

# レドックス応答性ダブルヘテロヘリセンの簡便合成法の確立と機能発現

## Facile and versatile synthesis and electronic properties of redox-active double helicenes

京都大学大学院工学研究科 分子工学専攻 特定助教 酒巻 大輔

Department of Molecular Engineering, Kyoto University, **Daisuke Sakamaki**

### 要旨

本研究では、我々が新規に開発した NH 基を持つ平面  $\pi$  共役系分子同士を酸化的 C-N カップリングすることによってダブルヘテロヘリセン化する手法の一般化と、本手法による電子・光・磁気特性を有する機能性分子の合成を目指した。具体的には、本手法をフェノチアジンおよびフェノセレンナジンに適用し、硫黄およびセレン原子を含んだ十字型二量体とダブル[4]ヘテロヘリセンを合成し、それらの構造と電子的性質を詳細に検討した。その結果、セレンを含んだダブルヘリセンは硫黄を含むものと比較して、らせんのピッチが大きく、よりねじれた構造をとることが明らかになった。この構造を反映し、セレン体ではらせん反転に有する活性化エネルギーがより高いことを実験的に明らかにした。また、いずれのダブルヘリセンも高い電子ドナー性を有しており、酸化によって空気化でも安定なラジカルカチオンを単離することに成功した。

### 1. はじめに

芳香環をらせん状に縮環した分子群は、らせんを意味するラテン語 *helice* にちなみヘリセン (*helicene*) と呼ばれる。ヘリセンは、右巻き、左巻きの二種類の異性体が存在し、それぞれのらせんの向きに起因する光学特性(旋光性、円偏光二色性・円偏光発光)を示すため、新規光学材料として興味をもたれている。ヘリセンはその構成元素によって二種類に区分され、骨格が  $sp^2$  炭素と水素のみからなるものはカルボヘリセン、ヘテロ元素を含むものはヘテロヘリセンと呼ばれる<sup>1)</sup>。カルボヘリセンのらせん骨格の構築法として、スチルベン骨格を有する前駆体の光環化、Scholl 反応による酸化的縮環、金属触媒による環化反応、分子内 Friedel-Crafts 反応などがある<sup>1)</sup>。ヘテロヘリセンの合成においては、ヘテロ原子の反応性を利用した炭素-ヘテロ原子連結反応によってらせん構造を構築する手法が知られている<sup>2-4)</sup>。しかし、これまでの手法

は合成段階で多数の工程を要すものや、原料へ特別な置換基の導入を必要とするものがほとんどであり、一般的な材料から簡便に合成できるとは言い難い状況にあった。

一方、我々は最近、窒素原子を有するヘテロアセンを二段階の酸化的カップリング反応によって連結することで、分子内に2つのらせんを有するダブルヘテロヘリセンを合成する簡便な手法の開発に成功した<sup>5)</sup>。(図1)本反応は、ジアザペンタセンなどの容易に入手可能なド

