

新形式の芳香族化合物の合成に成功

名古屋大学大学院工学研究科忍久保 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¹の合成に初めて成功しました。

芳香族化合物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（図1）。一方、反芳香族化合物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きました。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¹の合成に成功しました。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。

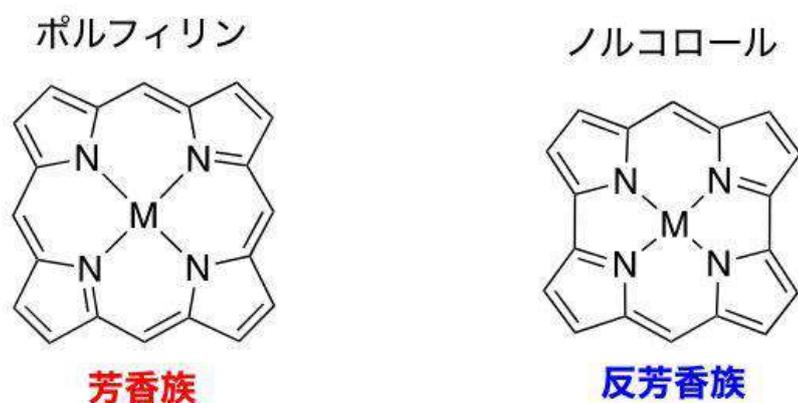


図2 ポルフィリンとノルコロール

これまで、1つの分子の中の二次元的な電子の広がり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。

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オングストローム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。

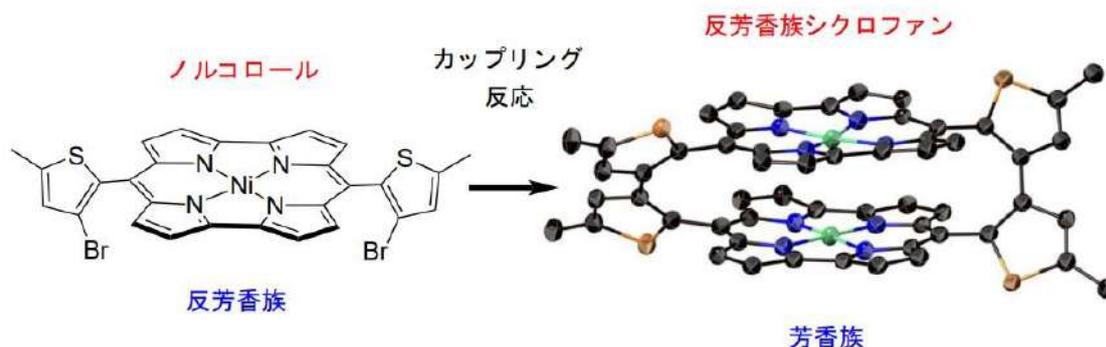


図3 反芳香族シクロファンの合成

【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。

この研究成果は、令和元年8月8日の英国科学雑誌『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。

日文新聞发布全文 http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20190815_engg1.pdf

文：JST 客观日本编辑部翻译整理