

## 新形式の芳香族化合物の合成に成功！

### ～ 芳香族性の概念の拡張 ～

名古屋大学大学院工学研究科の野澤 遼 博士後期課程学生、忍久保 洋 教授らの研究グループは、芳香族性を示す反芳香族シクロファン<sup>注1)</sup>の合成に初めて成功しました。

芳香族化合物<sup>注2)</sup>は安定な分子であり、プラスチックや医薬品・液晶など身の回りで役立つ物質に利用されています。一方、反芳香族化合物<sup>注3)</sup>は一般に不安定で分解しやすい分子であり、その活用は進んでいません。反芳香族化合物を2つ対面させた構造をもつ分子(反芳香族シクロファン)は、芳香族性を示す安定な物質となることが理論的に予言されていました。しかし、そのような分子を実験的に合成するのは困難で、これまで多くの研究者の挑戦にも関わらず達成されていませんでした。

今回、反芳香族化合物であるノルコロールを2つつないで環状にすることにより、反芳香族シクロファンを合成しました。さらに、この物質が芳香族性を示すことを様々な測定から明らかにしました。また、反芳香族化合物は芳香族化合物よりも互いに接近しやすいことも見出しました。

これまで、1つの分子の中の二次元的な電子の広がり(π電子)が芳香族性の起源であると考えられてきました。本研究は、2つの分子の間の三次元的な電子の広がりによって新形式の芳香族性を実現したものであり、化学の基本原則である芳香族性という概念を大きく拡張するものです。

この研究成果は、令和元年8月8日付け英国科学雑誌『ネイチャーコミュニケーションズ』オンライン版に掲載されました。

なお、この研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業(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。

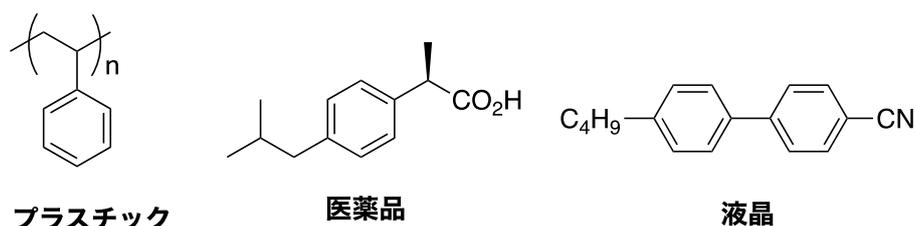
## 【ポイント】

- ・2つの反芳香族化合物を対面させた状態で連結し、反芳香族シクロファンを合成した。
- ・反芳香族シクロファンが芳香族化合物であることを詳細な測定により明らかにした。

## 【研究背景と内容】

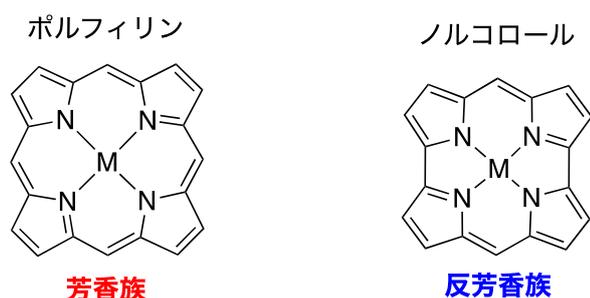
ベンゼンやナフタレンに代表される芳香族化合物は安定な物質であり、プラスチックや医薬品、液晶、有機ELなどの私達の身の回りの様々な有用な物質として広く社会で利用されています（図1）。一方、反芳香族化合物は不安定で分解しやすいため、これまでその研究は進んでおらず、その性質にも未解明な点が多く残されています。

図1 身の回りの芳香族化合物の例



今回、研究グループは、ポルフィリン<sup>注4)</sup>の一種であるノルコロールという反芳香族化合物（図2）を用いることにより、反芳香族シクロファンの合成に成功しました。反芳香族化合物を2つ対面させた構造をもつ反芳香族シクロファンは、芳香族性を示す安定な物質となることが理論的に予言されていました。しかし、そのような分子を実験的に合成するのは困難で、これまで多くの研究者の挑戦にも関わらず達成されていませんでした。

