元したところ  $20\pi$  電子還元された  $20\pi$  化学種が得られた。還元種の NMR スペクトルでは、環内部のプロトンが低磁場領域に観測され、この化合物が常磁性環電流効果を持つ反芳香族性化合物であると帰属された (図 4)。

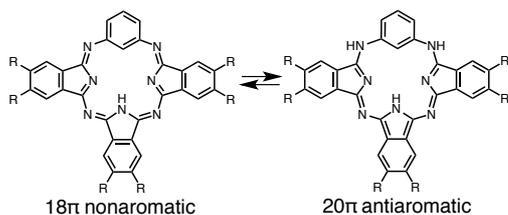


図 4. 合成した反芳香族性ベンジフタロシアニン

(2) 電子求引基であるフッ素基が置換されたジアミノピリジンと同じく電子求引基であるスルホニル基が導入されたジイミノソインドリンから電子求引性置換基が合計 8 つ導入されたヘミポルフィラジンを合成した。合成したヘミポルフィラジンは溶液中  $20\pi$  電子構造をとることが電子吸収、NMR スペクトルから帰属された。電気化学測定によって合成した化合物の第一還元電位、第二還元電位を測定したところ、電子求引性置換基のないヘミポルフィラジンに比べて還元電位が正側にシフトしていることが明らかとなった。合成した化合物と各種還元剤から  $2$  電子還元種の生成を試みたが、目的の  $22\pi$  電子構造を持つ化学種の生成は確認できなかった。

(3) 2 つのレゾルシノール部位と 2 つのイソインドリン部位から構成される芳香族性ヘミポルフィラジンとビズ (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) を反応させて、パラジウム錯体を得た。この錯体は、2 価のパラジウムイオンが骨格の中心に存在し、2 つの金属-炭素結合を持つ初めての芳香族性ヘミポルフィラジン金属錯体であることが単結晶 X 線構造解析、NMR 測定から明らかとなった (図 5)。無金属体の場合では、溶液中に還元剤を添加することで  $20\pi$  電子構造を持つ非芳香族性化学種に変化した。パラジウム錯体では同じ条件では還元されず、 $18\pi$  芳香族性が安定化することが確認された。パラジウム錯体と無金属体の結晶構

造は類似していたが、パラジウム錯体になることでヘミポルフィラジンの面間距離が約  $0.1$  オングストローム短くなり、 $\pi\pi$  スタッキングが強くなることが示唆された。錯体の吸収スペクトルを測定したところ、無金属体と大きな変化は見られなかった。1 つのレゾルシノール部位と 3 つのイソインドリン部位から構成されるベンジフタロシアニンに関しては、酢酸パラジウムと反応させることで中心にパラジウムが挿入された錯体を得られた。

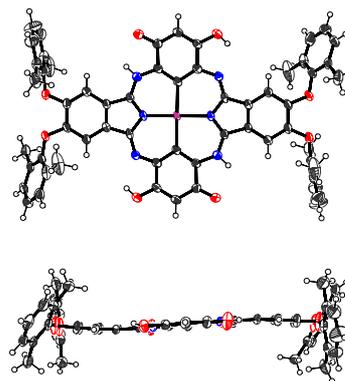


図 5. 芳香族性ヘミポルフィラジンパラジウム錯体の X 線構造

(4)  $2$  電子酸化することで芳香族性を生じるという現象がヘミポルフィラジン類だけでなく、カーボンナノチューブの部分構造であるシクロパラフェニレンにおいても見られることを実験的・理論的に明らかにした (図 6)。シクロパラフェニレンの場合は通常の  $\pi$  電子系化合物とは異なり、 $\pi$  電子軌道が骨格面に対して平行の位置にあり、シクロパラフェニレンジカチオンが面内芳香族性を有すると解釈された。 $2$  電子還元されたシクロパラフェニレンジアニオンも面内芳香族性を持つことを量子化学計算から予測した。

