

報告番号	甲 第 12277 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Studies on Properties of Peripherally Modified Antiaromatic Norcorroles**  
(周辺修飾された反芳香族ノルコロールの物性に関する研究)

氏 名 吉田 拓矢

## 論 文 内 容 の 要 旨

### Chapter 1. Introduction

ベンゼンに代表される環状共役系に  $4n+2$  個の  $\pi$  電子を持つ有機化合物は芳香族分子と呼ばれる一方、環状共役系に  $4n$  個の  $\pi$  電子を持つ有機化合物は反芳香族分子と呼ばれる。反芳香族分子は芳香族分子とは逆向きの常磁性環電流を示すという興味深い性質を持つため、その物性は分子軌道や磁気物性等の様々な視点から研究されてきた。基礎化学的な興味だけではなく、反芳香族分子はその狭い HOMO-LUMO ギャップに由来した優れた酸化還元特性や高い反応性を示すことから、応用面でも注目を集めている。実際にこれらの性質を利用し、両極性の有機電界効果トランジスタに応用可能な反芳香族分子や、有用な反応剤として働く反芳香族分子が開発されてきた。しかし、狭い HOMO-LUMO ギャップは同時に分子の安定性の低下をもたらすため、反芳香族分子の合成および単離は一般的に難しい。このことから、反芳香族分子の研究例は芳香族分子と比較すると依然として限られている。

ポルフィリン類縁体は様々な電子状態をとりうる剛直な骨格を持つため、その骨格を基盤とした反芳香族性分子は比較的デザインしやすく、反芳香族性を示すポルフィリン類縁体の合成は多く報告されてきた。その中でも、2012年に忍久保らによって合成された  $16\pi$  共役を持つノルコロール Ni 錯体 (**NiNc**) は特に安定で簡便に合成可能な反芳香族ポルフィリンである。忍久保らおよび他の研究グループはノルコロールの高い安定性を利用し、**NiNc** の蓄電池としての応用可能性や、様々な試薬に対する反応性を検証し、さらにはノルコロールを積層させることによる三次元芳香族性の発現を明らかにした。このような包括的な研究は、従来の反芳香族分子では不可能であった。

このような背景から著者は、さらなるノルコロールに関する研究は反芳香族分子の化学を大きく前進させると考えた。そこで本博士論文では、種々の手法で周辺修飾を施した反芳香族ノルコロールを合成し、その物性の変化に関して詳細に調べた結果について述べる。

## Chapter 2. Modulation of the Absorption Band and Charge Mobility of Norcorroles by Effects of *meso*-Substituents

ポルフィリン類縁体の物性は *meso* 位と呼ばれる炭素上の置換基によって制御可能であるが、ノルコロールの *meso* 位上の置換基は二種類に限られていた。そこで本章では、ノルコロールの *meso* 位に様々なアリアル基を導入しその物性を制御することを目指した。

検討の結果、ノルコロールの二箇所の *meso* 位に非対称に置換基を導入すると、分子の安定性を維持しつつ様々なアリアル基を導入できることを明らかにした。合成したこれらの非対称ノルコロールは、長波長領域に **NiNc** では観測されない強い吸収帯を示した。実測および理論化学計算による検証の結果、この吸収帯は導入した電子供与基からノルコロールへ中心への電荷移動遷移 (CT) に帰属された。また、非対称ノルコロールは置換基に依存して結晶構造中で異なる分子配列を示した。マイクロ波を用いた測定法 (TRMC 法) により電荷移動度を評価したところ、分子配列の違いによってノルコロールの電荷移動度に変化が現れることが明らかになった。このような物性や分子配列の変化はノルコロールに対して非対称に置換基を導入することの有効性を示している。

## Chapter 3. Facile Direct Amination of Norcorrole

反芳香族分子は本質的に不安定な共役系を有するため、しばしば興味深い反応性を示す。これまでの研究により、ノルコロールに種々の求核剤を作用させると直接求核置換反応が進行することが明らかになっていた。本章では求核剤としてアミンを用い、**NiNc** に対するアミノ化反応を検討した。

