

メビウス芳香族性を示す環拡張ポルフィリンの化学

京都大学理学研究科 大須賀 篤弘

1. はじめに

新しい分子の合成・開拓は、化学の根源的な命題である。特に概念的に新しい電子系骨格の創出は、革新的な機能や物性の向上や全く未知の物性の創出には必須である。最近発見したメビウス芳香族性環拡張ポルフィリンについて、芳香族性とトポロジーの概念に着目して議論する。

通常芳香族化合物は平面的な環状 π 共役系を有している (図 1 a)。このような構造では、あるp軌道が π 共役系に沿って一周したときに元と同じ位相のp軌道へと戻ってくることができる。このような π 共役系の広がり方をヒュッケルトポロロジーと分類する。たとえば8の字型にねじれたような環状共役系 (図 1 b) であっても、上記の条件にあてはまればヒュッケルトポロロジーに分類することができ、この場合 $(4n+2)$ 共役系で芳香族性を発現することがヒュッケル則として広く知られている。これに対し、あるp軌道が π 共役系に沿って一周したときに、元とは逆の位相へと戻ってくるような環状共役系をメビウストポロジーと分類する (図 1 c)。この場合ヒュッケル則は逆転し、 $4n$ 共役系で芳香族性を示すということが理論的に予測されていた (メビウス芳香族性)。しかしながらこのような電子系は、滑らかに連なっていてなおかつ捻じれた π 共役構造を実現しなければならず、合成上の困難から近年にいたるまで報告例は存在しなかった(1-4)。

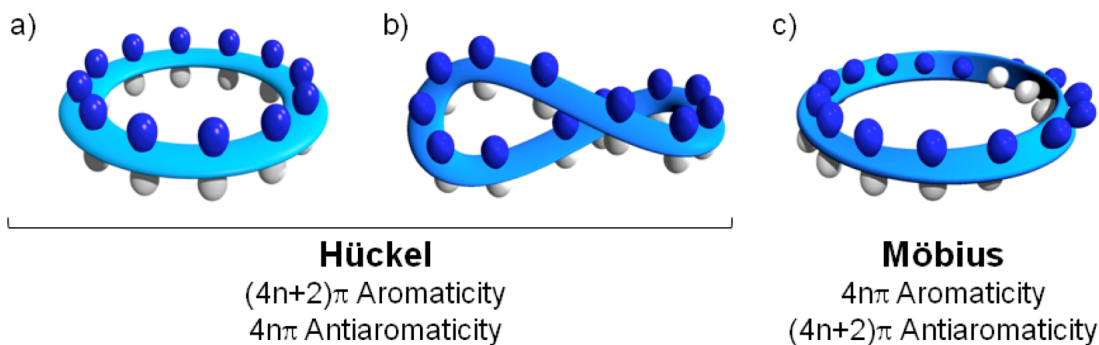


図 1. 芳香族性とトポロジーの関係

2. 我々は数年前に、[36]オクタフィリンの銅(II) 2核錯体は加熱により分裂して2個の銅(II)ポルフィリンを定量的に与えるトポロジカルな反応を報告していた(5)。この反応の展開として、同じオクタフィリンをメタノール中で $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ と加熱したところ、二つのパラジウム2核錯体が生成した。主生成物(51%)は、8の字型構造でparatropic ring currentを示す反芳香族分子であるのに対し、副生成物(20%)はメビウス芳香族分子であることが判明した(図 2)。このメビウス芳香族パラジウム2核錯体は、芳香族性ポルフィリノイド特有のシャープなSoret帯と明確なQ-帯

を示す(6)。環サイズの小さな[32]ヘプタフィリンでは、メゾ置換基が2,6-dichlorophenyl基の場合、フリーベースでも捻れたメビウス構造をおもにとっているが、パラジウムイオンを配位させるとそのメビウス構造を固定化できることがわかった(6)。更に環サイズの小さいヘキサフィリンに関しても、2005年に報告したNi(II)やPd(II)やPt(II)などの10族の金属との錯体(7)が、当時は気づかなかったが、いずれもメビウス芳香族分子であることがわかった。。更に環サイズの小さいN-ヒューズド[24]ペンタフィリンでも、以前に合成したロジウム錯体(8)がメビウス芳香族分子であることを再検証により確認し、一連のメビウス芳香族環拡張ポルフィリンの中でもっとも環サイズの小さな例となっていることがわかった(図3)。ロジウム錯体の内側のプロトンが0.10 ppmと高磁場に観測される理由が長年わからなかったが、今回メビウス芳香族性の概念を導入することで理解できた(9)。

