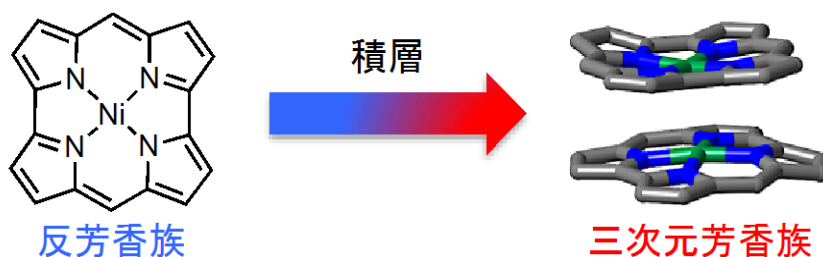


積層型反芳香族化合物の合成 — 三次元芳香族性の発現を初めて実証 —

名古屋大学大学院工学研究科(研究科長：新美 智秀)の野澤 遼 (のざわりょう) (博士後期課程学生)、辛 知映 (しん ちよん) 特任准教授、忍久保 洋 (しのくぼ ひろし) 教授の研究グループは、反芳香族化合物を積み重ねて三次元的な芳香族性を作り出すことに初めて成功しました。

芳香族化合物は物質として安定しており、プラスチックや医薬品、液晶などの身の回りの様々な有用な物質として利用されていますが、反芳香族化合物はとても不安定であり、これまでその研究は進んでいませんでした。理論計算上からは、反芳香族化合物を積み重ねると三次元的な芳香族性が現れることは予言されていましたが、そのような化合物を合成することが困難で、三次元芳香族性を実験的に証明した例はこれまでありませんでした。今回の研究では、反芳香族化合物であるノルコロールを基本単位として用いることにより、ノルコロールが2つあるいは3つ積層した反芳香族化合物を合成することに成功しました。

また、今回の発見は、化学の古典的原理である芳香族性という概念に新風を吹き込むものであり、2つの反芳香族化合物を接近させることができるため、有機半導体の性能向上につながるものと期待されます。このため、本研究は有機化学分野だけでなく、広く材料分野への波及効果があると期待されます。



本研究成果は、2016年11月30日10時 (英国時間) に『ネイチャー コミュニケーションズ』誌に掲載されます。この研究は、科学研究費補助金 (新学術領域研究) 「 π 造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」(平成26~30年度)の支援のもとでおこなわれたものです。

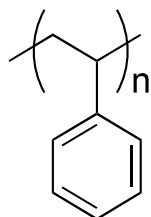
【ポイント】

オレフィンメタセシス反応を用いて、2つの反芳香族化合物を連結することにより、積層した反芳香族化合物を合成し、三次元芳香族性が発現していることを明らかにしました。

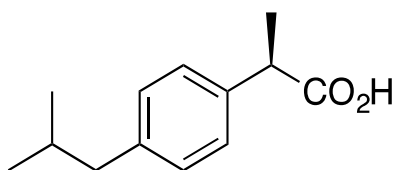
【背景】

ベンゼンやナフタレンに代表される芳香族化合物は安定しており、プラスチックや医薬品、液晶、有機ELなどの私達の身の回りの様々な有用な物質として広く社会で利用されています。一方、反芳香族化合物は、芳香族化合物とは異なる独自の物性をもつため、新たな機能性の開発が期待されています。しかし、反芳香族化合物は一般に不安定であり合成が困難であるため、これまでその研究は進んでいませんでした。

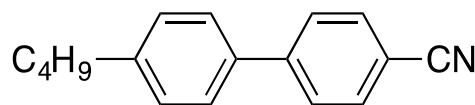
芳香族化合物の例



プラスチック



医薬品

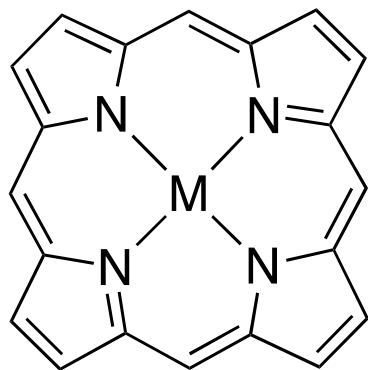


液晶

【研究の内容】

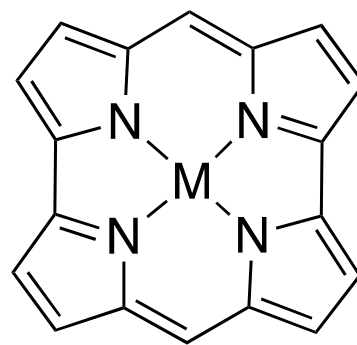
今回の研究では、ポルフィリンの一種であるノルコロールという反芳香族化合物を用いることにより、積層した反芳香族化合物の合成に成功しました。反芳香族化合物は不安定な有機分子であり、安定な芳香族化合物に比べて研究が進んでいませんでした。最近忍久保教授らは、遷移金属を用いたカップリング反応を利用することにより、効率よく反芳香族化合物であるノルコロールを合成する方法を開発することに成功しました。その後も、ノルコロールの独自の物性や反応性を解明する研究を行っています。