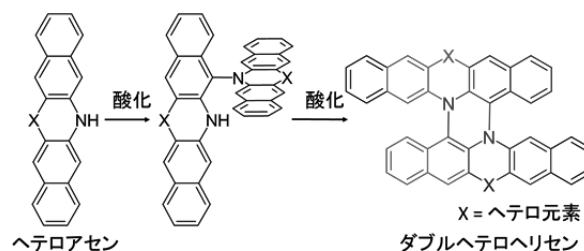


図1 N-ヘテロアセンの二段階酸化によるダブルヘテロヘリセン合成

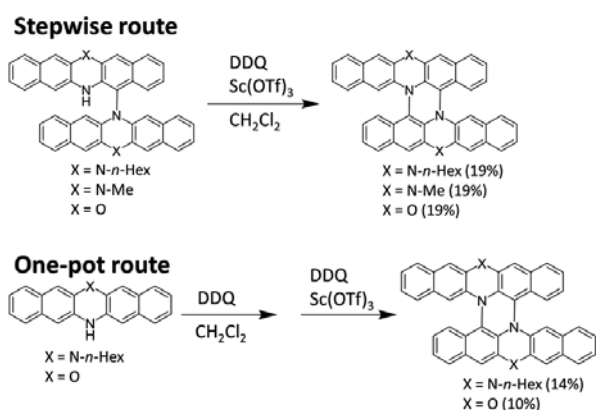


図 2 アザペンタセンを用いたダブルヘテロ[5]ヘリセン合成

ナー性分子からワンポットでダブルヘリセンを構築可能であり、広い基質適用性および簡便性を有し、らせん状  $\pi$  電子ドナーの合成において非常に有望な手法である。具体例として、ペンタセンのヘテロ原子置換体であるジアザペンタセンおよびジベンゾフェノキサジンを用いたダブルヘテロ[5]ヘリセンの合成を図2に示す。窒素置換ペンタセンを DDQ によって酸化すると、位置選択的に分子間 C-N 結合が生成し、十字型二量体が得られる。この十字型二量体をさらに DDQ および Sc(OTf)<sub>3</sub> で酸化することで分子内 C-N 結合生成が進行し、ダブルヘリセンが得られる。本反応は、1)CH 炭素と NH 窒素間のカップリング反応であり、置換基の導入を必要としない、2)二段階で酸化剤を追加することにより対応するアザアセンからワンポットで

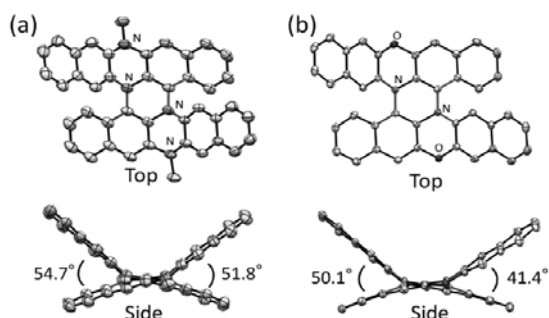


図 3 アザペンタセンダブルヘリセンの結晶構造

ダブルヘリセンが合成可能であることから、高い簡便性を有している。図3にヘテロペンタセンからなるダブルヘリセンの結晶構造を示す。いずれもらせん部分の二面角は 50°程度であり、この値はカルボ[5]ヘリセンのねじれ角(約 30°)より大きく、これらダブルヘテロヘリセンのらせん反転は高い反転障壁をもつことが示唆される。実際、光学分割したダブルヘリセン **2** はトルエン中 100 °C で 13 時間加熱してもらせん反転を起こさず、キラリティーを安定に保持できることが示された。

## 2. 研究内容

我々が開発した手法で合成されるダブルヘテロヘリセンの特筆すべき特徴として、酸化によって安定なラジカルカチオンを発生させることができる点が挙げられる。これは、2つの  $\pi$  電子ドナー分子の直接結合反応でダブルヘリセンを構築するという本反応の特色を反映しており、一般のカルボヘリセンが安定なレドックス応答を示さない点と対照的である。そのため、本研究で扱う分子は、らせん状分子が本質的に有するキラリティーに由来する特異な光学特性と、酸化還元特性に由来する電子および磁気特性を併せ持つ興味深い物質であり、これらを相乗的に利用することで光・磁気・電子の多重機能を有する新たな分子材料の創成に繋がる。

本研究課題では、大きく分けて以下の3つの点について検討をおこなった。

1. 多様なヘテロアセンを基質とする汎用的なダブルヘテロヘリセン合成法の確立
  2. 導入したヘテロ原子の違いによるダブルヘテロヘリセンの構造-物性相関の解明
  3. 合成したダブルヘテロヘリセンおよびそのラジカルカチオンの光・電気・磁気特性の解明
- 以下に結果について詳述する。

