

反芳香族化合物における置換基効果の実証

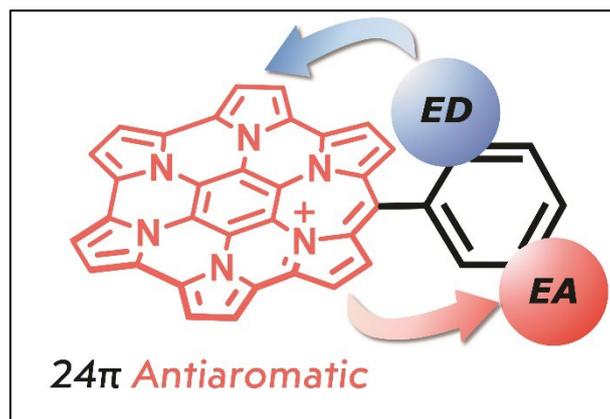
【概要】

愛媛大学大学院理工学研究科の高瀬雅祥准教授、宇野英満教授らの研究グループは、同グループが開発に成功している反芳香族性を示す環拡張 HPHAC (homoHPHAC) の置換基効果について検証を行いました。芳香族化合物における置換基効果は、反応速度や選択性、また化合物そのものの酸化・還元電位や吸収・発光スペクトルに及ぼす影響など、様々な化合物に対して詳細に検討されています。たとえば有機化合物を電子材料として用いるためには、適切な置換基を適切な位置に導入することが重要になっています。その一方、反芳香族化合物に関する同様の研究例はほとんどありません。同グループではこれまでに、ヘキサピロロヘキサアザコロネン (HPHAC) に関する研究を行い、多段階の安定な酸化還元特性や大環状共役にもとづいたグローバル芳香族性の発現などの性質を明らかにしてきました。さらに HPHAC の環拡張類縁体である homoHPHAC が、安定で強い反芳香族性を示す珍しい化合物であることを報告しています。本研究では、電子供与性～電子吸引性をもつ置換基を導入した homoHPHAC の誘導体が新たに合成され、構造、光学、酸化還元、磁氣的性質、芳香族性などに及ぼす影響が明らかにされました。

研究成果は、2023 年 6 月 6 日にイギリス王立化学会誌「Chemical Science」の電子版に掲載されました。

【ポイント】

- ・ 多様性のある安定な反芳香族化合物 (homoHPHAC⁺) の合成法を開発
- ・ 電子供与～吸引性置換基を有する homoHPHAC⁺のグローバル反芳香族性ならびに芳香族性に及ぼす置換基効果の解明



反芳香族化合物における置換基効果の実証

【本件に関する問い合わせ先】

愛媛大学大学院理工学研究科 准教授 高瀬 雅祥

電話: 089-927-9610

E-mail: takase.masayoshi.ry@ehime-u.ac.jp

【詳細】

環内に $4n+2$ 個の π 電子を持つ平面の環状共役化合物は芳香族化合物として知られています。一般に安定な化合物であることから、我々の身の回りに多く存在します。一方 $4n$ 個の π 電子を持つ反芳香族化合物は、従来から不安定であると考えられてきたため、安定な反芳香族化合物の創製が有機化学分野における挑戦的な研究課題の一つとなっています。このような背景から、近年、安定で明確に反芳香族性を有する化合物の合成、単離、物性解明に関する研究がいくつか報告されています。一般に反芳香族化合物は、芳香族化合物と比べて HOMO-LUMO ギャップが狭いため、置換基の影響を受けやすいと考えられます。しかし、反芳香族化合物における置換基効果を系統的に検討した研究例はこれまでありませんでした。

本研究グループでは、ピロールを用いて含窒素多環式芳香族化合物の一つである、ヘキサピロロヘキサアザコロネン (HPHAC) の合成とその物性解明に関する研究が行われてきました。さらにその π 拡張類縁体である homoHPHAC が、モノカチオンとしてグローバル反芳香族性を示し、トリカチオンとしてグローバル芳香族性を示す事などを報告しています。今回の研究では、フリーデルクラフツ型の分子内縮合反応を用いて homoHPHAC を合成する手法が新たに開発され、電子供与性～電子吸引性の置換基が導入された一連の化合物が合成されました。構造、光学、酸化還元、反芳香族(芳香族)特性に対する置換基の影響が実験的に明らかにされました。計算機化学を用いた考察と併せて、反芳香族性(モノカチオン)および芳香族性(トリカチオン)共に電子吸引性の置換基を有する化合物においてもっとも強くなることが示されました。

環境負荷の低減、機能制御の多様性などの観点から有機化合物をエレクトロニクス材料に用いようとする様々なアプローチが検討されています。本質的に高い HOMO、低い LUMO を有する反芳香族化合物に置換基を導入することで電子物性を制御しようとする試みは、分子材料の新しい設計指針を与えることが期待されます。

【論文情報】

掲載誌: Chemical Science

題名: Substituent Effects on Paratropicity and Diatropicity in π -Extended Hexapyrrolohexaazacoronene (和訳: π 拡張ヘキサピロロヘキサアザコロネンの常磁性、反磁性項に及ぼす置換基効果)

著者: Masayoshi Takase, Toranosuke Takata, Kosuke Oki, Shigeki Mori, and Hidemitsu Uno

DOI: 10.1039/D2SC07037E (June 06, 2023)

URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/sc/d2sc07037e>

【研究サポート】

- ・JSPS 科研費 JP23H03964, JP20H02725, JP19K05422
- ・公益財団法人 高橋産業経済研究財団
- ・公益財団法人 東京応化科学技術振興財団
- ・愛媛大学リサーチユニット「円環型 π 電子系の分子性物質創成研究ユニット」



愛媛大学の先端研究が世界をリードします！

<https://research.ehime-u.ac.jp/>