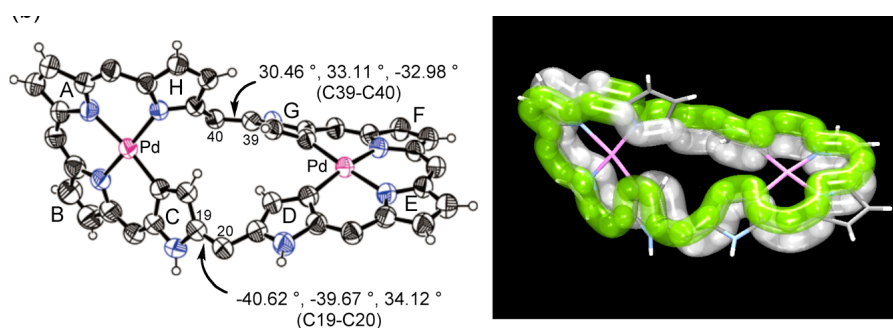


図2。メビウス芳香族性オクタフィリンビス銅(II)錯体の構造

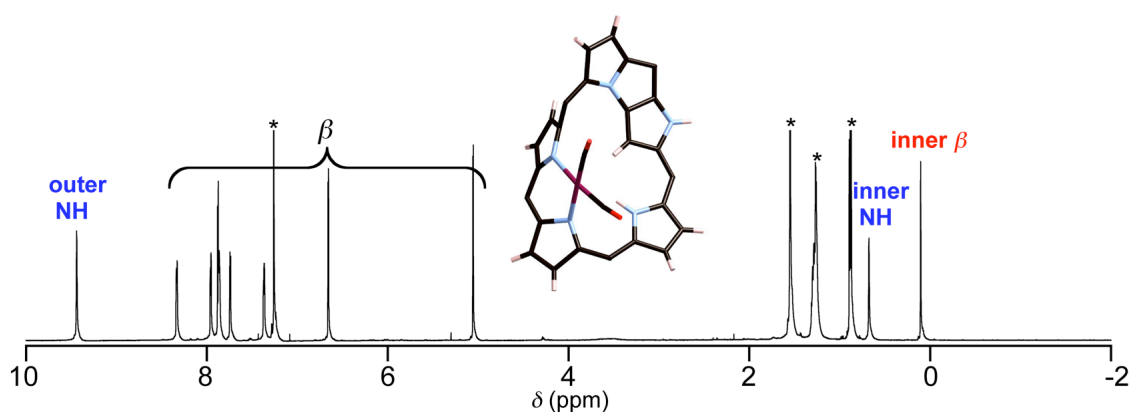
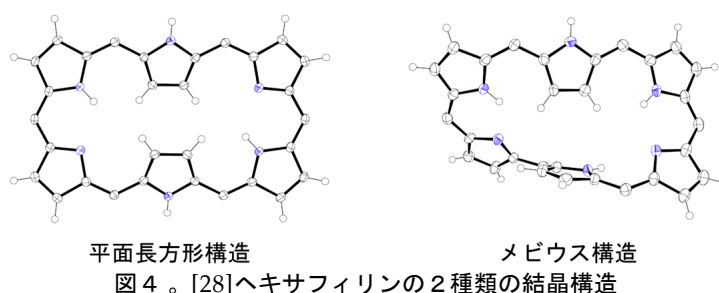


図3。N-フューズド[24]ペンタフィリンロジウム錯体の¹H NMRスペクトルと結晶構造

これまで、[28]ヘキサフィリンの¹H-NMRスペクトルはとても理解しがたいものであった。ピークパターンは平面長方形構造を示しているように見えるが、それだと内側の水素の中程度の高磁場シフトを説明できない。大きく低磁場シフトする筈である。この事実もメビウス芳香族性の概念の導入によって理解できる。即ち、溶液中での捻れたメビウス構造(メビウス芳香族性)と平面長方形構造(ヒュッケル反芳香族性)が速い平衡にあるとすれば説明

できる(図4)。速い構造変化のために見かけ上は対称性の高い構造を示すが、芳香族性のあるメビウス構造が反芳香族性である平面構造に対して優先的に存在するため、環電流効果が見られるのである。構造変化の速度を遅くするために温度を下げていくと、シグナルはだんだんブロードになり、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で分裂して、メビウス芳香族分子だけと思われるスペクトルを与えることがわかった(10)。吸収スペクトルや蛍光スペクトルや励起状態寿命の温度変化もすべてこのスキームで説明できる。詳しい光物性の温度依存性の解析から、最安定構造はメビウス芳香族性のねじれた構造で反芳香族の平面長方形構造よりも、約 3.7 kcal/mol エネルギーが低く、両者の構造変化の活性化エネルギーは約 8 kcal/mol であることがわかった(11)。一方、[26]ヘキサフィリンはこうした温度依存性をほとんど示さない。



