

# 安定反芳香族分子の創出とその特性を生かした機能応用

清水 宗治\*

## Creation of Stable Antiaromatic Molecules and Applied Functions Based on Their Inherent Properties

Soji SHIMIZU\*

Synthesis of antiaromatic compounds is still a challenging research topic despite their potential applications in organic electronics owing to the unique properties arising from the antiaromatic conjugated systems. In this study, the authors developed a stable antiaromatic porphyrin analogue called 5,15-dioxaporphyrin (DOP) and revealed the electronic structures of DOP on the surface and reactivity toward nucleophiles. Further investigation based on these results will open new materials science of antiaromatic molecules.

### 1. 緒言

反芳香族分子は縮退した SOMO (半占有軌道) に電子を有する電子配置を取るために一般的に不安定な化学種である。この電子配置から逃れるために、例えば、シクロブタジエンではヤーン・テラー効果により分子が低対称化し、SOMOはHOMOとLUMOに分裂し、そのエネルギー差 (HOMO-LUMO ギャップ) は狭小になる。反芳香族分子はこれらの特異な電子配置により、常磁性や両極性の半導体特性が期待されている (図1)。また、軌道相互作用距離以下で近接して積層することで、

芳香族性を示す3次元芳香族性や、励起状態では反転して芳香族性となる Baird 芳香族性など、従来の芳香族分子には無い特性を示すと考えられており、それを生かした機能応用が期待されている。一方で、研究の基盤となる安定かつ構造修飾が容易な反芳香族分子骨格の合成は困難であるという本質的な問題があった。代表者は先行研究において、芳香族分子であるポルフィリンの分子骨格の一部をヘテロ原子に置換することで、安定な反芳香族分子として、5,15-ジオキサポルフィリン (DOP) を合成し、 $20\pi$ 反芳香族性を示すことを見出している (図2)<sup>1,2</sup>。本研究では DOP を用いて、反芳香族性の理解を深化させ、機能応用を進めることを目的として、①DOPの酸化特性の解明、②グリニャール試薬との反応性、③STM基板上での集積能の評価と積層分子の電子構造解明について研究を行った。論文公表済みである②および③について以下に詳述する。

### 2. グリニャール試薬を用いた DOP の開環反応<sup>3</sup>

DOPはジピリンのニッケルあるいは銅錯体から合成するために、これらの金属錯体しか合成できていない。ポルフィリン化学に類似した錯体化学を展開するためには、無金属体を合成する必要がある。近年、依光・大須賀らによって、ポルフィリンのニッケル錯体に対して、グリニャール試薬としてトリルマグネシウムブロミドを作用させることで、簡便に無金属体が得られることが報告されている<sup>5</sup>。脱金属化を目的にDOPのニッケル錯体に対して、この反応を行ったところ、予想に反して、DOPの酸素部分がトリル基に置換されることで開環し、ジピリンが生成物として得られた (図3)。この反応の基質一般性を調べたところ、フェニルマグネシウムブロミドおよびパラ置換フェニル基として4-メトキシフェニルマグネシウムブロミドとの反応では、低収率であるものの、対応するジピリンが得られた。また、未反応のDOPも回収された。一方、アルキル、2-チエニル、エチニル基を持つグリニャール試薬や嵩高いメシチルマグネシウムブロミドでは、この反応は進行せず、DOPが回収された。

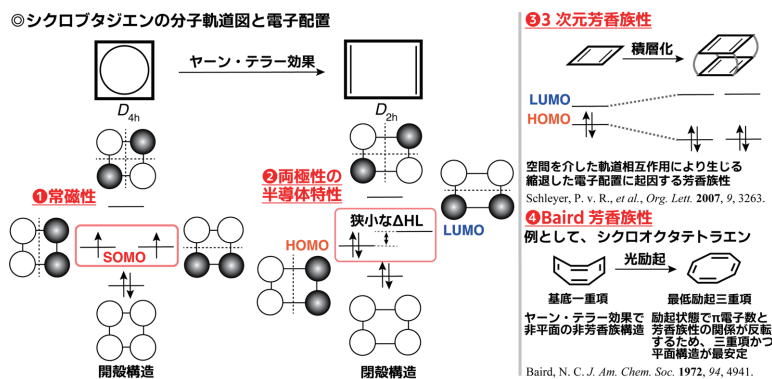


図1 反芳香族分子の電子配置と期待される特性。

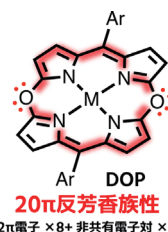


図2 5,15-ジオキサポルフィリン (DOP)。

2023年3月1日 受理

\* 豊田理研スカラー

九州大学大学院工学研究院応用化学専攻

1当量のDOPに対して、1当量のジピリンが生成すると仮定した場合、トリルマグネシウムブロミドとの反応におけるジピリンの収率は69%となり、理論的な最大収率である50%を超えることから、この反応では1当量のDOPに対して、2当量のジピリンが生成していることがわかった。このことから、予想される反応機構において、DOPの酸素のグリニャール試薬のマグネシウムへの配位を鍵として、酸素に隣接した $\alpha$ -ピロール炭素へのアリール基の求核置換反応による炭素-酸素の切断が起こり、類似の反応とニッケルの脱金属化が続いて起こることで、ジピリン生成物が得られると考えている。この反応性はピロール環の連結部位であるメゾ位に酸素を有するオキサポルフィリン類縁体に特徴的な反応性として興味深く、また、この反応によりジピリンの1,5,9位に種々の置換基が導入できることから、置換ジピリンの合成反応としても有用である。

