

非ケクレ型メソイオン共役系を有するジアザペンタレンの創製と機能探索

Synthesis and characterization of diazapentalene derivatives with mesoionic electronic structure

京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 助教 清水 大貴

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Kyoto University, Daiki Shimizu

要旨

テトラメチレンメタン (TMM) に代表される非ケクレ型分子は、縮退したフロンティア軌道に基づく特異な磁性、電気化学特性、光物性などに興味を持たれ、精力的な研究が行われてきた。その一方で非ケクレ型であるにも関わらず開殻性を持たない電子構造として、正電荷と負電荷が分子内に非局在化したメソイオン型共役系も考えられる。安定な非ケクレ型メソイオン共役系の創製を目指し、分子設計および合成検討を行った。このような研究の中で合成された完全縮環テトラフェニルチエノピリダジンは 5,6,7 員環が高度に縮環した構造を有しており、空間群 Pc に属する中心対称性の破れた極性結晶を形成することを明らかにした。また、分子の疑平面構造に由来して on-top 型の一次元 π スタッキング構造をしており、量子化学計算により比較的大きなトランスファー積分が見積もられた。また、積層方向に対して垂直方向に双極子モーメントを揃えるようなパッキングをしていることから、圧電特性についても興味を持たれる新奇な分子骨格を発見することができた。

1. はじめに

テトラメチレンメタン (TMM) に代表される非ケクレ型分子は、縮退したフロンティア軌道に基づく特異な磁性、電気化学特性、光物性などに興味を持たれ、精力的な研究が行われてきた。その一方で非ケクレ型であるにも関わらず開殻性を持たない電子構造として、正電荷と負電荷が分子内に非局在化したメソイオン型共役系も考えられる (図 1)。メソイオン化合物は 1935 年に Sydnone が見出されて以来、^[1] 主にヘテロ環合成の中間体として用いられてきた。近年ではメソイオン型の N ヘテロ環状カルベンが配位子や FLP としての特異な反応性を示すことが明らかにされ、再び注目を集めている。^[2] しかし反応性以外の機能化は遅れており、最近でも理論的な予測・体系化の試みが続けられている。^[3] 一方でジラジカル型非ケクレ分子の探索は精力的に進められてきており、ごく最近では SOMO の縮退を崩すことによってイオン性を付与できるこ

とが明らかになってきた。^[4] 本研究では近年活発なジラジカルからではなく、全く逆のメソイオン共役系の化学から非ケクレ分子の機能開拓ができないかという着想を元に分子設計を開始した。安定で拡張性の高いメソイオン共役系化合物群を創製することができれば、構造や物性の調査といった基礎研究のみならず、特異な幾何学構造・電子構造の精密制御に基づく新しい機能性化学へと発展していくはずである。

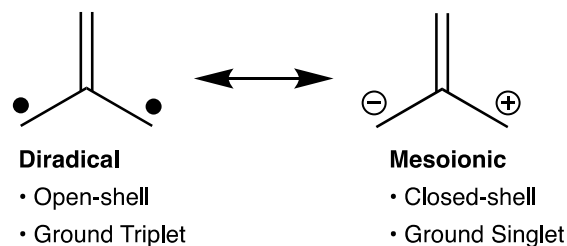


図 1. TMM の 2 つの共鳴構造

本研究では安定なメソイオン共役化合物の候補としてジアザペンタレンおよびジチアペンタレンに着目した。ジチアペンタレンについてはいくつかの置換体の合成が報告されているものの、高い不安定性のためにその物性調査、機能がほとんど進んでいない骨格であった。^[5] そこで本研究ではこれらメソイオン共役系を縮環構造に埋め込むことによる速度論的安定化による安定化と機能探索を目指し以下の研究を行った。

2. 実験方法と結果

まず市販の Pigment Red 254 (**PR254**) を出発原料としたジアザペンタレンの合成検討を行った。すなわち、**PR254** に対して TMSCl や TBSCl によるシリル化や TiF_2O を用いたトリフラート化の検討を行ったが、目的物は全く得られなかった(図2)。これは **PR254** の低い溶解性と生成物の加水分解に対する不安定性が原因であると考えた。