### 3. 結果

本合成手法の汎用性を検討するために、アザペンタセン以外の基質を用いたダブルヘリセンの構築を試みた。その第一歩として、代表的な含硫黄電子ドナーであるフェノチアジンを基質として選択した。フェノチアジンは医薬品原料としても用いられる入手容易かつ安価な化合物であり、この分子から短工程でダブルヘリセンが構築できれば材料化学的なインパクトは大きい。さらに、導入するヘテロ原子の違いがダブルヘリセンの構造および電子的性質にもたらす影響を調べるため、フェノチアジンの硫黄原子をセレン原子に置き換わったフェノセレナジンを出発原料にもちいた合成もおこなった。

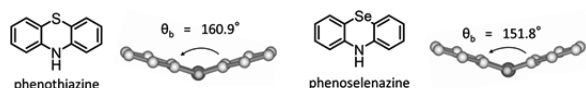


図4 フェノチアジンおよびフェノセレナジンの最適化構造(B3LYP/6-31G(d))

図4に密度汎関数法によるフェノチアジンおよびフェノセレナジンの最適化構造を示す。両者とも中央の環で折れ曲がった構造を有しているが、フェノセレナジンの方がより平面から曲がった構造をとることがわかった。このことから、ダブルヘリセン化した際にフェノセレナジンの方がよりせんピッチが大きくなることを示唆している。

合成は図5に示したスキームに従っておこな

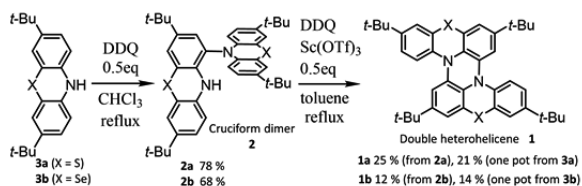


図5 フェノチアジンおよびフェノセレナジンダブルヘリセンの合成

われた。アザペンタセンの場合と同様、フェノチアジン、フェノセレナジンのいずれも DDQ で酸化することにより十字型二量体を与え、さらに DDQ と Sc(OTf)<sub>3</sub> によって酸化することでダブルヘリセンを与えた。

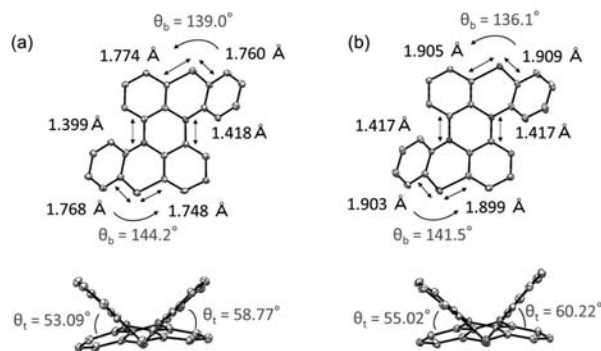


図6 (a)フェノチアジンおよび(b)フェノセレナジンダブルヘリセンの結晶構造

合成した二種類のダブルヘリセンの結晶構造を図6に示す。いずれも結晶中ではらせんの巻き方が(右,右)と(左,左)の異性体が 1:1 のラセミ体として存在していた。らせんのピッチ角はフェノセレナジン体の方がフェノチアジン体よりわずかに増大していた。これは先述した m のマー状態での折れ曲がり角の違いを反映した結果であると考えられる。

いずれのダブルヘリセンも、ツインドナー構造を反映し、安定な二電子酸化が可能である。

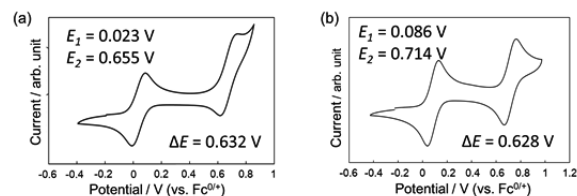


図7 (a)フェノチアジンおよび(b)フェノセレナジンダブルヘリセンのサイクリックボルタモグラム(塩化メチレン中、支持塩 100 mM *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>)

電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー)の結果を図7に示す。いずれも2波の1電子酸化過程が観測された。第一酸化電位を比較するとフェノチアジン体の方が63 mV低く、わずかにドナー性が高いことが示された。またいずれも第一酸化電位と第二酸化電位の差( $\Delta E$ )はおよそ630 mVと大きな値であった。本系のようなツインドナー分子では $\Delta E$ は2つのレドックス中心間の電子的相互作用の度合いに相当する。そのため、この結果は準平面構造に固定された2つのドナーユニットが有効に共役していることを示唆している。

