

A1-05

高密度共役のための電子受容性非ベンゼノイドπ電子系の創製

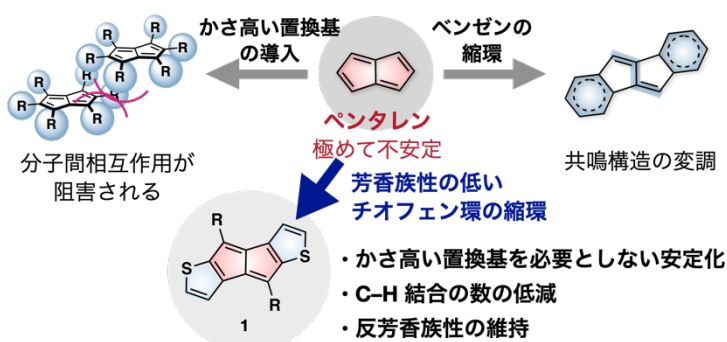
深澤愛子(京大 iCeMS)

π共役化合物を高密度で集積させることによって生み出される特異な物性や機能を見据えた場合、真に求められる分子骨格とはどのようなものだろうか。有機分子性物質は高い構造多様性をもち、個々の分子の構成元素や幾何構造が孤立分子だけでなく分子集合体の性質を決定づけるため、その基本骨格の設計は極めて重要である。このような価値観のもと最近我々は、非ベンゼノイド共役電子系に特に注目し、高密度共役系の実現を目指して研究を行っている。

フルバレンやデヒドロアヌレン、非交互炭化水素などの非ベンゼノイド共役電子系は、多段階酸化還元特性や長波長域での光吸収などの特徴的な物性を示す魅力的な化合物群であるが、その多くは極めて反応活性であり、母核の無置換の化合物は単離すら難しい。これら高密度共役の足場として利用するためには、かさ高い置換基を導入することなく安定化する方法論が必須である。その代表的な方法は、ベンゼン環の縮環による熱力学的な安定化であるが、ベンゼン環の高い芳香族性により母核の電子構造や物性には大幅な変調がもたらされる。また、周辺のC-H結合は密な集積構造の形成に対して不利に働くことが多く、高密度共役の形成という観点からは極力低減することが望ましい。このような考えのもと我々は、弱い芳香族性をもつチオフエンを縮環させるという共通の戦略により、種々の安定な非ベンゼノイド共役電子系の合成を達成してきた¹⁻³。このアプローチは、反芳香族化合物の安定化にも威力を発揮し、例えば8π電子系化合物であるジチエノペンタレン**1**は、無置換のペンタレンに匹敵する強力な反芳香族性をもつにもかかわらず、かさ高い置換基をもたない誘導体でも十分に高い熱安定性を有することが明らかとなった⁴。さらに、C=N結合をもつ類縁体1,4-ジアザペンタレンにおいては、チオフエン縮環部位の導入により、熱安定性が向上するだけでなく無置換体よりも反芳香族性が顕著に増強することがわかってきた⁵。

この分子設計の利点を活用することで、非ベンゼノイド共役電子系どうしの

分子間相互作用に基づく物性の観測が可能となる。実際に、親水性の側鎖をもつジチエノペンタレン誘導体は、メタノール溶液中で特徴的なサーモクロミズムを示し、低温領域で会合体形成に起因すると考えられる新たな吸収帯が発現することを見出した。この方法をさらに発展させることで、非ベンゼノイド共役電子系を基盤とする高密度共役系の構築が可能になると考えられる。



1) A. Fukazawa, K. Yoshizawa, S. Yamaguchi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1731. 2) A. Fukazawa, S. Irle, S. Yamaguchi *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10519. 3) A. Fukazawa, S. Yamaguchi *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7636. 4) A. Fukazawa *et al.* *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1638. 5) A. Fukazawa *et al.*, *submitted*.

PROFILE

深澤愛子(京都大学・高等研究院 iCeMS)

【略歴】2006年京都大学博士後期課程中退,2006年名古屋大学大学院理学研究科助手,2007年より同 助教。2008年名古屋大学 博士(理学)。2011年7-9月,カルガリー大学(カナダ)訪問研究員,2013年8月より名古屋大学大学院理学研究科准教授,2018年11月より京都大学高等研究院 iCeMS 教授,現在に至る。【主な受賞】2009年 井上研究奨励賞,2014年 日本化学会進歩賞,2017年 野副記念奨励賞,2019年 Lectureship Award MBLA, Thieme Chemistry Journals Award, 第1回 JST 輝く女性研究者賞 (JST 理事長賞)。【専門】構造有機化学,有機典型元素化学。