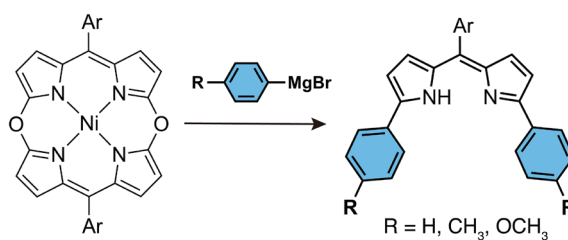


図3 DOPのグリニャール試薬による開環反応。

### 3. DOPのSTM基板上での集積能の評価と積層分子の電子構造解明<sup>4</sup>

高い置換基を持たない反芳香族分子は結晶構造において、近接して積層した構造を取りやすいことが、最近の反芳香族ポルフィリン類縁体の研究でわかりつつあり、この積層構造の取りやすさと3次元芳香族性との関係性について議論がなされている。DOPでも2-チエニル基などでは分子間距離が3.3 Åで積層した三量体の構造を取り、同様の挙動が見られた。このDOPの集積能と積層構造における電子構造を解明するために、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、グラファイト (HOPG) 基盤上での固液界面における集積挙動について評価を行った。HOPG上での集積構造はDOP溶液の濃度に依存して変化し、0.2 mMにおいて密にシート上に集積した単分子層が得られた。電子線の回折パターンから、DOPは結晶構造で見られたように隣接のDOP分子と水素結合を形成するように平行に配列していることがわかった。また、0.2 mMよりも高い濃度条件では数分子が積層した多分子層が得られた。この積層構造を制御して発現させるために、単分子膜へのパルス電場を印加したところ、二分子層を選択的に発現させることに成功した。STM画像より、上部のDOPは下部のDOPから少しずれて積層していることを明らかにした。この積層した部分に対して、走査トンネル分光法を用いてHOMOとLUMOを見積もったところ、単分子よりも積層した二分子の方がHOMO-LUMOギャップが狭まっていることがわかった。これは3次元芳香族性で予想される安定化に反する結果であった。今回の系において、3次元芳香族性に起因する性質が見られなかったことについては、DOPが少しずれて積層していることに原因があると考えており、現在、さらなる検討を行っている。

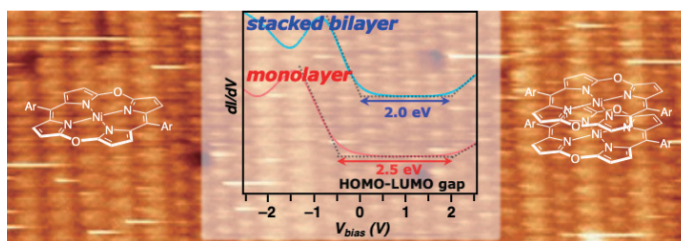


図4 STM基板上におけるDOPの集積と電子構造。

### 4. 結言

本研究では反芳香族分子であるDOPの反応性と積層構造における電子構造について研究を行った。DOPの酸化における物性変化については現在、論文投稿前であるために記載していないが、こちらについても従来の系とは異なる結果が得られている。オキサポルフィリン類縁体は、生体内のヘモグロビンの代謝生成物であるモノオキサポルフィリンについて盛んに研究がなされているが、その他の類縁体の化学はほとんど研究がなされていない。DOPおよび類縁体の合成および物性研究は反芳香族分子としてだけでなく、オキサポルフィリン類縁体の化学の開拓にもつながることから、基礎化学的に非常に重要である。今後も精力的に取り組むことで、この分野の発展に貢献したい。

### REFERENCES

- 1) A. Nishiyama, M. Fukuda, S. Mori, K. Furukawa, H. Fliegl, H. Furuta and S. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57** (2018) 9758.
- 2) A. Nishiyama, Y. Tanaka, S. Mori, H. Furuta and S. Shimizu, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **24** (2020) 355.
- 3) J. Hao, A. Nishiyama, S. Mori, H. Furuta and S. Shimizu, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2023, *in press*. DOI: 10.1142/S1088424623500293
- 4) T.-W. M. Chen, Y. Tanaka, Y. Kametani, K.-Y. Chen, C.-H. Lin, Y. R. Lin, T.-R. Hsu, Z. Chen, J. Hao, S. Mori, Y. Shiota, Y. Yoshizawa, H. Furuta, S. Shimizu and C.-h. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, e202212726.
- 5) K. Murakami, Y. Yamamoto, H. Yorimitsu and A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, **19** (2013) 9123.