

非芳香族／反芳香族スイッチングに基づく新奇応答系の構築

島 尻 拓 哉*

Construction of a Novel Response System Based on the Non-aromatic/Anti-aromatic Switching

Takuya SHIMAJIRI*

An anti-aromatic molecule possesses potentially attractive properties such as a narrow HOMO-LUMO gap; however, its preparation is limited due to the higher reactivity than (non-)aromatic compounds with the same number of π -electrons. In this work, we establish a facile synthetic method for constructing the anti-aromatic structure via oxidation of non-aromatic cyclic π -conjugated molecules with two *exo*-olefin moieties. The resulting cationic anti-aromatic molecule is stable enough investigate their properties, and we revealed that it exhibits near-infrared (NIR) absorption. The current work offers a new system to form stable anti-aromatic compounds via oxidation with narrow band gap and attractive photophysical properties.

1. 緒言

環状 π 共役系分子において、芳香族性・反芳香族性は化合物の特性理解に極めて重要な概念である。ヒュッケル芳香族分子は平面環状共役系において $4n+2$ 個の π 電子を有し、様々な応用がなされてきた一方、 $4n$ 個の π 電子を有するヒュッケル反芳香族分子は一般に不安定であり、安定な反芳香族分子の設計やその性質調査は未だ多くの課題を残している。反芳香族分子合成の汎用的手法と、その機能を効果的に引き出す新たな指針が求められる。

また、反芳香族分子は、小さな分子構造であっても狭い HOMO-LUMO Gap を有するため、それに由来した極めて魅力的な特性を示すと期待される。ここで、近赤外 (NIR) 領域の光はほとんどの物質が吸収しないため、たいていの物質を透過する。この性質を利用してバイオイメージング材料の開発やがんの光線力学療法への応用が進んでいる。しかしながら、NIR 領域に吸収を有する分子の構築は分子設計に工夫が必要である。特に、有機化合物で実現するには、ベンゼン環などの芳香族分子を縮環させる方法が多く用いられるが、溶解性の低下や高い HOMO に起因する化合物の不安定化が課題となる。これに対し、反芳香族分子は、小さい分子骨格であっても狭い HOMO-LUMO Gap を有するものの、HOMO-LUMO 遷移はラポルテ禁制の場合が多く、効果的に NIR 吸収を発現させるには金属イオンとの配位や分子構造の非対称化により軌道の対称性を崩すなどの工夫が必要である。

そこで本研究では、安定な反芳香族分子の構築手法確立と、反芳香族分子の小さな HOMO-LUMO Gap を活用した機能性有機材料の開発を目指すこととした。最初の標的分子骨格に、代表的な反芳香族分子として知られるシクロブタジエンを選択した。シクロブタジエンは、中性反芳香族炭化水素で最小の構造を持つ。図 1 に示すように、かさ高い置換基により速度論的に保護することで分解を抑制し、シクロブタジエン骨格を持つ化合物がこれまでにいくつか単離されている^{ref. 1-4}。しかし、合成が困難であることや反応性の高さから、その性質を活用した応答性材料の例は無い。

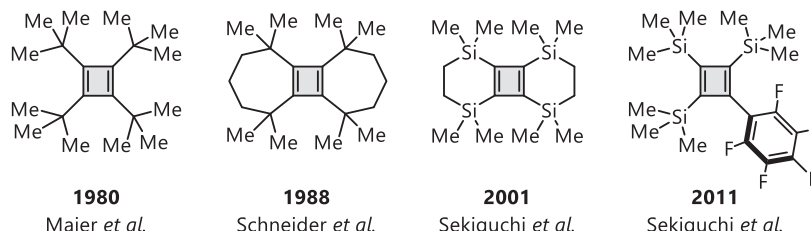
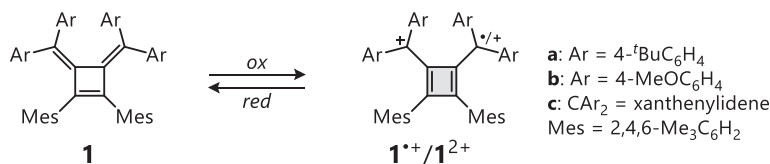


