

アニリン誘導体の酸化反応による螺旋型高歪 π 電子化合物の合成と物性探求

Synthesis and Property of Highly Strained π -Systems via Oxidation of Aniline Derivatives

(日本化学会推薦)

代表研究者 名古屋大学 忍久保 洋 Nagoya University Hiroshi SHINOKUBO
協同研究者 名古屋大学 廣戸 聡 Nagoya University Satoru HIROTO

Highly distorted π -conjugated molecules have been attractive but challenging targets due to their strained structures. The synthesis of such distorted molecules generally requires harsh reaction conditions such as high heating or laser irradiation, which cannot tolerate heteroaromatic systems and functional π -systems. We succeeded to develop an efficient synthesis of highly twisted porphyrin dimers through an oxidative fusion reaction of planar aminoporphyrin precursors at room temperature. Surprisingly, the porphyrin dimers were found to adopt highly distorted conformation with 126° and 136° twist angles. Furthermore, we prepared a unidirectionally twisted tetramer through repeated amination–oxidative fusion sequences. The twisting angle of the tetramer was 298° on the basis of X-ray diffraction analysis. We have also demonstrated that the twist angle and the extent of dynamic motion could be controlled via the choice of substituents on the porphyrin units. Twisting of the π -surface results in reduction of the HOMO–LUMO gap and enhancement of solubility. Moreover, we found that oxidative fusion reaction is useful to create highly distorted structures from aniline derivatives. We demonstrated the usefulness of this strategy in the synthesis of bowl shaped π -conjugated molecules.

研究目的

近年、曲面 π 電子有機化合物の構造・物性・機能に対する興味が高まっている。 π 電子化合物は平面構造をもつものがほとんどであり、曲面 π 電子系は新たなフロンティアであると認識されている。たとえば、 C_{60} の部分構造であるコラヌレンやスマネンは有機材料化学への展開を視野に入れた研究が行われている。また、カーボンナノチューブの部分構造としてベンゼン環が環状に連なったシクロパラフェニレンも合成が達成され、物性研究やカーボンナノチューブの前駆体としての利用が進んでいる¹。これらの分子は、フラーレンやナノチューブに代表されるナノカーボン材料の物性を理解するためにも重要である。

しかし、曲面 π 電子化合物を合成できる反応は限られている。また、本来平面であるべき π 電子系を曲面にするために生じる歪を克服するため、高温や

レーザー照射などの厳しい反応条件を必要とすることが多い。このような条件下では、官能基をもった曲面 π 電子系を合成することは困難である。この分野にブレークスルーをもたらすには、新しい合成手法が必要である。一方、我々は、アミノ基をもつ π 電子系を酸化しラジカルを発生させると、歪んだ π 電子系をもつ二量体が穏和な条件で得られることを見いだしている²⁻⁴。そこで、本研究ではこの反応を用いることにより、大きくねじれた螺旋型 π 電子化合物を合成することを目的とした。そして、その構造・物性・機能を明らかにすることを目指した。

研究経過

我々は以前に、アミノポルフィリンを酸化すると簡便かつ高収率でピラジン架橋ポルフィリン二量体が生成することを見いだしていた³。X線構造解析の結果、この二量体は平面構造をもつことが分かった。

次に、この反応がかさ高い置換基をもつポルフィリンでも進行するのか、そしてその結果得られる二量体はどのような構造をもつかに興味をもった。そこで、実際に四つの嵩高い置換基をもつアミノポルフィリン **1a** をキノン誘導体で酸化したところ、ピラジン架橋ポルフィリン二量体 **2a** が得られたが、予想どおり収率は極めて低かった(Fig 1)。二量体を形成するとちょうどかさ高い置換基が接近するため、これによる立体障害のために収率が低下したものと考えられる。しかし、わずかでも目的生成物が得られたので、その後粘り強く反応条件を検討した。その結果、溶媒としてトリフルオロメチルベンゼンを用い、トリフルオロ酢酸を添加するという条件で、収率の飛躍的向上に成功した⁵。