ポルフィリン



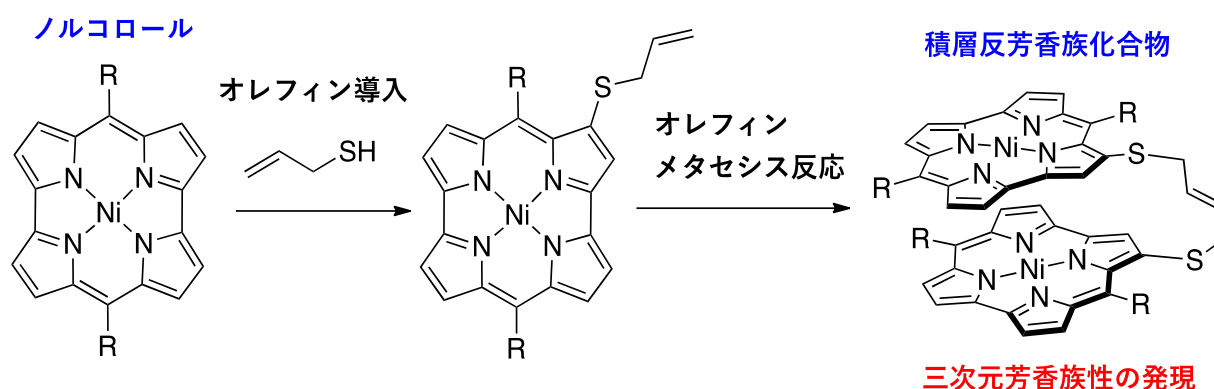
芳香族

ノルコロール



反芳香族

今回、忍久保教授の研究グループは、反芳香族化合物が積層した状態を実現するため、2つのノルコロールを連結することにしました。2つのノルコロールをあらかじめ接近させておけば、積み重なった状態になりやすいのではと考えたからです。そこで、ノルコロールにオレフィンを導入し、オレフィンメタセシス反応により連結しました。得られた2つのノルコロールを連結した化合物は、反芳香族化合物が3オングストローム程度の非常に接近した距離で積層した構造をもつことを見いだしました。さらに、合成した化合物の物性測定の結果、三次元芳香族性が発現していることを解明しました。本来不安定な反芳香族化合物が積層状態では安定になることも明らかにしました。また、積層状態と非積層状態を変化させることにより二光子吸収と呼ばれる非線形光学特性を制御できることも見いだしました。



【成果の意義】

これまで古くから研究されてきた芳香族性のほとんどは平面構造をもつ分子において発現する二次元的なものです。これを拡張して三次元的な芳香族性を実現しようと多くの研究者が研究を行っています。今回の発見は三次元的な芳香族性を達成する一つの方法を提示するものであり、化学の基本原則である芳香族性という概念に新風を吹き込むという点で意義のあるものです。

今後は、三次元芳香族化合物に特有の電子的および光学的性質を利用して有機デバイスなどの機能性材料の創成が期待されます。このため、本研究は有機化学分野だけでなく、有機機能性材料を設計する上で新たな合成指針になると考えられ、広く材料分野への波及効果があると期待されます。

【用語説明】

・芳香族化合物：

多くの二重結合がつながった環状構造をもつ有機化合物。光を吸収したり発光したり電気を流したりする性質をもつ。有機トランジスタ、有機太陽電池、有機ELにおいて本質的に重要な有機材料。また、その芳香族性に由来して、高い安定性を有する。

・反芳香族化合物：

芳香族化合物と同様、多くの二重結合がつながった環状構造をもつ有機化合物であるが、芳香族化合物とは二重結合の数が異なる。その性質は芳香族化合物とは大きく異なり、一般的に不安定であることが知られている。

・ポルフィリン：

血液中のヘムや葉緑素中のクロロフィルの基本骨格となる平面構造をもつ化合物。

・カップリング反応：

金属触媒を用いて炭素原子と炭素原子を結合させる反応。

・オレフィンメタセシス反応：

金属触媒を用いて二種のオレフィンの結合の組み換えを起こさせる反応。2つのオレフィンを連結することができる。2005年ノーベル化学賞の対象となった。

・非線形光学特性：

物質の光に対する応答が光の強度に比例しない現象であり、強い光との相互作用によって起こる。その中でも、二光子吸収とは物質が2つの光子を同時に吸収する現象であり、三次元光メモリ、三次元光造形、高分解能顕微鏡、バイオイメージングなどに応用される。

【掲載雑誌名、論文名、著者】

掲載雑誌：Nature Communications

論文名：Stacked antiaromatic porphyrins（積層した反芳香族ポルフィリン）

著者：R. Nozawa, H. Tanaka, W.-Y. Cha, Y. Hong, I. Hisaki, S. Shimizu, J.-Y. Shin, T. Kowalczyk, S. Irle, D. Kim and H. Shinokubo

DOI：10.1038/NCOMMS13620