図 1 構造決定に成功したシクロブタジエンの研究例。

2. ジメチレンシクロブテン誘導体の合成

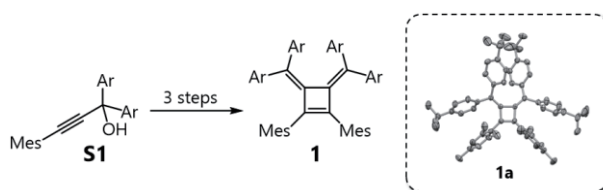
申請者は、テトラアリアルブタジエン型分子が二電子酸化によって、二つのジアリールメチルカチオンと環状骨格内部に新たな π 結合を形成するユニークな酸化還元特性に着目した^{ref. 5}。非芳香族骨格にジアリールメチレンユニットを組

み込むことで、非芳香族構造から酸化を駆動力として反芳香族構造を一挙に構築可能である。そこで、シクロブタジエン誘導体 **1^{+/1²⁺}** と、シクロブタジエン骨格を構築する鍵中間体として、ジメチレンシクロブテン誘導体 **1** を設計した。



スキーム 1 標的分子.

ジメチレンシクロブテンはベンゼンの構造異性体として知られ、古くから研究がなされているが、四員環構造による高い環ひずみのために、その合成、特にかさ高い置換基を有するジメチレンシクロブテンの合成は極めて例が少ない^{ref. 6}。従って、かさ高い置換基を有するジメチレンシクロブテンの合成手法の確立は本研究を遂行する上でカギとなる。種々の検討の結果、プロパルギルアルコール **S1** から簡便かつ高収率でジメチレンシクロブテン誘導体 **1** を与える合成手法を確立し、種々の置換基を有するジメチレンシクロブテン誘導体 **1a-1c** の合成に成功した (スキーム 2)。得られたジメチレンシクロブテン **1a-1c** は蒸気拡散法を用いた再結晶により良質な単結晶を与え、X 線結晶構造解析による構造決定にも成功した。



スキーム 2 ジメチレンシクロブテン誘導体 **1** の合成.

3. ジメチレンシクロブテン誘導体の酸化還元特性

得られたジメチレンシクロブテン誘導体 **1a-1c** の酸化還元特性について調査するためにサイクリックボルタメトリー測定を行った。その結果、二電子酸化に対応するボルタモグラムが得られた。これは、酸化によるシクロブタジエン構造の形成を示唆している。また、酸化剤を用いて化学酸化を試みたところ、劇的な色調の変化が見られた。紫外可視近赤外吸収分光測定を実施したところ、得られたカチオン種は紫外可視光領域全域を覆うブロードな吸収帯を有しており、吸収端は IR 領域にも及ぶことが明らかとなった。今後は、カチオン種の単離を目指し、さらなる検討を進める計画である。

4. 結言

ジメチレンシクロブテン誘導体の酸化を駆動力とするシクロブタジエン構造の構築を目指して研究を行った。独自のジメチレンシクロブテン合成手法により、かさ高い置換基を有するジメチレンシクロブテン誘導体 **1a-1c** を合成し、それらの X 線結晶構造解析にも成功した。得られたジメチレンシクロブテン誘導体は二電子まで酸化が進行することが明らかとなり、化学酸化により得られたカチオン種は紫外可視近赤外領域に及び幅広い吸収帯を示すことが明らかとなった。今後はカチオン種の単離を行うとともに、本手法を他の反芳香族分子骨格構築へと展開する計画である。

5. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によりご支援いただきました。この場を借りて深く感謝申し上げます。また、本研究を共に遂行してくれた津江大雅さん、小坪駿平さん、および関係各位に心より感謝致します。

REFERENCES

- 1) H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider and G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 211-212.
- 2) H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kimling, J. Pocklington, G. Maier, K.-D. Malsch and K.-A. Schneider, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 673-677.
- 3) A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo and H. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 1675-1677.
- 4) Y. Inagaki, M. Nakamoto and A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 16436-16439.
- 5) T. Suzuki, H. Higuchi, M. Ohkita and T. Tsuji, *Chem. Commun.*, (2001) 1574-1575.
- 6) S. Qiu, Y. Zhang, X. Huang, L. Bao, Y. Hong, Z. Zeng and J. Wu, *Org. Lett.*, **18** (2016) 6018-6021.