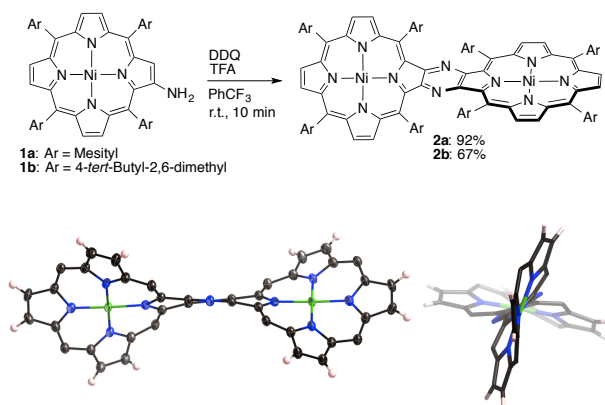
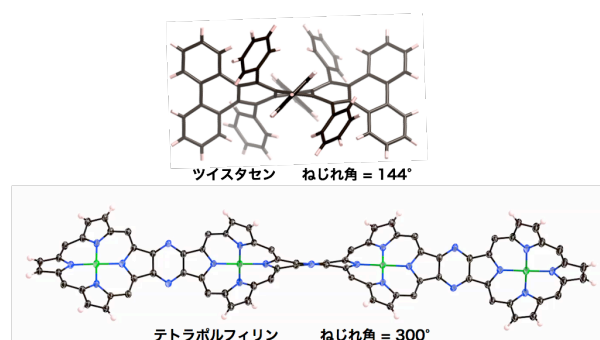


Fig 1. Synthesis of twisted porphyrin dimers and X-ray crystal structure.

さらに、この二量体の単結晶 X 線構造解析にも成功し、大きくねじれた構造をもつことを明らかにした(Fig 1)。末端から末端までのねじれ角は 136° であった。また、置換基の嵩高さを調節することによりねじれ角が異なる化合物を合成することにも成功した。ねじれの大きさが異なる化合物の物性を比較した。その結果、ねじれが大きくなると光吸収波長が長波長に移動することが分かった。ねじれにより HOMO(最高被占軌道)が不安定化したためと考えられ、電気化学測定の結果からも支持された。さらに、非線形光学特性である二光子吸収断面積を測定したところ、ねじれが大きくなると二光子吸収特性が低下することが明らかになった。二光子吸収断面積は π 共役分子の π 電子の非局在化の度合いと相関があることが知られている。したがって、分子の大きな

ねじれにより、炭素および窒素の p 軌道の重なりが悪くなり、 π 電子の非局在化の度合いが低下したため二光子吸収断面積が小さくなったと考えている。



ねじれによって分子の性質(光学的特性・電子的特性)が変化することを説明

Fig 2. Twistacene and porphyrin tetramer.

ねじれた π 電子系として、ベンゼン環が縮環した化合物であるアセンをねじった「ツイスタセン」と呼ばれる分子が知られている(Fig 2)³。分子の安定性の問題からベンゼン環を五つ以上つなげるのは困難で、末端から末端までのねじれ角は最大でも 144° であった。そこで、この角度よりさらに大きなねじれ角をもつ分子を合成することを目指した。今回得られたピラジン架橋ポルフィリン二量体 **1a** にアミノ基を導入し、さらに酸化することによってポルフィリン四量体を合成することに成功した。この四量体の末端から末端までのねじれ角は 300° であり、これまでの二倍以上ねじれた π 電子系をもつ分子を合成することに成功した。このように、今回の手法では、アミノ基の導入と酸化を繰り返すことにより原理的にはさらに長い螺旋形ポルフィリン多量体を合成できると考えられる。また、興味深いことに合成したポルフィリン四量体はヘキサンなどの炭化水素系有機溶媒にも非常に高い溶解性を示した。通常、ポルフィリン多量体などの大きな π 平面をもつ化合物の溶解性が非常に低いことと対照的である。これは、螺旋形にねじれた π 平面をもつ化合物の 1 つの特徴であると考えている。

考察

今回の手法では、アミノ基の酸化により反応性の高いラジカル種が発生し、これが結合生成段階で関与したため、従来の方法では合成困難な高度に歪んだ構造が構築できたものと考えている。本研究は、これまでの方法では困難であった極度にねじれた π

電子化合物を合成する新手法を開発したという点で意義あるものと考えている。今後、さらに長いポルフィリン多量体の合成を目指し、ねじれの大きさの変化によって光物性や電子物性をコントロールできる分子ワイヤへの展開を見据えて研究を行いたい。

参考文献

- 1) M. R. Golder and R. Jasti, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 557-566.
- 2) K. Goto, R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Ueno, T. Kawai, and H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10333-10336.
- 3) M. Akita, S. Hiroto, and H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2894-2897.
- 4) H. Yokoi, N. Wachi, S. Hiroto, and H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2715-2717.
- 5) S. Ito, S. Hiroto, S. Lee, M. Son, I. Hisaki, T. Yoshida, D. Kim, N. Kobayashi, and H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 142-145.

