

## 安定な反芳香属化合物の単離および構造決定に成功 —新しい機能材料の創出ならびに更なる新化合物の展開に期待—

### 概要

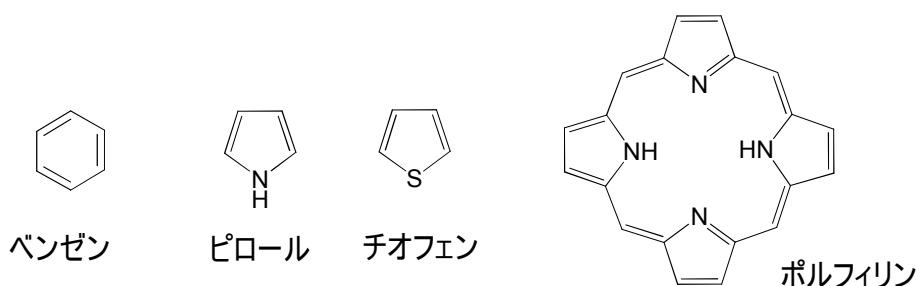
ポルフィリンは生体内で重要な働きをする化合物群である。例えば、赤血球中のヘモグロビンやチトクロームなどのタンパク質の活性中心に存在する。一方で、植物の光合成においてもクロロフィルの基本骨格として存在する。この様に機能分子(色素)として極めて重要な化合物であるが、芳香族化合物といわれる一連の化合物群に属する化合物でもある。近年、芳香族性という観点から、ポルフィリン骨格をもとにした、環拡張ポルフィリンといわれる新奇な芳香族化合物が発見され、注目を集めている。

今回、国立大学法人埼玉大学[学長 山口宏樹]大学院理工学研究科 石丸雄大准教授、本学科学分析支援センター 藤原隆司准教授等のグループは、新規な環拡張ポルフィリンに関連して、空気中でも安定で、なおかつ平面性の高い反芳香属化合物を作ること成功した。本成果は、2014年11月7日に、日本をはじめとするアジア各国の化学会が合同編集組織 ACES を構成し、Wiley-VCH 社と提携して発行する論文誌 Chemistry - An Asian Journal 誌のオンライン速報版として公開され、2015年2号に掲載された。

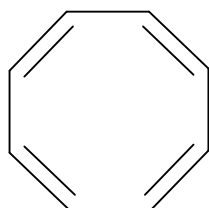
なお、この結果は、埼玉大学と埼玉県「先端産業創造プロジェクト」の成果の一部であり、新しい有機太陽電池用色素としても期待できる。

### 1. 研究の背景

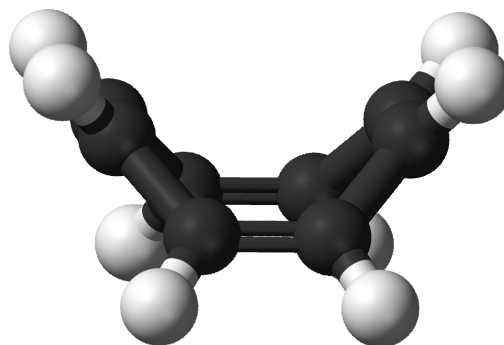
ベンゼンに代表される芳香族化合物は、環状で Hückel 則と言われる法則に従う。特に、大学において理工系の初年次教育では、芳香族とは、環状、平面で、 $4n+2$  個の  $\pi$  電子を有する化合物であり、電子の非局在化により共鳴安定化した化合物であると学ぶ。代表的な例として  $n = 1$  の化合物がベンゼンである。ベンゼン以外でも窒素や硫黄原子を含んだ複素芳香族化合物と呼ばれるピロールやチオフェンも 6 個の  $\pi$  電子を持つ化合物であり、また、生体内で重要な働きをする配位子であるポルフィリンも芳香族化合物として知られている。



一方、環状、平面で、 $4n$  個の  $\pi$  電子系を持つ芳香族化合物は反芳香族性を持つ化合物と呼ばれる。しかし、 $4n$  個の  $\pi$  電子を持つ化合物は不安定な化合物であり、安定な反芳香族性を持った化合物はあまり知られていない。例えば、シクロオクタテトラエンは、8 個の  $\pi$  電子を持つが、平面構造はとらずに舟形構造というひずんだ構造をとることにより、分子全体のエネルギーを安定化する。そのため芳香属性を示さない分子であることが知られている。

