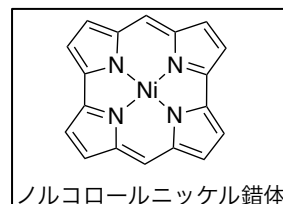


# A1-02 反芳香族分子の近接積層による高密度共役

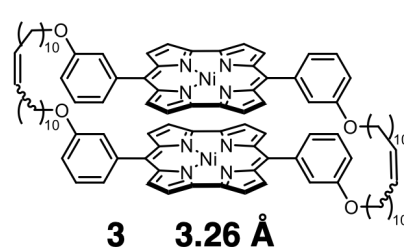
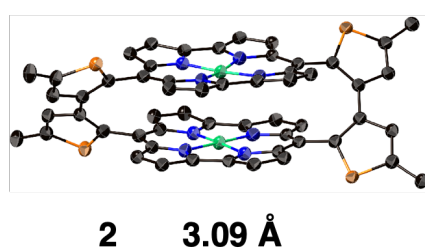
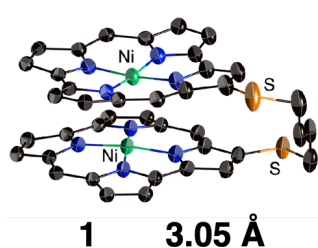
忍久保 洋(名大院工)

結晶中で $\pi$ 共役化合物が積層した構造をとることがある。いわゆる $\pi$ - $\pi$ スタッキングと呼ばれる分子集積構造であるが、その積層の面間距離は一般に3.4 Å程度である。これをさらに接近させた状態を実現することは可能であろうか？さらに、超近接積層状態において分子間に渡る電子の非局在化＝分子間共役を実現することは可能であろうか？

反芳香族化合物であるシクロブタジエンを近接して積層させると、三次元芳香族性が発現することが理論計算から予言されている<sup>1</sup>。しかし、反芳香族化合物の合成が困難であるため、この概念は実験的には証明されていなかった。そこで、我々は反芳香族ポルフィリン類縁体であるノルコロールニッケル錯体を積層させることを企てた。ノルコロールニッケル錯体は、明確な反芳香族性をもちながらも、水や空気に対しても十分な安定性を示すので、様々な誘導体を合成可能である。



架橋二量体**1**やシクロファン**2**を合成したところ、これらは結晶中で3 Åにも迫る近接した積層距離を示した<sup>2</sup>。さらに、積層したノルコロールはその単量体とは異なる電子状態を示し、**1**では反芳香族性が低下し、**2**は弱い芳香族性を示した。シクロファン**3**では、積層距離が広がったものの、極めて珍しいほぼ正対した積層構造を示した<sup>3</sup>。**3**は、この構造において明確な芳香族性を示すことが明らかになった。興味深いことに、シクロファン**2**の磁場印加下で生じる電流を可視化すると、各 $\pi$ 電子系における環電流だけでなく、積層したノルコロール分子間に空間を介した電流が生じることがわかった。



1) a) C. Corminboeuf, P. v. R. Schleyer, P. Warner, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3263. b) D. E. Bean, P. W. Fowler, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5573.

2) R. Nozawa, H. Tanaka, W.-Y. Cha, Y. Hong, I. Hisaki, S. Shimizu, J.-Y. Shin, T. Kowalczyk, S. Irle, D. Kim, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13620. b) R. Nozawa, J. Kim, J. Oh, A. Lamping, Y. Wang, S. Shimizu, I. Hisaki, T. Kowalczyk, H. Fliegl, D. Kim, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3576.

3) H. Kawashima, S. Ukai, R. Nozawa, N. Fukui, G. Fitzsimmons, T. Kowalczyk, H. Fliegl, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, ASAP (DOI: 10.1021/jacs.1c04348).

## PROFILE

忍久保 洋(名古屋大学大学院・工学研究科)

〔学歴・職歴〕1992年京都大学工学部卒業, 95年京都大学大学院工学研究科博士後期課程中退。同年京都大学大学院工学研究科助手, 2003年京都大学大学院理学研究科助教授, 同年さきがけ研究21研究者, 08年名古屋大学大学院工学研究科教授。〔専門〕有機合成化学, 有機構造化学, 有機反応化学。〔受賞〕日本化学会進歩賞、文部科学大臣表彰若手科学者賞、日本学術振興会賞、井上學術賞、矢崎學術賞〔趣味〕音楽鑑賞, 料理。