研究の発表

口頭発表

1. ヒドロキシアセン類の酸化によるヘリセン型分子の合成, 松野 崇志, 小山 祐太郎, Kumar, Jatish, 河合 壯, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015/3/27
2. アニリンやフェノールの酸化反応をベースとした高歪 π 共役分子の合成, 廣戸 聡, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015/3/27
3. ねじれたポルフィリン 2 量体におけるキラリティー誘起, 伊藤 覚, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015/3/27
4. アミノフェナントレンの酸化による歪曲化合物の合成, 横井 寛生, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015/3/26
5. 新規 π 拡張ジヒドロフェナジン誘導体の合成, 長崎 樹梨, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015/3/26
6. Straightforward Approach to 3D π -conjugated Molecules from 2D π -conjugated System, Satoru Hiroto, 8th Singapore international Chemistry Conference, Singapore, 2014/12/16
7. Room-temperature Synthesis of Highly-Twisted Porphyrin Oligomers, Satoru Hiroto, Satoru Ito,

Hiroshi Shinokubo, The 9th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, Malaysia, 2014/12/01

8. Synthesis of oxa[7]helicenes as a highly emissive helical-shaped molecule, Satoru Hiroto, Yutaro Koyama, Takashi Matsuno, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Shinokubo, International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -molecules and Materials (CURO- π), Uji, 2014/10/20
9. Synthesis of Porphyrin Oligomers with Highly Twisted π -System, Satoru Ito, Ichiro Hisaki, Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo, International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -molecules and Materials (CURO- π), Uji, 2014/10/20
10. 近赤外光を吸収する BODIPY 多量体の簡便合成法の開発, 横井 寛生, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2014/10/15
11. アニリンの酸化反応を応用したアントラセン縮環多量体の合成, 廣戸 聡, 後藤 澄光, 忍久保 洋, 第 25 回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014/09/08
12. ねじれた π 共役平面を有するポルフィリンオリゴマーの合成, 伊藤 覚, 廣戸 聡, 久木 一朗, 忍久保 洋, 第 25 回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014/09/07
13. Synthesis of BODIPY oligomers by oxidation of amino-substituted BODIPYs, Hiroki Yokoi, Naruhiko Wachi, Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo, 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8), Istanbul 2014/06/24
14. Synthesis of Highly Twisted Pyrazine Fused Porphyrin Dimers, Satoru Ito, Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo, 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8), Istanbul 2014/06/22
15. 高度な歪みを有する π 共役分子合成法の開発, 廣戸 聡, 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻講演会, 大阪, 2014/06/18
16. Synthesis of BODIPY Oligomers by Oxidative Coupling of β -Amino-Substituted BODIPYs, Hiroki Yokoi, Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo, IGER International symposium on Chemical Science in Asia, Nagoya, 2014/05/27

17. Synthesis of meso- β -fused porphyrins through hydration of alkynyl groups, Kazuma, Oda, Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo, IGER International symposium on Chemical Science in Asia, Nagoya, 2014/05/27
 18. フェナントレン誘導体の酸化による歪んだ二量体の合成, 横井 寛生, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014/03/27
 19. 大きくねじれた π 平面を持つピラジン縮環ポルフィリン二量体の合成, 伊藤 覚, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014/03/27
 20. ヘキサベンゾコロネンテトラオンの修飾反応, 山口 龍一, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014/03/27
 21. ピレン含有オリゴエンの合成と物性, 小田 一磨, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014/03/27
 22. アルキニル基の水和によるメゾ- β 縮環型ポルフィリンの合成, 小田 一磨, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 第 94 回日本化学会春季年会, 名古屋, 2014/03/27
 23. アルキニル基の水和を利用した新規ポルフィリンの合成小田 一磨, 廣戸 聡, 忍久保 洋第 44 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会浜松市 2013/11/03
 24. ねじれた π 平面を持つピラジン縮環ポルフィリン二量体の合成, 伊藤 覚, 廣戸 聡, 忍久保 洋 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013/10/21
- 誌上発表
1. Isolation of a 1,4-diketone intermediate in oxidative dimerization of 2-hydroxyanthracene and its conversion to oxahelicene, T. Matsuno, Y. Koyama, S. Hiroto, J. Kumar, T. Kawai, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4607-4610.
 2. Synthesis of Highly Twisted and Fully π -Conjugated Porphyrinic Oligomers, S. Ito, S. Hiroto, S. Lee, M. Son, I. Hisaki, T. Yoshida, D. Kim, N. Kobayashi, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 142-145.
 3. Synthesis of Curved Hexa-peri-hexabenzocoronenes, R. Yamaguchi, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1637-1639.
 4. Regioselective Double Cyclization of 5,15-Bis(trimethylsilylethynyl)porphyrin to Provide Di(oxoethano)porphyrin, K. Oda, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1444-144