

# アニリン誘導体の酸化反応による螺旋型高歪 $\pi$ 電子化合物の合成と物性探求

## Synthesis and Property of Highly Strained $\pi$ -Systems via Oxidation of Aniline Derivatives

名古屋大学 忍久保 洋

近年、曲面  $\pi$  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。 $\pi$  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  $\pi$  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。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  $\pi$  電子化合物を合成できる反応は限られている。本来平面であるべき  $\pi$  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  $\pi$  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。我々は、アミノ基をもつ  $\pi$  電子系を酸化しラジカルを発生させると、歪んだ  $\pi$  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。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  $\pi$  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。

種々検討の結果、四つの嵩高い置換基をもつアミノポルフィリンをキノン誘導体で酸化すると、低収率ながらピラジン架橋ポルフィリン二量体が見いだされた。条件を最適化したところ、トリフルオロ酢酸の添加により収率の飛躍的向上に成功した。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。末端から末端までのねじれ角は  $136^\circ$  であった。また、置換基の嵩高さを変えることによりねじれ角が異なる化合物を合成し、その物性を比較した。その結果、ねじれの大きさによって光吸収波長、非線形光学応答、電気化学的性質、溶解性が変化することを見いだした。

ねじれた  $\pi$  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。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  $144^\circ$  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。得られたピラジン架橋ポルフィリン二量体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  $300^\circ$  であり、これまでの二倍以上ねじれた  $\pi$  電子系をもつ分子の合成を達成した。

今回の研究は、これまでの方法では困難であった極度にねじれた  $\pi$  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、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。