

# 主論文の要約

論文題目    **Integration of Antiaromatic Norcorroles**  
(反芳香族分子ノルコロールの集積化)

氏名        鵜飼 修作

## 論文内容の要約

### Chapter 1. Introduction

$\pi$  共役分子の高密度な集積化は効率的な電荷輸送を可能とするため、LED・トランジスタ・太陽電池などの有機電子デバイスの性能制御において重要である。 $\pi$  共役分子の中でも、平面環状構造に  $4n+2$  個の  $\pi$  電子を持つ分子は芳香族性を示し、安定な電子構造をとるため、周辺置換基による立体的安定化が不要である。したがって、余分な置換基を持たない芳香族分子は  $\pi$  平面どうしの密な集積化に適している。

一方、平面環状構造に  $4n$  個の  $\pi$  電子を持つ分子は反芳香族性を示し、狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ。そのため、近赤外吸収や多電子貯蔵能といった芳香族分子にはない魅力的な機能を示す。しかし、一般に反芳香族分子は不安定なため合成が困難である。例えば、シクロブタジエンは 77 K の極低温条件下でも、二量化反応が速やかに進行する。このため、*t*-Bu 基や TMS 基などの嵩高い周辺置換基による速度論的安定化を利用して、いくつかの反芳香族分子がこれまで単離されてきた。しかし、嵩高い周辺置換基は分子の接近を阻害するため、反芳香族分子の  $\pi$  平面の集積化は芳香族分子に比べて立ち遅れている。

ノルコロールはポルフィリンのメゾ炭素を 2 個取り除いた構造を持ち、16 個の  $\pi$  電子を平面環状に持つ反芳香族分子である。2008 年に Bröring らによりノルコロール鉄錯体の単離が試みられたが、メゾ位での二量化反応により単離に成功していない。一方で、2012 年に著者の所属する研究室によって、メゾ位に嵩高いメシチル基を導入することでノルコロールニッケル錯体の単離に成功している。メシチル基を有するノルコロールニッケル錯体は明瞭な反芳香族性を示すとともに、大気下でも取り扱い可能なほど安定である。その後、対面型ノルコロール二量体が合成され、ノルコロールニッケル錯体どうしが接近して積層することで分子間に有効な軌道間相互作用が生じることも報告されている。

上記のように、反芳香族分子の研究のほとんどが単体の電子構造・機能の解明に止まっている。そこで、著者は安定な反芳香族分子であるノルコロールニッケル錯体を用いて、集積化手法の確立と集合体の機能の解明が達成できれば、反芳香族分子を基盤とした材料展開が加速すると考えた (Figure 1)。

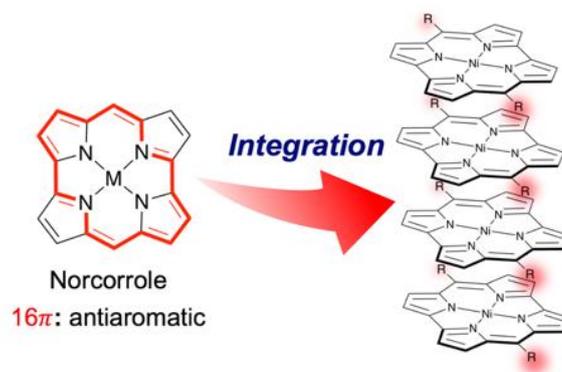


Figure 1. Integration of antiaromatic Ni(II) norcorroles.

## Chapter 2. Synthesis and electron-transport property of stable antiaromatic Ni(II) norcorrole with the smallest *meso*-substituent

第二章ではノルコロールニッケル錯体の集積化に向けて、周辺置換基の最小化を提案した。第一章で述べたノルコロールニッケル錯体の安定性に関する知見から、メゾ位置置換基のかさ高さが重要な役割を持つことが示唆される。しかし、立体的安定化をどこまで減らすことができるかわかっていない。本章ではノルコロールを安定化できる最小の置換基の探索および、集積構造に及ぼす変化を調査した。