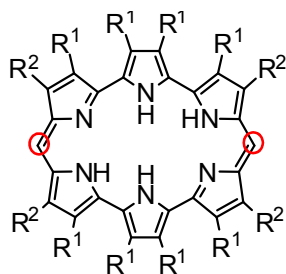


シクロオクタテトラエン



シクロオクタテトラエンの実際の構造

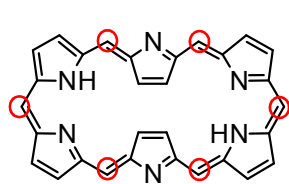
近年、フラレーンの発見等があり、“芳香族性”という言葉の定義が議論されている。一方、環拡張ポルフィリンにおいて反芳香族性を持った化合物群が合成され、新しい共役系を持った機能分子として注目を集めている。



$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Et}$   
 $R^1 = R^2 = \text{Me}$   
 $R^1 = R^2 = \text{H}$

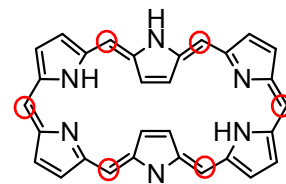
[24]amethyrin

[24]hexaphyrin(1.0.0.1.0.0)



[26]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)

$2e^-, 2H^+$   
 $\rightleftharpoons$   
 $-2e^-, -2H^+$



[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)

○がメソ位の位置

括弧の中の数字がメソ位の並びとあるなしを示す

24 個の  $\pi$  電子を持つ  
反芳香族化合物

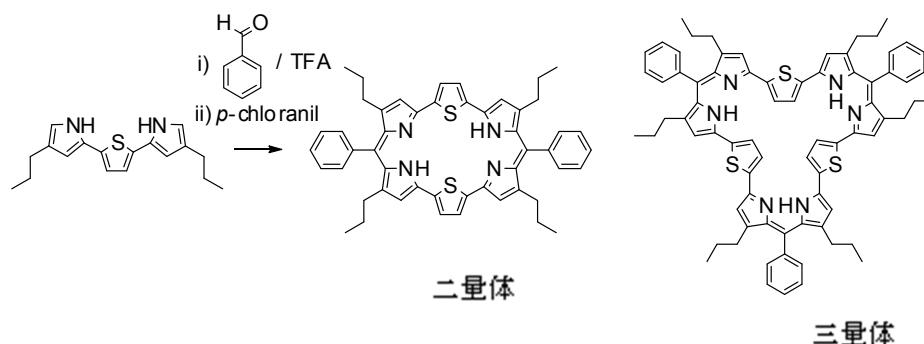
6 個のピロール分子から構成された環拡張ポルフィリンの酸化還元挙動

特に、6 個のピロールから構成される環拡張ポルフィリンは、メソ位と言われる架橋部位の有無の組み合わせにより多数の類縁体が合成できることが報告されている。合成された化合物は、芳香族性に関する基礎化学的な興味だけではなく、機能分子としても極めて興味深い分子であるため、近年注目を集めている。

研究グループは、ターピロールとアルデヒドとの酸触媒下での縮合反応により  $4n$  個の  $\pi$  電子を持つ反芳香属化合物 ([24]hexaphyrin(1.0.0.1.0.0)) が生成することに着目した。新しい  $\pi$  共役化合物を探索するため、ピロールをチオフェンに置き換えた 2, 5-ビス (4-プロピル-2-ピロリル) チオフェン (J. A. Ibers, *et al.*, *J. O. C.*, **1992**, 57, 4414) とアルデヒドとの酸触媒下での縮合反応を行った後、酸化反応を行うことで新しい環拡張ポルフィリンを合成する実験を行った。

## 2. 研究の成果

チオフェン環に置き換えたことで反応部位であるピロール  $\alpha$  位間の角度が広がるために、適切な反応条件を選べば下図に示す二量体、三量体が生成することを見いだした。



研究グループが見いだした新規環拡張ポルフィリン

二量体である [24]dithiahexaphyrin(1.0.0.1.0.0) と三量体である [36]trithianonaphyrin(1.0.0.1.0.0.1.0.0) はプロトン核磁気共鳴法による測定結果から環内のピロール NH のプロトンが各々低磁場に、環の外側のピロール  $\beta$  位のプロトンが高磁場に観測された。プロトン核磁気共鳴においては、一般的な芳香族化合物は、 $\pi$  電子による環電流効果により環内水素と環外側の水素は各々高磁場および低磁場に観測される。本研究成果として合成した化合物は、一般的な芳香族性を持つ芳香属化合物とは逆の特徴を持つことを見いだした。この結果を説明するために、密度汎関数法 (density functional theory; DFT) を用いたコンピ