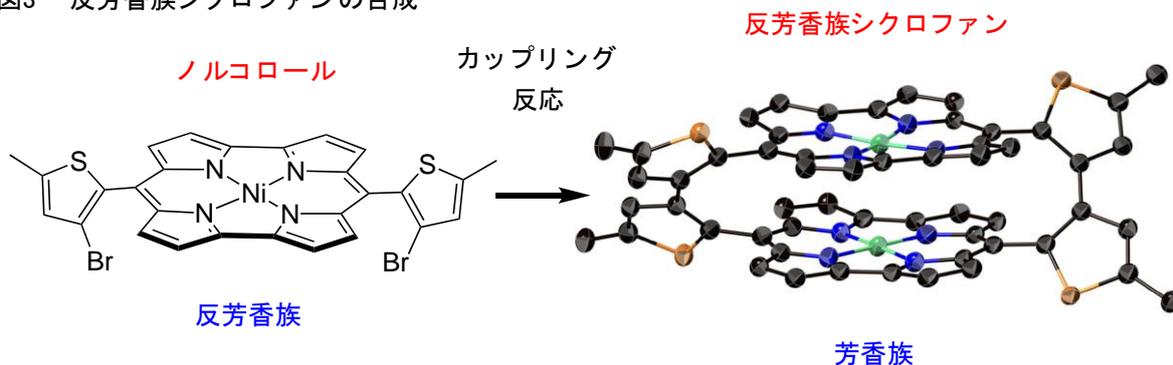
図2 ポルフィリンとノルコロール



研究グループでは、反芳香族化合物であるノルコロールを合成する独自の方法を開発していました。そこで、未踏分子である反芳香族シクロファンを合成するため、ノルコロールを用いることにしました。臭素原子をノルコロールの2箇所に導入し、カップリング反応<sup>注5)</sup>を用いて2つのノルコロールを連結したところ、反芳香族シクロファンを合成することができました（図3）。得られた化合物は、2つのノルコロールが3オンゲストローム<sup>注6)</sup>という非常に接近した距離で対面した構造をもつことが分かりまし

た。さらに、合成した化合物の性質を詳細に調べた結果、この化合物が芳香族化合物であることを解明しました。

図3 反芳香族シクロファンの合成



### 【成果の意義】

これまで、分子における二次元的な電子の広がりが芳香族性の起源であると考えられてきました。これを拡張し、三次元的な電子の広がりによって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。

今回の成果は、2つの反芳香族化合物を重ねることにより、重なった2つの分子の間に三次元的に電子が広がることで、新形式の芳香族化合物が実現できることを示すものです。また、反芳香族化合物は芳香族化合物よりも互いに接近しやすいという知見は、材料化学的に重要であり、有機半導体などへの応用が期待されます。

### 【用語説明】

注1) シクロファン：2つの芳香族化合物あるいは2つの反芳香族化合物が対面して重なった構造をもつ環状化合物。

注2) 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。

注3) 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、一般的に不安定で分解しやすいことが知られている。

注4) 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芳香族化合物。

注5) 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びつける反応。

注6) オングストローム：長さの単位。1オングストローム=1億分の1cm

【論文情報】

雑誌名 : Nature Communications

論文タイトル : Three-dimensional aromaticity in an antiaromatic cyclophane.

(反芳香族シクロファンにおける三次元芳香族性)

著者 : R. Nozawa (名大院生), J. Kim, J. Oh, A. Lamping, Y. Wang, S. Shimizu, I. Hisaki, T. Kowalczyk, H. Fliegl, D. Kim and H. Shinokubo (名大教授)

DOI : [10.1038/s41467-019-11467-4](https://doi.org/10.1038/s41467-019-11467-4)