[32]ヘプタフィリンはヘキサンやトルエンや塩化メチレンといった非極性溶媒中では8の字型構造を取っており、弱いながらも反芳香族性に由来する反遮蔽環電流効果を示す分子である。一方、アセトン中では捻れた構造をとり、メビウス芳香族性を発現していることがわかった。TFAを上記の非極性溶媒中で添加するとヘプタフィリンのプロトン化が段階的に進行し、モノプロトン化体とトリプロトン化体の2種類のメビウス芳香族分子が生成することがわかった(図5)(12)。
[36]オクタフィリンも塩化メチレン中、メタンスルホン酸によるプロトン化によりメビウス芳香族分子に変化することを明らかにした(図6)(13)。

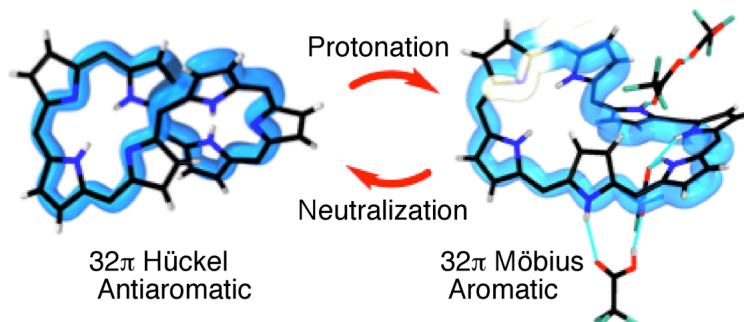


図5。プロトン化によるヘプタフィリンの構造制御と芳香族性の変化

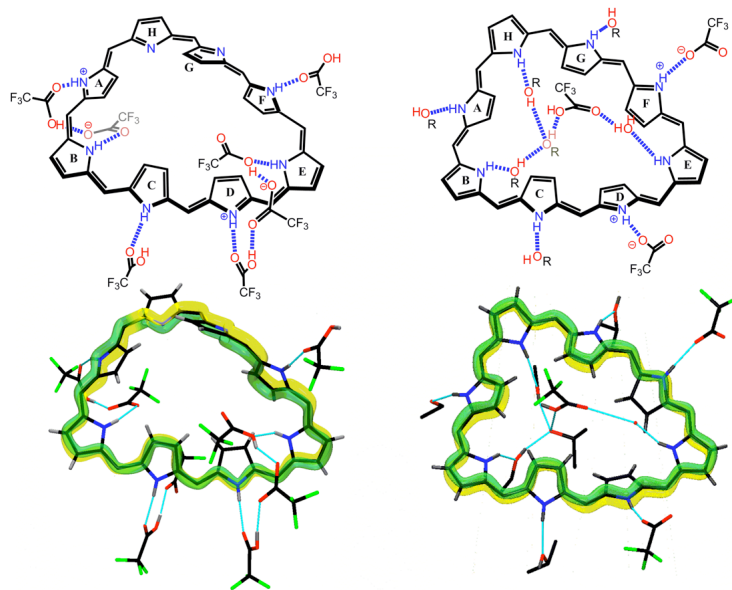


図6。プロトン化によるオクタフィリンの構造制御

[26]ヘキサフィリンを酢酸中で加熱するだけで、ベンゾピラン縮環[28]ヘキサフィリンが27%の収率で得られた(図7)。これは、室温中性状態で金属配位なしに安定に存在する最初のメビウス芳香族分子となった(14)。生成の反応機構の詳細はまだわかっていないが、ヘキサフィリンの位への酢酸の求核付加、アセテートの加水分解、生成したフェノレートのフッ素置換の一連の過程が考えられる。