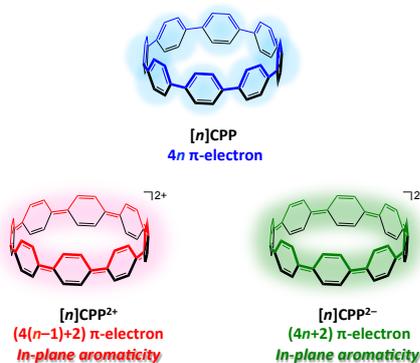


図 6.  $2$  電子酸化されて芳香族性を示すシクロパラフェニレン

## 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 4 件)

- ① N. Toriumi, A. Muranaka, E. Kayahara, S. Yamago, M. Uchiyama, “In-Plane Aromaticity in Cycloparaphenylene Dications: A Magnetic Circular Dichroism and Theoretical Study”, *J. Am. Chem. Soc.* (査読有) 137, 82-85 (2015). DOI: 10.1021/ja511320f
- ② N. Toriumi, A. Muranaka, K. Hirano, K. Yoshida, D. Hashizume, M. Uchiyama, “18 $\pi$ -Electron Tautomeric Benzophthalocyanine: A Functional Near-Infrared Dye with Tunable Aromaticity”, *Angew. Chem. Int. Ed.* (査読有) 53, 7814-7818 (2014). DOI: 10.1002/anie.201404020
- ③ A. Muranaka, S. Ohira, N. Toriumi, M. Hirayama, F. Kyotani, Y. Mori, D. Hashizume, M. Uchiyama, “Unraveling the Electronic Structure of Azolehemiporphyrazines: Direct Spectroscopic Observation of Magnetic Dipole Allowed Nature of the Lowest  $\pi$ - $\pi^*$  Transition of 20 $\pi$ -Electron Porphyrinoids”, *J. Phys. Chem. A* (査読有) 118, 4415-4424 (2014). DOI: 10.1021/jp5001557
- ④ A. Muranaka, F. Kyotani, X. Ouyang, D. Hashizume, M. Uchiyama, “Synthesis and Properties of Palladium(II) Complexes of Aromatic Hemiporphyrazines”, *J. Porphyrins Phthalocyanines* (査読有) 18, 869-874 (2014). DOI: 10.1142/S1088424614500667

[学会発表] (計 15 件)

- ① 村中 厚哉、近赤外光を利活用するための有機 $\pi$ 電子化合物の開発、日本化学会第95春季年会、2015年3月26日、日本大学(船橋)。
- ② A. Muranaka, “Electronic Structure Analysis of Cyclic  $\pi$ -electron Molecules: Porphyrinoids and Cycloparaphenylenes”, The 2nd RIKEN-SJTU Workshop on Energy, Environment and Photonics, November 18, 2014, RIKEN (Wako).
- ③ A. Muranaka, S. Ohira, N. Toriumi, M. Hirayama, F. Kyotani, Y. Mori, D. Hashizume, M. Uchiyama, “Electronic Structure of Azolehemiporphyrazine”, Michinoku International Symposium on Porphyrins, Phthalocyanines and Functional  $\pi$  Molecules, October 15,

2014, Miyagi Zao Royal Hotel (Zao).

- ④ A. Muranaka, N. Toriumi, E. Kayahara, S. Yamago, M. Uchiyama, “In-plane Aromaticity of [8]Cycloparaphenylene Dication: A Magnetic Circular Dichroism and Theoretical Study”, International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic  $\pi$ -Molecules and Materials (Curo- $\pi$ ), October 19, 2014, Kyoto University (Uji).
- ⑤ A. Muranaka, N. Toriumi, K. Hirano, K. Yoshida, M. Uchiyama, “Synthesis and Electronic Properties of 18 $\pi$  Aromatic Benzophthalocyanine”, 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, June 24, 2014, Istanbul (Turkey).
- ⑥ A. Muranaka, M. Uchiyama, “Design and Synthesis of Near-infrared Absorbing Phthalocyanine Analogues”, The First RIKEN-SJTU Workshop on Energy and Environment, October 22, 2013, Shanghai (China).
- ⑦ A. Muranaka, F. Kyotani, M. Hirayama, M. Uchiyama, “Synthesis and Electronic Properties of [18]/[20] $\pi$  Hemiporphyrazines”, 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, July 2, 2012, Jeju (Korea).
- ⑧ 村中 厚哉, 京谷 史子, 平山 真智子, 内山 真伸, “芳香族性へミポルフィラジンの合成と電子構造解析”, 第23回基礎有機化学討論会, 2012年9月20日, 京都テルサ(京都)。

## 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