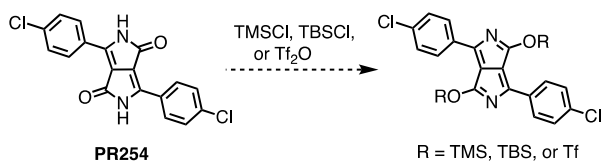


図2. **PR254** を原料とした合成ルート

そこで、鍵中間体としてテトラケトン等価体 **4** を設定し、次のような合成ルートを検討した(図3)。

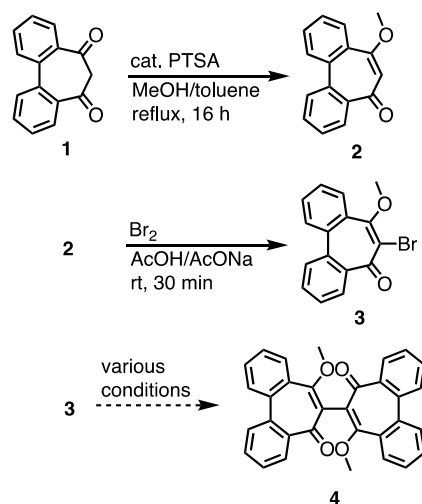


図3. 鍵中間体 **4** の合成

ジケトン **1** の酸化的二量化や系中で生じさせた α -ハロケトンに対する求核反応による **4** の合成では複雑な生成物を与えた。そこでブロモ化体 **3** の Pd および Ni 触媒による種々のカップリング反応を検討したが、**3** の脱臭素化反応が速やかに進行してしまい、目的とする二量体 **4** は得られなかった。そのため、目的化合物をジアザペンタレンと同様の非ケクレ型電子構造を有するジチアペンタレン **11** とし、図4に示す合成ルートを検討した。

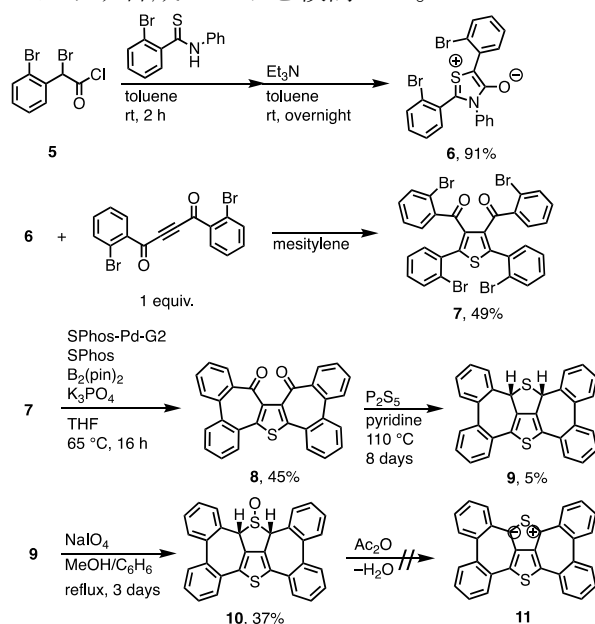


図4. ジチアペンタレン **11** の合成検討

その結果、ジチアペンタレン **11** の前駆体であると考えられるジケトン **8** の合成に成功した。Paal-Knorr 法を参考に P_2S_5 や Lawesson 試薬を用いたチオフェン環の構築を試みたが、**8** と Lawesson 試薬の組み合わせでは反応は進行せず、 P_2S_5 との反応では目的物に水素が付加した化合物 **9** が得られた。この化合物はおそらく、一度 **11** が生成した後に P_2S_5 に不純物として含まれる H_2S によって還元されたのではないかと考えている。そこで文献^[6]を参考とし、この生成物をスルホキシド **10** に誘導したのち、無水酢酸を用いた脱水反応により **11** への誘導を検討した。生成物の不安定性も考慮し、脱気封管した NMR 試料管中、重無水酢酸溶媒を用いた反応の追記を行ったが、目的物の生成は確認できなかった。

ピリダジン-ピリジン変換反応^[7]を利用した 2-アザ-5-チアペンタレンの合成の検討も行った。すなわち、ジケトン **9** に対してヒドラジンを作用させることでピリダジン環を構築し、還元的なピロール環への変換を試みた。ジケトン **9** に対してヒドラジンを作用させたところ、80%の収率でピリダジン **12** が得られた。現在、亜鉛を用いた還元反応による **13** の生成条件を検討中である (図 5)。

