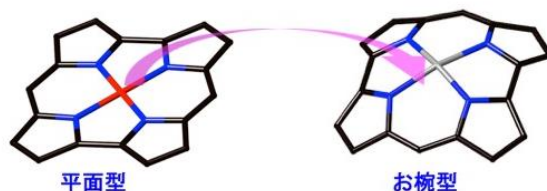


## お椀型の曲面構造をもつ反芳香族化合物の合成 — 金属を用いたπ電子系の造形 —

名古屋大学大学院工学研究科(研究科長：新美 智秀)の忍久保 洋(しのくぼ ひろし)教授らの研究グループは、お椀のような形の美しい曲面構造をもつ反芳香族化合物を作り出すことに初めて成功しました。

芳香族化合物は安定な物質であり、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物質として利用されています。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。芳香族化合物や反芳香族化合物のほとんどは平面構造をもっていますが、お椀型構造をもつ芳香族化合物が、現在ホットな研究対象になっています。しかし、反芳香族化合物は、お椀型構造にすると反芳香族化合物としての性質が大幅に低下してしまうと考えられており、お椀型の反芳香族化合物は、これまで合成されていませんでした。今回の研究では、忍久保教授らが開発した反芳香族化合物であるノルコロールを用い、その内側に金属であるパラジウムを導入して曲面構造を誘起することにより、お椀型の反芳香族化合物を合成することに初めて成功しました。さらに、お椀型構造でありながら強い反芳香族性を維持することを見つけました。

今回の発見は、未知な点が多い反芳香族化合物の性質を解明していく上で基礎的に重要な知見であるだけでなく、お椀型構造の反芳香族化合物を規則正しく積み重ねることにより、高性能な有機半導体の開発につながるなど、応用面でも期待されます。



この研究成果は、2017年7月28日にドイツで発行された『Angewandte Chemie International Edition』誌電子版に掲載されました。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】

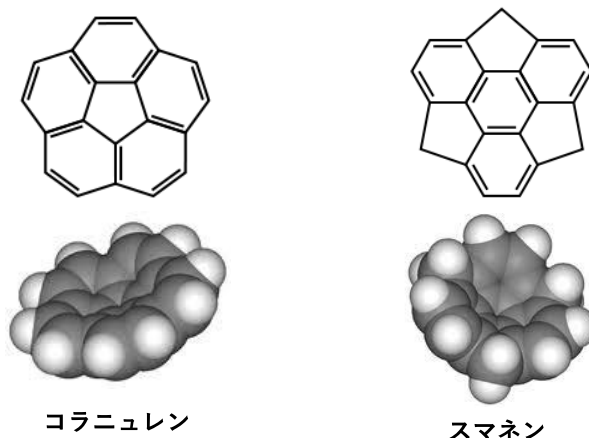
反芳香族性をもつノルコロールに対して、金属であるパラジウムを導入することにより、本来、平面であった分子に曲面構造を誘起させ、お椀型の美しい構造をもつ反芳香族化合物を合成することに成功しました。

## 【背景】

ベンゼンに代表される芳香族化合物は安定な物質であり、プラスチックや医薬品、液晶、有機ELなど私達の身の回りで広く利用されています。これに対して、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。

一方、お椀型構造をもつ芳香族化合物は、平面構造の分子とは異なり、方向性のある積層構造を実現できるため、電子材料としての性能が向上すると期待されています。お椀型構造をもつ芳香族化合物としては、 $C_{60}$ の部分構造をもつコラニユレンやスマネンが知られていましたが、お椀型構造をもつ反芳香族化合物は、これまで実現されていませんでした。