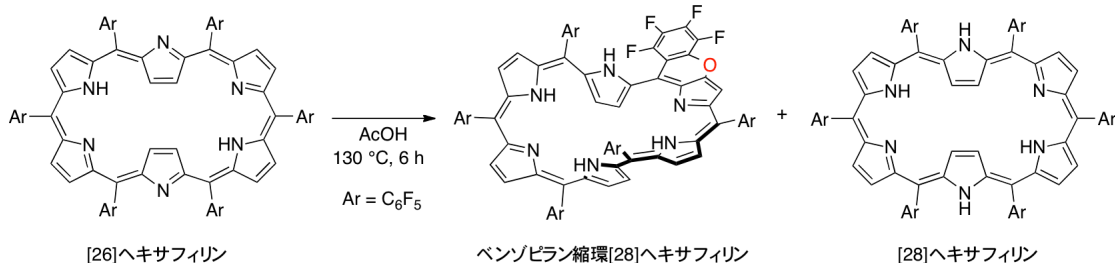


図7。ベンゾピラン縮環[28]ヘキサフィリンの合成

向かい合う二つのメゾ位に3-thienyl基を持つ[26]ヘキサフィリンを加熱すると、母核の還元とともに一カ所のthienyl基が縮環したチオフェン縮環化合物が82%の収率で生成し、副生成物としてビススピロ型化合物が10%の収率で得られる。チオフェン縮環化合物は、室温でねじれた構造でメビウス芳香族性を示すものと、メガネ型平面構造でヒュッケル反芳香族性を示すものの、2つの異性体を主とした複雑な平衡混合物であることがわかった(図8)(15)。この二つの構造は光物性で、長寿命成分と短寿命成分に対応する。また、ユニークな構造を持ったビススピロ型生成物は渡環相互作用により、生成すると思われる。3-thienyl基を一つしか持たない[26]ヘキサフィリンを加熱すると定量的にチオフェン縮環化合物のみを生成し、この結晶構造解析にも成功した。溶液中では、ヒュッケル反芳香族性を示すメガネ型構造の異性体は確認されず、長方形型平面構造を介したメビウス芳香族の光

学異性体の平衡が存在することが示唆された(図9)(15)。

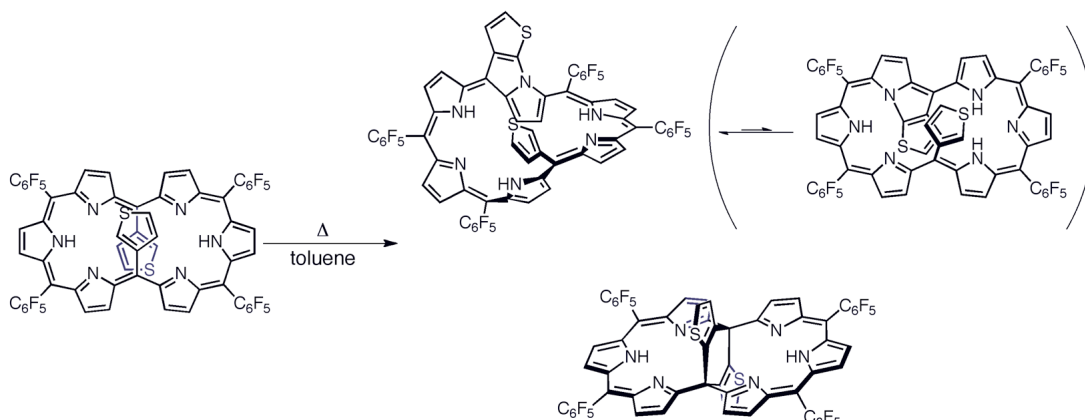


図8。チオフェン縮環[28]ヘキサフィリンの合成

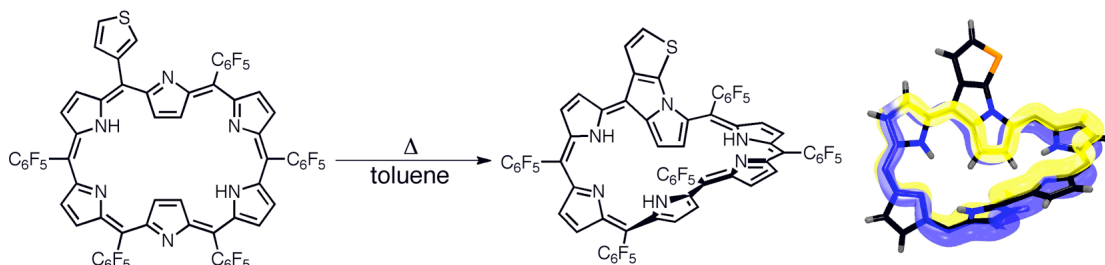


図9。チオフェン縮環[28]ヘキサフィリンの合成

ジクロロメタン中、トリエチルアミン存在下で[26]ヘキサフィリンに対し POCl_3 を作用させることにより、[28]ヘキサフィリンモノリン錯体が65%の収率で得られた。さらにモノリン錯体に対し、トルエン中トリエチルアミン存在下で PCl_3 を作用させることで[30]ヘキサフィリンビスリン錯体を46%の収率で単離することに成功した(図10)。これらリン錯体は結晶構造解析からメビウス型の構造であることを明らかにした。さらに、ビスリン錯体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは弱いながらも明白なparatropic ring currentを示しており、 30π 電子系に由来するメビウス反芳香族性を示す化合物であることを突き止めた(図11)。これは、世界で初めての安定なメビウス反芳香族分子であり、 $[4n]/[4n+2]$ ルールが捻れたメビウストポロジーにも成立することを示すことができた。この成功は、リンとの結合形成により構造がメビウス型に固定され、かつリン酸アミドの電子求引性により 30π 電子系が安定化された結果であると考えられる(16)。