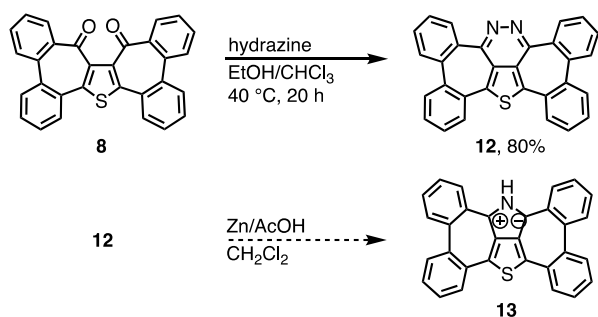


図 5. 2-アザ-5-チアペンタレン **13** の合成

ここで得られた化合物 **12** はメソイオン構造は持たないものの、5,6,7 員環が高度に縮環した構造を有しており、その物性に興味を持たれた。X 線結晶構造解析の結果、化合物 **12** の

単結晶は中心対称性の破れた空間群 Pc に分類され、non-centrosymmetric racemate であった (図 6)。分子構造は擬 C_s 対称のバタフライ型であり、上下のベンゼン環のなす二面角は 37° であり化合物は全体として完全な平面から大きく歪んでいた。このバタフライ構造は真空中、単一分子の構造最適化では最安定構造よりも 7.3 kJ/mol 不安定な準安定状態であることが量子化学計算により示された。このコンフォメーション変化の活性化エネルギーは 31.6 kJ/mol と見積もられ、**12** の構造的な柔軟性が示唆される。パッキングは等間隔に π スタックした一次元カラムを形成しており、最近接原子間距離が 3.23 \AA 、中央のチエノヒドラゾン環の平均平面間距離は 3.40 \AA であった。このような興味深い一次元 π スタッキングは化合物 **12** の擬平面構造に由来すると考えられるが、^[8] その上で中心対称性が破れた原因についてはカルコゲン相互作用や $CH\dots N$ 相互作用等の複合的なはたらきによるものと考えている。

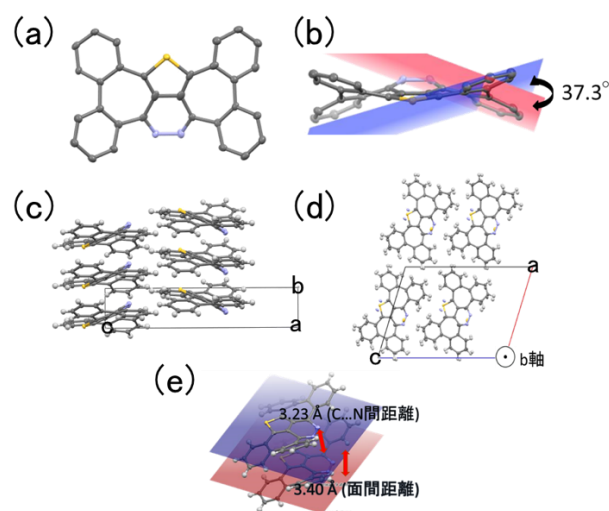


図 6. (a,b) 化合物 **12** の単結晶 X 線結晶構造 および (c,d,e) パッキング構造

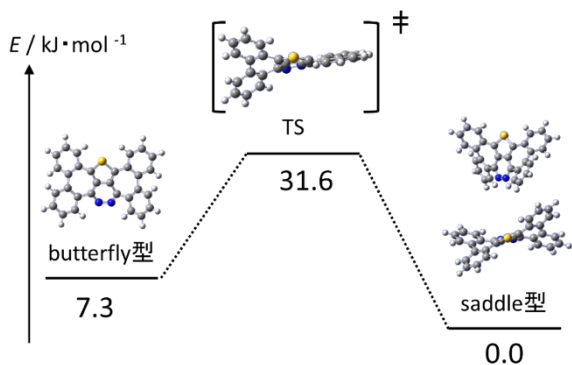


図7. 化合物 **12** の2つのコンフォメーション

DFT 計算 (UB3LYP/6-31G*) により **12** の双極子モーメントを見積もったところ、N-N 結合の中心から硫黄原子の方向 (短軸方向) に 3.6 D の大きな双極子モーメントをもつことがわかった。隣り合ったカラムは硫黄原子を同じ方向に向けるようにパッキングしているため、結晶全体でこの方向に極性を持っている。On-top 型の有効な π スタッキングに由来してこの方向に 114 meV という比較的大きなトランスファー積分も計算により予測されており、現在、圧電特性について調査を行っている。