**NiNc** に対するアミノ化はブチルアミンを溶媒として用いるのみで簡便に進行し、1つまたは2つのアミノ基が位置選択的に導入されたアミノノルコロールが得られた。この反応は空気中の酸素共存下で効率よく進行した。空気下での条件を用いると、この反応がブチルアミン以外のアミンの導入にも適応できることがわかった。反応の位置選択性についてはノルコロールの LUMO の分布の偏りのよって説明することができた。また、電気化学測定から、得られたアミノノルコロールは非常に電子豊富な性質を示すことが明らかになった。この性質は、反芳香族性に由来したノルコロールの低い酸化電位が強い電子供与基であるアミノ基の影響を受けさらに低くなった結果であると考察できる。

## Chapter 4. Synthesis of Benzenorcorroles Showing Strong Antiaromaticity and the Emergence of Singlet Diradical Character

一般的に反芳香族分子の共役系をベンゼン縮環によって  $\pi$  拡張すると分子の安定性が改善するものの、その反芳香族性は失われてしまうことが知られている。一方で、反芳香族ポルフィリンに対するベンゼン縮環の効果は詳しく解明されていない。本章では、**NiNc** に 4 つまたは 2 つのベンゼン環が縮環したテトラベンゾノルコロール Ni 錯体 (**NiTBnc**) およびジベンゾノルコロール Ni 錯体 (**NiDBnc**) を合成し、反芳香族ポルフィリンであるノルコロールに対するベンゼン縮環の効果調べた。

**NiTBnc** と **NiDBnc** は逆 Diels–Alder 反応を利用して合成し、その構造を X 線結晶構造解析により明らかにすることに成功した。これらの分子の安定性は **NiNc** よりも低下していた。<sup>1</sup>H NMR 測定より、**NiTBnc** と **NiDBnc** の反芳香族性は一般的な場合とは逆にベンゼン縮環により強くなっていることが明らかになった。実測および計算から、2 つのベンゾノルコロールは非常に小さい HOMO–LUMO ギャップをもつことがわかり、この狭いギャップが強い反芳香族性を誘起していることが示唆された。さらに **NiTBnc** と **NiDBnc** の物性を詳しく調べたところ、温度可変 NMR 測定および磁気物性測定からベンゾノルコロールが一重項ジラジカル性をもつことも明らかになった。強い反芳香族性およびジラジカル性の発現は種々の理論的な解析からも支持された。このように、ノルコロールに対するベンゼン縮環が通常反芳香族分子の場合とは全く異なる物性変化をもたらすことを明らかにした。

## Chapter 5. Synthesis of Free-Base Benzenorcorrole and Its Antiaromaticity

これまで単離できるノルコロールは Ni 錯体に限られていたが、最近中心金属をもたないフリーベースノルコロール (**H<sub>2</sub>Nc**) の効率的な合成法が報告された。金属をもたないノルコロールは環の中心に水素原子をもつため、<sup>1</sup>H NMR 測定によりその反芳香族性のさらなる評価が可能となる。そこで、本章ではフリーベーステトラベンゾノルコロール (**H<sub>2</sub>TBnc**) を合成し、前章で示したベンゾノルコロールの強い反芳香族性についてさらに調べた。

**H<sub>2</sub>TBnc** の合成は、ノルコロール銅錯体の合成とその脱金属化を利用して行った。**H<sub>2</sub>TBnc** の構造は X 線結晶構造解析により決定することができた。その <sup>1</sup>H NMR を測定すると、環内部の水素原子は 57 ppm 付近という極めて低磁場領域に観測され、強い環電流効果による水素原子の脱遮蔽を観測することができた。また、**H<sub>2</sub>TBnc** においても **NiTBnc** の場合と同様に非常に小さい HOMO–LUMO ギャップをもつことが明らかになった。**H<sub>2</sub>TBnc** の理論計算からもその強い反芳香族性が明らかになった。また、温度可変 NMR 測定から **H<sub>2</sub>TBnc** においてもジラジカル性が発現していることが示唆された。合成した **H<sub>2</sub>TBnc** は、様々な中心金属をもつベンゾノルコロールの前駆体にもなり得る興味深い化合物である。

## **Chapter 6. Summary of This Thesis**

以上、本博士論文研究では、反芳香族ポルフィリンであるノルコロールに様々な手法での周辺修飾を施し、それによる多彩な物性変化について明らかにした。本研究成果は物性制御された反芳香族分子のデザイン指針を示すだけでなく、安定性 (Chapter 2)、反応性 (Chapter 3)、そして環電流効果および開殻性 (Chapter 4 and Chapter 5) といった多角的な視点から反芳香族性の理解を深めるものであると考える。