主　論　文　の　要　約

論文題目　The Chemistry of Stacked Norcorrole Dimers
（積層ノルコロール二量体の化学）

氏　　名　野澤　遼

論　文　内　容　の　要　約

Chapter 1. General Introduction

Hückel 則が提唱されて以来、数多くのπ共役化合物が合成され、研究されてきた。とりわけ、平面環状π共役化合物はそのπ電子の数により、芳香族化合物と反芳香族化合物の二つに分類される。すなわち、平面環状π共役分子は ベンゼンに代表される(4n+2)個の共役π電子を持つ芳香族化合物と、シクロブタジエンに代表される 4n 個の共役π電子を持つ反芳香族化合物の二つに区分される。一般的に、芳香族化合物は高い安定性を有し、基礎から応用まで幅広く研究が展開されている。そのため、現在では、我々の身の回りの様々な物質に利用されている。一方、反芳香族化合物は非常に不安定であるため、その研究例は限られている。そのため、芳香族化合物と比較すると反芳香族化合物の化学は大幅に遅れをとっていると言わざるを得ない。

近年では、Möbius 芳香族、励起芳香族、グローバル芳香族など Hückel 則に当てはまらない非古典的な芳香族に関する研究もさかんに取り組まれている。また、有機化合物のみならず、金属クラスターにおいても芳香族性が発現することが報告されており、三次元芳香族化合物として提唱されている。このような非古典的な芳香族の一つに、積層した反芳香族化合物における三次元的な芳香族がある。2007 年に Schleyer らによって、積層した反芳香族シクロブタジエンが芳香族性を示すという理論予測が発表された。また、Fowler らによって、反芳香族化合物である平面状シクロオクタテトラエンを積層させると、その環電流が常磁性環電流から反磁性環電流へと逆転することが予測された。しかし、反芳香族化合物の合成自体が困難であるため、これまで積層した反芳香族化合物の合成は報告されておらず、積層した反芳香族化合物における三次元芳香族性を実験的に観測した報告例はこれまで一つもない。

一方、ポルフィリンから二つのメチン炭素を取り除いた化合物はノルコロールと呼ばれる。2012 年に忍久保らによって、ジブロモジピリンニッケル錯体の低原子価ニッケルを用いた分子内カップリング反応によってノルコローニッケル錯体が初めて合成された。この化合物は空気中で安定であり、その 16π 共役に由来する明確な反芳香族性を示す。そのため、ノルコローニッケル錯体は、反芳香族化合物の包括的な研究に適した化合物であると言える。

このような背景から、ノルコロールを用いることによりこれまで合成が達成されていない積層した反芳香族化合物が合成可能であると考えた。本博士論文研究ではノルコロールの新規周辺官能基化反応の開発および積層したノルコロール二量体の合成と物性調査による三次元芳香族性の実証を行った。

Chapter 2. Regioselective Nucleophilic Functionalization of Antiaromatic Nickel(II) Norcorroles

芳香族性ポルフィリンと比較するとノルコロールは高い HOMO および低い LUMO を持つことが明らかになっている。そこで、著者はノルコロールが低い LUMO を有することに注目し、ノルコロールと求核剤との反応を検討した。その結果、ノルコロールの位置選択的な直接官能基化反応を見いだした。

meso 位にメシチル基をもつノルコロールに対し、求核剤としてシアニド、チオラート、アルコキシドを反応させることでノルコロールの 3 位を位置選択的に直接官能基化できることを見いだした。さらに、過剰量のチオラートを作用させることで、3,7,12,16 位に 4 つのフェニルチオ基を位置選択的に導入できることを明らかにした。また、X 線結晶構造解析によってそれぞれの化合物の結晶構造を明らかにした。

Chapter 3. Stacked Antiaromatic Norcorroles

芳香族は有機化学において本質的に重要なコンセプトの一つである。これまでに報告されている芳香族化合物は平面環状共役系をもつ化合物に限られている。一方、Schleyer らは、反芳香族化合物を積層させることにより、反芳香族化合物同士の強い軌道間相互作用により三次元芳香族が発現することを分子軌道計算から予言している。しかし、これまで積層した反芳香族化合物は合成されておらず、実験的に三次元芳香族を観測した報告例は一例もなかった。

そこで、開発した上記の反応を足がかりとして積層した反芳香族ノルコロール二量体の合成に成功した。X 線結晶構造解析から、この化合物が結晶中で非常に近接した距離で積層していることを明らかにした。また、実験的、理論的手法から、その反芳香族性が大きく低下していることを見いだした。加えて、UV/Vis/NIR 吸収スペクトル測定の結果から、この化合物が積層に由来して、近赤外領域に通常の反芳香族化合物では観測されない新たな吸収帯を有することを明らかにした。

Chapter 4. Three-Dimensional Aromaticity and Magnetically Induced Spatial Current Stream in Antiaromatic Porphyrin Cyclophane

シクロファンは二つのπ共役系が積層構造をもつ環状化合物である。これまで、芳香族ユニットから構成されるシクロファンが多く報告されているが、反芳香族シクロファンの合成例はない。前章では、積層したノルコロールにおいて、その反芳香族性が大きく低下することを明らかにしたが、明確な芳香族性を示すまでには至らなかった。

本章では、*meso* 位に 3-ブロモチエニル基を有するジブロモジピリンニッケル錯体に対して分子内-分子間カップリング反応を施すことで、ノルコロールシクロファンの合成に成功した。さらに、NMR 測定や理論計算より、ノルコロールシクロファンが芳香族性を示すことを明らかにした。加えて、GIMIC 計算より、ノルコロールシクロファンが反磁性環電流を有することを見いだした。

Chapter 5. Synthesis and Properties of *meso*-Arylated Corrphycenes

ポルフィリンの構造異性体であるコルフィセンは、Sessler、Vogel らによって初めて合成されて以来、その構造、光物性および電気化学的性質が研究されてきた。しかし、その合成法は他のポルフィリン類縁体の合成法と比較すると制約が多く、多様なコルフィセンを合成する方法は確立されていなかった。

本章では、ジブロモジピリンと *vic*-ジボリルアルケンの鈴木-宮浦クロスカップリング反応により、エチレン架橋ビスジピリンを合成した。続いて、ビスジピリンを酢酸パラジウムと酢酸ナトリウム存在下反応させることにより、コルフィセンパラジウム錯体を合成することに成功した。さらに、エチニレン上の置換基によってコルフィセンの芳香族性および吸収スペクトルが大きく変化することを見いだした。

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類縁体であるノルコロールの新規周辺官能基化反応の開発と二種類の積層したノルコロール二量体の合成に成功した。そして、積層したノルコロールにおいて、理論的に予言されていた三次元芳香族性が発現することを実証した。本研究は、積層した反芳香族化合物が三次元芳香族性を発現することを示唆する初めての実験結果である。そのため、本博士論文で得られた知見は、古くから研究されてきたヒュッケル芳香族化合物とは異なる新しい芳香族の可能性を示しており、今後の展開が期待できると考える。