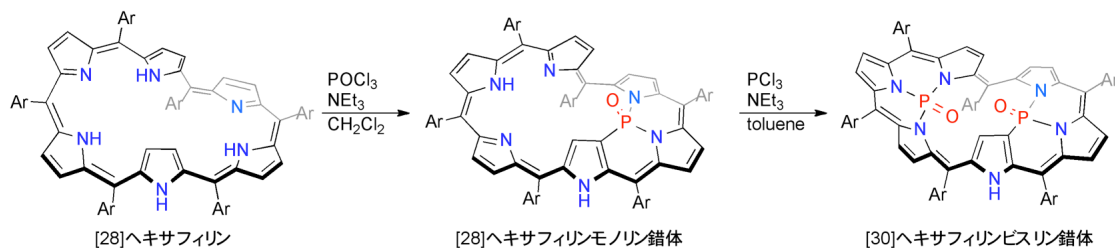


図10。ヘキサフィリン-リン錯体の合成

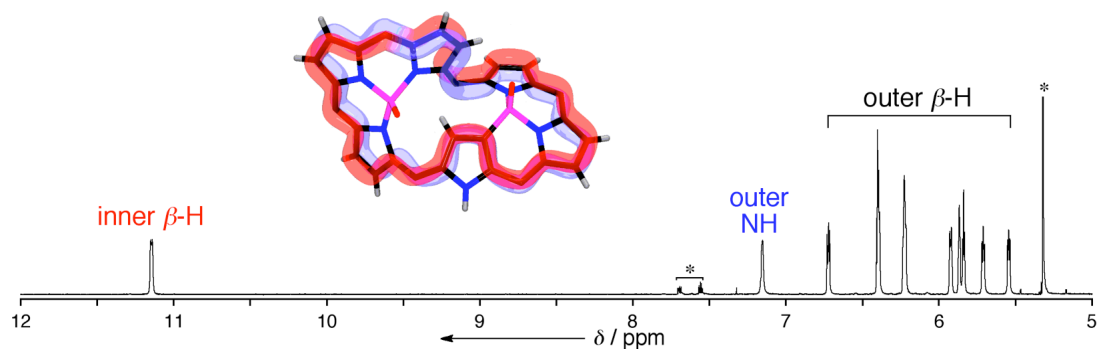


図11。ヘキサフィリンピスリン錯体の¹H NMRスペクトルと結晶構造（メビウス反芳香族分子！）

明確な $4n\pi$ メビウス芳香族性が実験的に確認されたのは世界で初めてである。その後、金属錯化だけでなく温度制御、酸塩基操作、分子内縮環反応などの様々な方法によりメビウス芳香族環拡張ポルフィリンが生成することがわかり、メビウス芳香族分子の生成は、とても一般的であることがわかってきた。更に、 30π メビウス反芳香族性分子の合成にも世界で初めて成功した。これらのことは環拡張ポルフィリンの巨大かつ柔軟な環状共役系がメビウス芳香族性を実現するために非常に適した電子系であることを示したとともに、芳香族性とトポロジーの概念に関して系統的に研究する舞台が整ったことを意味している。今後もこのように新しい電子系を開拓し続けることによって、これまでになく視点から新たな化学の展開を目指したい。

<参考文献>

1. D. Ajami, O. Oeckler, R. Herges, *Nature* **2003**, 426, 819.
2. H. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3697.
3. R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4820.
4. Z. S. Yoon, et al. *Nat. Chem.* **2009**, 1, 113.
5. Y. Tanaka, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3046.
6. Y. Tanaka, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 681.
7. S. Mori, et al. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4127.
8. S. Mori, et al. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2417.
9. J. K. Park, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1824.
10. J. Sankar et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13568.
11. K. S. Kim et al., *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 4498.
12. S. Saito et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9657.
13. J. M. Lim, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3105.
14. S. Tokujii, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7240.
15. M. Inoue, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6687.
16. T. Higashino, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4950.