### お椀型芳香族化合物の例

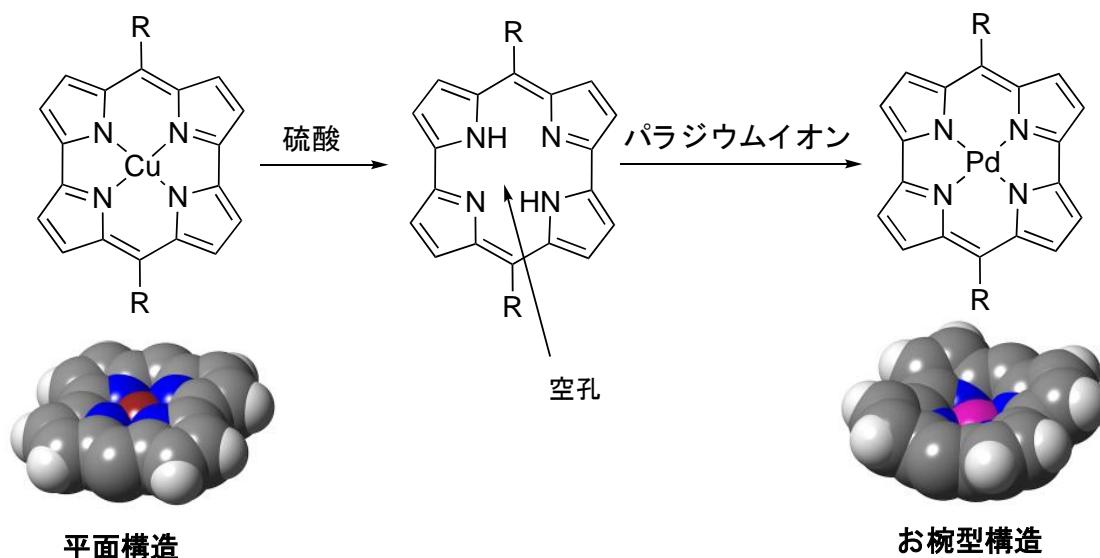


## 【研究の内容】

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、反芳香族化合物であるノルコロールという化合物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。今回の研究では、ノルコロールが内側にもつ小さな穴に大きな金属であるパラジウムを導入することによって、もともともっていた平面構造を曲面構造へと変形させ、お椀型構造をもつ分子を合成することに成功しました。さらに、お椀型構造に変形した後も、ノルコロールは強い反芳香族性を保っていることがわかりました。

今回、忍久保教授の研究グループは、まず、ノルコロールの中心にあった銅を酸により取り除き、空孔を形成させました。生成したノルコロール内部の空孔が小さいサイズをもつことに着目し、ここに大きなサイズの金属を導入すれば、本来の平面構造が変形し、曲面構造を誘起できるのではないかと考えました。実際、大きなイオン半径をもつパラジウムを導入したところ、お椀型構造をもつノルコロールが生成することを見いだしました。これまで、

反芳香族化合物を平面構造から変形させると、その反芳香族性は大きく低下すると考えられてきました。しかし、今回合成したお椀型ノルコロールでは、その反芳香族性は非常に強いことが核磁気共鳴スペクトルの測定や理論計算による結果から明らかになりました。また、お椀型構造の表面と裏面で異なる物性をもつこともわかりました。



### 【成果の意義】

今回の発見は、依然として未知な点が多い反芳香族化合物の性質を解明していく上で、基本的に重要な知見です。また、忍久保教授らは、これまでの研究で反芳香族化合物が積層しやすい性質をもつことを既に見いだしています。今回の分子では置換基の制約のため、積層構造は見られませんでした。今後の改良により、お椀型構造の反芳香族化合物を規則正しく積み重ねることができれば、高い電荷輸送特性の実現が予想されるなど、応用面でも期待されます。

### 【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。しかし、反芳香族化合物は、優れた酸化還元特性や電荷輸送特性をもつことが最近の研究から明らかにされ、注目を集めつつある。

#### ・ノルコロール：

芳香族性をもつポルフィリンから 2 つの炭素を取り除いた形をした反芳香族性化合物である。一般に反芳香族性分子は非常に不安定であるが、ノルコロールは空気中で安定に取り扱い可能でありながら、強い反芳香族性をもつ化合物である。なお、ポルフィリンとは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っている化合物である。

**【掲載雑誌名、論文名、著者】**

掲載雑誌：Angewandte Chemie International Edition

論文名：Shaping Antiaromatic  $\pi$ -System by Metallation: Synthesis of a Bowl-Shaped Antiaromatic Pd-Norcorrole (反芳香族  $\pi$ 系を金属化により造形する：お椀型の反芳香族性ノルコロールパラジウム錯体の合成)

著者：T. Yonezawa, S. A. Shafie, S. Hiroto, H. Shinokubo

URL: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201706134>