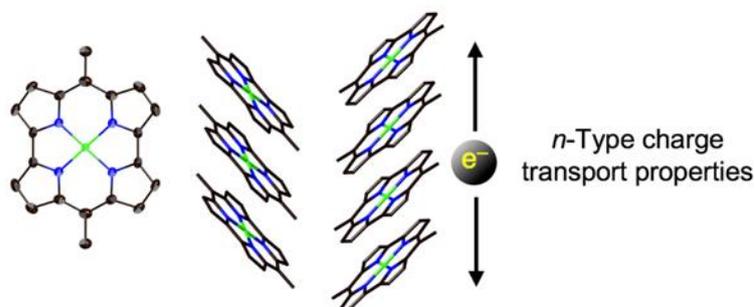
検討の結果、メゾ位にメチル基を有するノルコロールニッケル錯体 **2-1** の合成に成功した (Scheme 1)。また、**2-1** はシリカゲルによる精製が可能であり、大気下でも安定に取り扱い可能であった。



Scheme 1. Synthesis of Ni(II) *meso*-dimethylnorcorrole **2-1**.

さらに、単結晶 X 線構造解析から **2-1** が近接して一次元状に  $\pi$  積層していることを明らかにした (Figure 2)。そこで、電荷輸送能力をマイクロ波伝導度測定 (TRMC) 法により調査した結果、**2-1** がメシチル基、イソプロピル基および、フェニル基が置換されたノルコロー

ル誘導体と比べて明らかに高い電荷輸送能力を示した。また、酸素雰囲気下で電荷輸送能力が大幅に低下することから、キャリアーが主に電子であることが明らかになった。



**Figure 2.** X-ray structure of Ni(II) *meso*-dimethylnorcorrole **2-1**.

以上、第二章ではノルコロールニッケル錯体がメチル基のみで安定化できることに加え、ノルコロールニッケル錯体の  $\pi$  平面の集積化が電荷輸送能力の発現に欠かせないことを示した。これらの結果はノルコロールニッケル錯体の高密度な集積化において置換基の最小化が有効であることを示した成果である。

### Chapter 3. A supramolecular polymer constituted of antiaromatic Ni(II) norcorroles

超分子ポリマーは水素結合・配位結合・ $\pi$ - $\pi$ 積層などの動的な非共有結合から形成される周期的巨大構造体である。超分子ポリマーは共有結合性ポリマーと異なり、重合・解重合を可逆的に制御できることから、自己修復材料などの画期的な機能材料の開発を可能とする。なかでも、 $\pi$ 共役分子をモノマーとして有する超分子ポリマーは、単一分子では実現できない魅力的な電荷輸送・磁性・蓄電機能を示す。したがって、有機電子材料の分野で注目を集めている。これまで、安定で取り扱い容易な芳香族分子をモノマーに用いた超分子ポリマーが数多く報告されてきた。一方、反芳香族分子をモノマーとして用いた超分子ポリマーは、速度論的安定化のための周辺置換基が超分子形成に適していないと考えられるため実現されていない。しかし、反芳香族分子の魅力的な性質を考えると、反芳香族分子を用いた超分子ポリマーにおいて、その集合体構造が制御できれば、高機能な有機電子デバイスの実現につながると期待できる。

本章では、アミド基を周辺に有するノルコロールニッケル錯体 **3-1** を合成し、これが分子間水素結合によって一次元積層体を形成することを分光測定および電子顕微鏡による観察から明らかにした。また、得られた集合体が加熱により可逆的にモノマーへ戻ることを明らかにし、ノルコロールニッケル錯体が高い安定性を保ちながら溶液中で会合できることを見いだした。得られた集合体の電荷輸送能力を TRMC 測定により調査したところ、溶液中において  $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の値を示した。さらに、加熱に伴い TRMC シグナルの減衰が観測されたことから積層体中でノルコロールニッケル錯体の  $\pi$  平面どうしが電荷の輸送を可能にするほど接近していることが明らかとなった。電荷輸送能力について、一般的

芳香族分子との比較を行うため、同一のアミド基を有するポルフィリンの一次元積層体との比較を行なったところノルコロールニッケル錯体がポルフィリンの集合体と比較して 3 倍以上高い電荷輸送能力を示すことを解明した。