また **12** はクロロホルム溶液中、496 nm に極大をもつ吸収スペクトルを示し、その吸収端は 560 nm であった (図7)。ジケトン **8** の吸収極大波長が 332 nm であることから、ヒドラゾン架橋によって大きく長波長シフトしていることが分かった。TD-DFT 計算 (TD-B3LYP/6-31G*) により、**12** の最長波長吸収バンドは HOMO \rightarrow LUMO 遷移に帰属された。また、 $f=0.38$ の励起子強度からこの遷移は許容遷移であることが示唆された。**12** は前述したとおり高い柔軟性を示し複数のコンフォメーションを取りうる分子であるが、比較的小さなストークスシフトを伴う発光を示した。クロロホルム中での発光量子収率は 6%、蛍光寿命は 0.87 ns であり、発光速度定数 k_r および無輻射

失活速度定数 k_{nr} はそれぞれ 0.07 ns^{-1} , 1.1 ns^{-1} と求められた。この速い失活速度については現在、分子の高い柔軟性に基づく振動緩和もしくは系間交差によるものではないかと考えており、**12** の励起状態ダイナミクスについては引き続き調査を行っている。

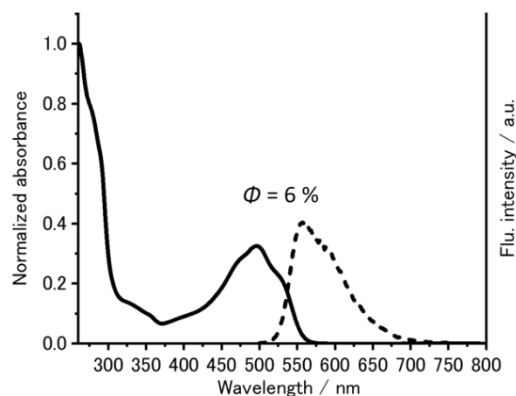


図7. 化合物 **12** のクロロホルム中での吸収および発光スペクトル

3. まとめ

安定なメソイオン共役化合物の創製を目指して種々のジアザペンタレンおよびジチアペンタレン類縁体を設計・合成検討を行った。この研究の中で興味深い構造を有する完全縮環テトラフェニルチエノピリダジンが得られた。この化合物は 5,6,7 員環が高度に縮環した構造を有しており、中心対称性の破れた空間群 Pc に属する極性結晶を形成することが明らかとなった。また、分子の疑平面構造に由来して on-top 型の一次元 π スタッキング構造をしており、量子化学計算により比較的大きなトランスファー積分が見積もられた。また、積層方向に対して垂直方向に双極子モーメントを揃える形式でパッキングをしていることから、圧電特性についても興味を持たれる新奇な分子骨格を発見することができた。

4. 謝辞

本研究は京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻の松田建児教授のグループで久田雅人氏との共同研究により行われたものです。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝いたします。

5. 参考文献

- [1] J. Campbell, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899.
- [2] R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 755; Á. Vivancos, C. Segarra, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9493.
- [3] C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **2013**, 69, 4146; W. P. O. Christopher A. Ramsden, *Tetrahedron* **2015**, 71, 7191.
- [4] S. Arikawa, A. Shimizu, R. Shintani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 6415.
- [5] J. Nakayama, A. Ishii, Y. Kobayashi, M. Hoshino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 14, 959; M. P. Cava, N. M. Pollack, G. A. Dieterle, *J. Chem. Soc.* **1973**, 18, 2558; M. P. Cava, M. A. Sprecker, W. R. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1817.
- [6] M. P. Cava, M. Behforouz, G. E. M. Husbands, M. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 18, 2561.
- [7] K. Baumgärtner, T. Kirschbaum, F. Krutzek, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Ber.* **2017**, 23, 17817.
- [8] A. Wakamiya, H. Nishimura, T. Fukushima, F. Suzuki, A. Saeiki, S. Seki, I. Osaka, T. Sasamori, M. Murata, Y. Murata, H. Kaji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5800.

6. 研究成果発表

- 1) 久田 雅人、清水 大貴、松田 建児、「メソイオン共役系を有する 2,5-ジチアペンタレンの剛直な平面縮環構造への埋め込みによる安