両ダブルヘリセンを化学酸化によって発生させたラジカルカチオンは空気中でも安定であり、結晶化によってX線解析が可能な良質な単結晶が得られた。X線単結晶解析から、ラジカルカチオンは中性状態と比較してらせんのねじれ角が減少していることが明らかになった。(図8)すなわち、レドックスによってらせんのピッチを可逆的に制御可能であることを示している。

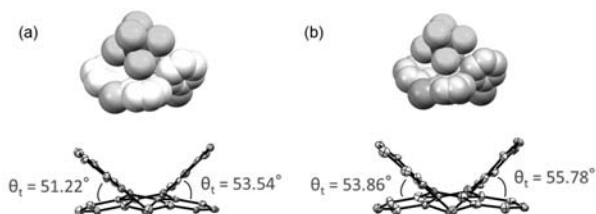


図8 (a)**1a**SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>、(b)**1b**SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>の結晶構造

ラジカルカチオンの塩化メチレン溶液のESRスペクトルは等価な2つの窒素核由来の超微細分裂による5本線を示しており、これはラジカルスピンのダブルヘリセン骨格状に完全に非局在化していることを示している(図9)。

両ダブルヘリセンのらせん反転障壁をDFT計算から算出した(図10)。その結果、セレン体では硫黄体よりも反転に要する活性化エネルギーが上昇することが予測された。これはセレ

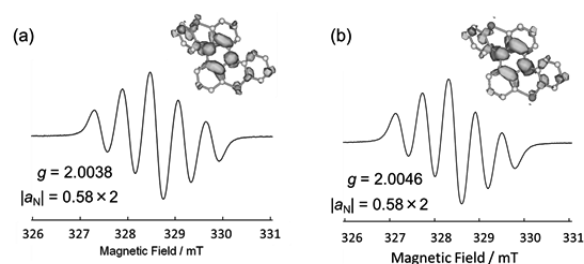


図9 (a)**1a**SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>、(b)**1b**SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>のESRスペクトル(室温、塩化メチレン溶液)

ン体のらせんピッチ角が大きいという構造を反映していると考えられる。

いずれのダブルヘリセンもキラルカラムを用いることで光学分割に成功し、反転活性化エネルギーを実験的に求めた。その結果、反転障壁は硫黄体で112.8 kJ mol<sup>-1</sup>、セレン体で145.7 kJ mol<sup>-1</sup>と算出され、理論計算の結果とよく一致した。分割した異性体は図11に示すような円二色性吸収を示し、らせん構造を反映した光学特

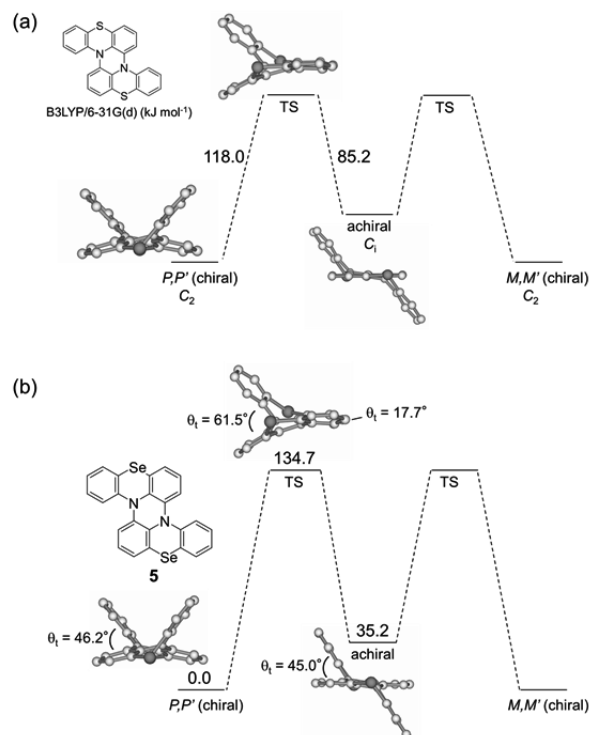


図10 DFT計算によるダブルヘリセンのらせん反転エネルギー(B3LYP/6-31G(d))