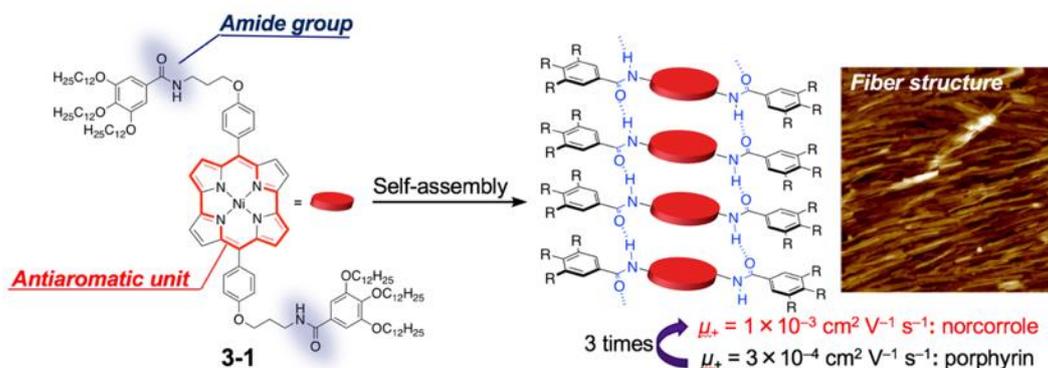


Figure 2. Structure of 3-1 and supramolecular polymer.

以上、第三章ではノルコロールニッケル錯体を超分子ポリマー化することで $\pi$ 平面の集積化に成功した。本研究は反芳香族分子を超分子ポリマーのモノマーとして利用した最初の例として重要である。

#### Chapter 4. Charge transfer complex of antiaromatic Ni(II) norcorroles

第一章で述べたように、ノルコロールニッケル錯体は狭い HOMO-LUMO ギャップを持つ酸化・還元が容易な分子である。そこで、適切なドナーおよびアクセプターと組み合わせれば、電荷移動錯体形成によって集積化できると考えた。電気化学測定から、ノルコロールニッケル錯体が高い電子供与能を示す一方で、電子受容性が低いことからドナーとしての利用が適切であると判断した。ノルコロールニッケル錯体と種々のアクセプターを共結晶化した結果、TCNE およびフルオランニル、クロラニル、ブロラニルの計 4 種類の共結晶が得られた。ベンゾキノン類との共結晶では、いずれの場合でもノルコロールとアクセプターが交互に積層する構造が得られた(Figure 4a)。一方で TCNE との共結晶ではブリックワーク型の積層構造が得られ、ノルコロールの $\pi$ 平面どうしに部分的な重なりが形成されていた (Figure 4b)。

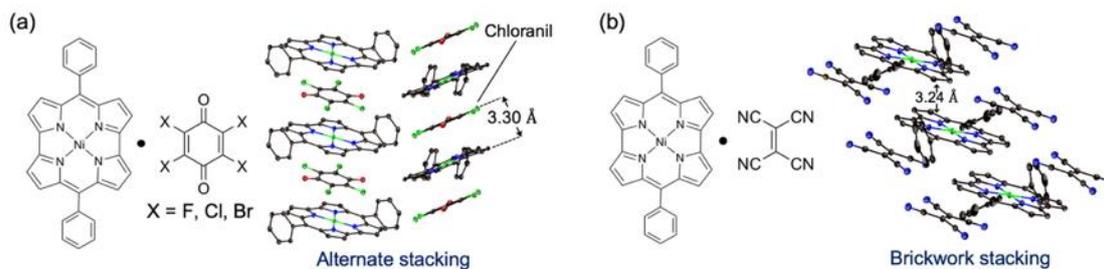
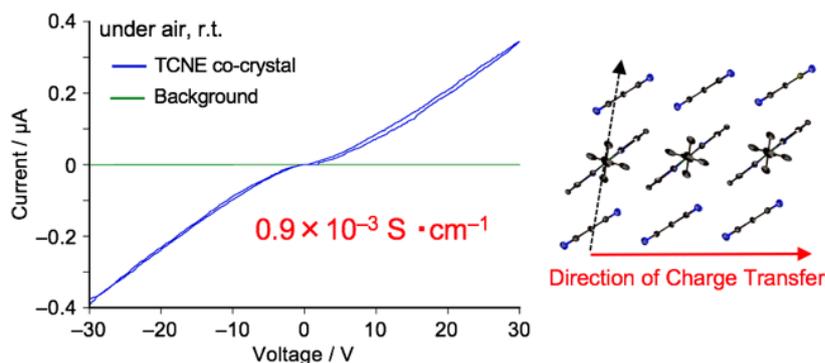