ューターシミュレーションにより、二量体及び三量体の芳香族性を表す指数 (NICS 値 (nucleus-independent chemical shift)) を計算した。計算結果からプロトン核磁気共鳴法による観測結果はパラトロピック (paratropic) 環電流に起因することを明らかにした。このことから、二量体及び三量体が反芳香族性を持つ芳香族化合物であることが明らかになった。更に、二量体および三量体は単結晶 X 線結晶構造解析を行い、共役系を構成する元素の平均からのずれ (mean plane deviation ; MPD) が小さく、平面性が高い分子であることがわかった。特に、二量体 ( $24\pi$ ) は極めて平面性が高い造

新規ポルフィリンアナログの物性 (抜粋)

Comp.	DFT-optimized geometry		X-ray structure MPD (Å)	<sup>1</sup> H NMR (ppm)	
	MPD (Å)	NICS(0) (ppm)		inner pyrrole NH	pyrrole - $\beta$ -H
二量体	0.049	+13.9	0.053	24.0	4.61
三量体	0.161	+3.9	0.264	17.1	6.00

**構を持つ安定な反芳香属化合物**であることを見いだした。

以上の結果から、二量体 ( $24\pi$ ) および三量体 ( $36\pi$ ) は  $4n$  個の  $\pi$  電子を持つ安定な反芳香族性を持った芳香族化合物であることを明らかにした。

### 3. 今後の期待

新しい分子の合成・開拓は、化学における重要なテーマである。特に、有機化学においては、概念的に新しい  $\pi$  電子系骨格の探索は、革新的な機能や物性の向上、全く未知の物性の創出に取っては必要不可欠なものである。本研究成果である新しいポルフィリンアナログは、“芳香族性”を理解するとともに、新しい物性を持った化合物を提案する独創的な研究である。有機化学においても新しい芳香族化合物は極めて重要な研究課題である。反芳香属化合物をもとにしたその効率的な合成法の開発や反応性の理解が今後の新しい化合物の開発に期待が持てる。

例えば、本研究成果は、全く新しい  $\pi$  共役系有機化合物、即ち色素の発見につながる可能性もあり、今後の有機薄膜太陽電池用色素開発にとっても極めて魅力的である。

### 4. 論文情報

"Synthesis and antiaromatic properties of highly planar dithiaamethyrins", Y. Ishimaru, N. Shimoyama, T. Fujihara, K. Watanabe, and J.-i. Setsune, *Chem. Asian. J.*, **10**, 329-339 (2015)

### 5. 用語解説

**芳香族化合物**: ベンゼンに代表される環状の共役系を持った化合物であり、不飽和結合が分子中に存在するにもかかわらず安定であり、様々な機能材料に利用されている。

**Hückel 則**: 芳香族化合物の化学的な安定性を理論的に明らかにした Hückel が導き出した芳香族化合物を理解するための一般的な規則。

**複素芳香族化合物**: 芳香族性を示す化合物の中で、特に、炭素と水素以外の原子(窒素、硫黄、酸素等)を含んだ化合物。医薬品や電子機能材料として重要である。

**反芳香族性**: 一般に  $4n$  個の  $\pi$  電子を持つ芳香族化合物が示す性質。新しい機能分子としてその物性や構造等に興味を持たれている。

**密度汎関数法**: 量子力学に基づいて化合物の電子状態を電子密度から計算する方法。

**NICS 値**: 仮想リチウムイオンの化学シフトを計算することによりその化合物の環電流効果を計算する。それにより化合物の持つ環電流効果が分かる。

**プロトン核磁気共鳴法**: 磁場中に水素原子を持つ化合物をおくと、磁場の強さによりラジオ波を吸収する。それを解析することで化合物の構造に関する情報が得られる。現在その原理は、MRIとして医療に利用されている。

問い合わせ先

埼玉大学大学院理工学研究科

担当教員 石丸 雄大

TEL 048-858-3537

e-mail [ishimaru@fms.saitama-u.ac.jp](mailto:ishimaru@fms.saitama-u.ac.jp)

〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5 埼玉大学

本件発信元：総務部総務課広報担当（岡田・伊藤）

TEL :048-858-3932・3927 FAX:048-858-9057 e-mail:[koho@gr.saitama-u.ac.jp](mailto:koho@gr.saitama-u.ac.jp)