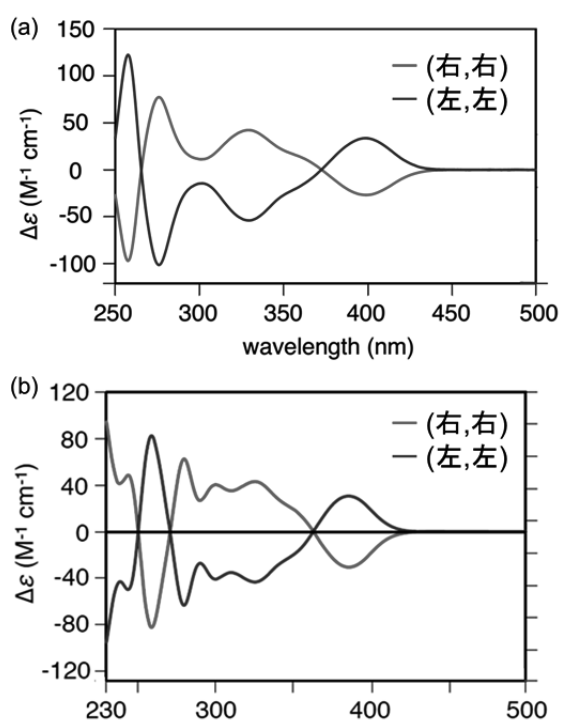


図 11 (a)1a、(b)1b の円二色性吸収スペクトル

性を有することが確認された。

以上のように、本手法で合成されるダブルヘテロヘリセンは、らせん構造に由来する光学特性に加え、ヘテロアセン由来の半導体特性、および酸化時に発生するラジカルカチオンの磁気特性を利用可能であり、複合的な機能をもった興味深い分子群であるといえる。現在、これらのらせん構造に由来した特異な超分子相互作用による集積体形成を志向した研究を推進中である。

## 謝辞

本研究は京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・関修平教授の研究室において関教授と共同しておこなわれた。また、合成したダブルヘリセンの光学分割、ラセミ化活性化エネルギー測定は名古屋大学大学院工学研究科・八島栄次教授、田浦大輔助教、下村昂平博士、熊野大

輔氏との共同研究である。理論計算は自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターのスーパーコンピュータシステムを利用しておこなわれた。最後になりましたが、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。

## 参考文献

- 1) Gingras, M. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 968 (2013).
- 2) Lamanna, G., Faggi, C., Gasparrini, F., Ciogli, A., Villani, C., Stephens, P. J., Devlin, F. J., Menichetti, S. *Chem. Eur. J.* **14**, 5747 (2008).
- 3) Hashimoto, S., Nakatsuka, S., Nakamura, M., Hatakeyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 14074 (2014).
- 4) Goto, K., Yamaguchi, R., Hiroto, S., Ueno, H., Kawai, T., Shinokubo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 10333 (2012).
- 5) Sakamaki, D., Kumano, D., Yashima, E., Seki, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 5404 (2015).
- 6) Sakamaki, D., Kumano, D., Yashima, E., Seki, S. *Chem. Commun.* **51**, 17237 (2015).

## 研究成果発表

- 1) 16 族元素を含むダブル[4]ヘテロヘリセンの短工程合成と電子的性質の解明、井上由輝、酒巻大輔、関修平、第 5 回 JACI/GSC シンポジウム
- 2) 硫黄およびセレン原子を含むダブル[4]ヘテロヘリセンの合成とその構造および電子的性質の解明、井上由輝、酒巻大輔、熊野大輔、八島栄次、関修平、第 27 回基礎有機化学討論会