Figure 4. X-ray structure of (a) Ni(II) *meso*-diphenylnorcorrole and benzoquinones (b) Ni(II) *meso*-diphenylnorcorrole and TCNE co-crystals.

電荷輸送能を TRMC 測定により調査したところ、ベンゾキノロン類との共結晶はいずれも電荷輸送能力をほとんど示さなかった。一方、TCNE 錯体では安定したシグナルが得られたことから電荷輸送経路の形成が明らかになった。さらに、固体 ESR 測定からベンゾキノロン類との共結晶では弱いシグナルが観測される一方、TCNE 錯体では明確な ESR シグナルが観測され、電荷移動錯体形成によるキャリアの生成が示唆された。実際に TCNE との共結晶では導電性を観測した。結晶サイズから伝導度は  $0.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と見積もった (Figure 5)。

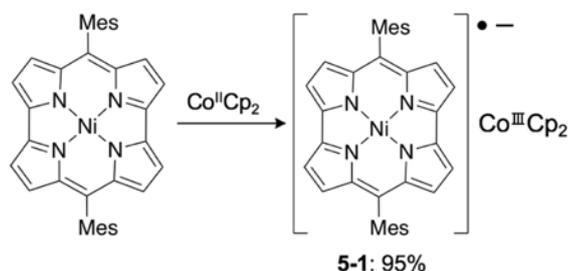


**Figure 5.** Conductivity of Ni(II) *meso*-diphenylporphyrin and TCNE co-crystal.

以上、第四章ではノルコロールニッケル錯体を電荷移動錯体形成により集積化し、交互積層とブリックワーク積層の 2 種類の電荷移動錯体の形成に成功した。本研究成果は反芳香族分子の高い酸化還元能に着目することで、電荷移動錯体を形成できることを示した例として重要である。

## Chapter 5. Isolation and structure analysis of a Ni(II) norcorrole radical anion

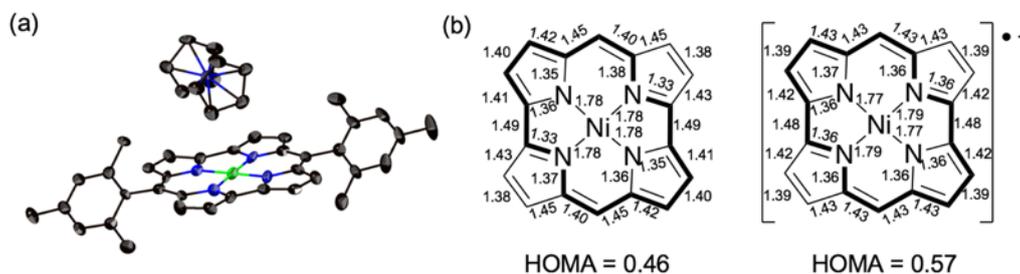
ノルコロールニッケル錯体の一電子還元によりラジカルアニオン **5-1** を合成した (Scheme 2)。さらに、**5-1** が大気下溶液・固体状態いずれにおいても高い安定性を示すことも明らかにした。



**Scheme 2.** Chemical reduction of Ni(II) *meso*-dimesitylnorcorrole to provide radical anion **5-1**.

X 線構造解析から、還元前後での結合長変化が非常に小さいことを見いだした (Figure 6)。そこで、構造変化の尺度である再配向エネルギーを一電子還元過程について計算した結果、芳香族分子である亜鉛ポルフィリンや電子受容性の高い  $C_{60}$  フラーレンよりも小さいことがわかった (Table 1)。再配向エネルギーが小さいことは有機半導体の性能向上において有

利である。したがって、本研究成果はノルコロールニッケル錯体が優れた n 型有機半導体材料となる可能性を提示した成果である。



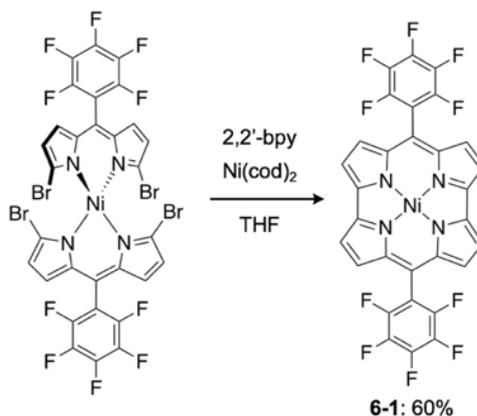
**Figure 6.** X-ray structure of (a) Ni(II) radical anion **5-1** (b) bond length of neutral: left, radical anion: light.

Table 1. reorganization energy (meV)

compound	reduction process
Ni(II) norcorrole	149
Zn(II) porphyrin	259
C <sub>60</sub> fullerene	183

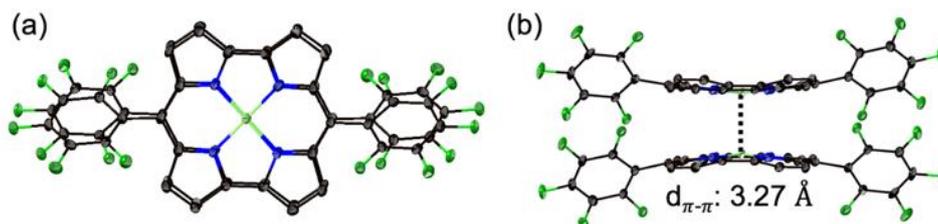
### Chapter 6. Synthesis of Ni(II) *meso*-dipentafluorophenylnorcorrole

ノルコロールニッケル錯体の積層状態を制御できれば、集積体の設計指針となると考えた。そこで、積層した際の  $\pi$  電子反発を低減するため、電子求引基であるペンタフルオロフェニル基を導入したノルコロールニッケル錯体 **6-1** を合成した (Scheme 3)。



**Scheme 3.** Synthesis of Ni(II) *meso*-dipentafluorophenylnorcorrole **6-1**.

単結晶 X 線構造解析により、**6-1** の  $\pi$  平面どうしが完全に対面積層した二量体構造を形成することを見いだした。さらに、 $\pi$  平面間の距離は 3.27 Å と接近して積層することも明らかにした (Figure 7)。



**Figure 7.** X-ray structure of Ni(II) *meso*-dipentafluorophenylporphyrin dimer (a) top (b) side view.

以上、第四章ではノルコロールニッケル錯体のメゾ位に電子求引基であるペンタフルオロフェニル基を導入することに成功した。本研究成果はノルコロールの積層状態を制御する手法として、電子求引基の導入が有効であることを提示した成果である。

### Chapter 7. Summary of This Thesis

本博士論文では様々な手法による反芳香族分子ノルコロールニッケル錯体の集積化を達成した。第二章では置換基の最小化による集積化を、第三章では超分子ポリマー形成による集積化を、第四章では電荷移動錯体形成による集積化をそれぞれ実現した。さらに、第五章ではノルコロールニッケル錯体が優れた *n* 型有機半導体材料となる可能性を提示し、第六章ではノルコロールニッケル錯体へのペンタフルオロフェニル基の導入による積層制御方法を提示した。

ノルコロールニッケル錯体の集積化手法を実験的に提示した本研究は、反芳香族分子を基盤とした有機電子材料の発展を加速させる成果である。

### List of Publications

1. [Ukai, S.](#); Koo, Y. H.; Fukui, N.; Seki, S.; Shinokubo, H. *Dalton Trans.* **2020**, 49,14383.
2. [Ukai, S.](#); Takamatsu, A.; Nobuoka, M.; Tsutsui, Y.; Fukui, N.; Ogi, S.; Seki, S.; Yamaguchi, S.; Shinokubo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, in press.
3. [Ukai, S.](#); Ikeue, T.; Fukui, N.; Shinokubo, H. *Chem. Lett.* **2022**, accepted.