

## 集合化能を有するノルコロールの合成

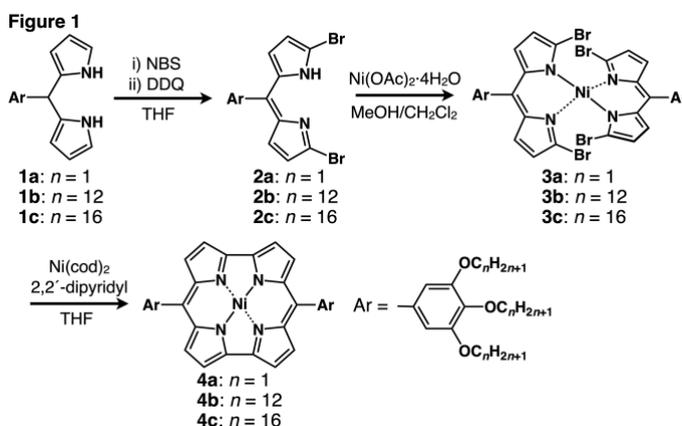
(立命館大生命科学) 前田 大光・○石川 壮・羽毛田 洋平

Synthesis of Norcorroles with Assembling Ability (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, ○Soh Ishikawa, Yohei Haketa

Antiaromatic molecules have attracted much attention in recent years due to their narrow HOMO-LUMO gaps, characteristic reversible redox properties, and unique reactivities. Among various antiaromatic molecules,  $16\pi$ -electronic norcorroles have been reported to show unique stacking assemblies in the crystal state. In this study, norcorroles bearing aliphatic side chains were synthesized to evaluate their assembling behaviors. In fact, *meso*-3,4,5-trialkoxyphenyl-substituted norcorrole  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complexes were synthesized from the precursor dipyrin  $\text{Ni}^{\text{II}}$  complexes. POM, DSC, and XRD revealed the formation of mesophase structures comprising norcorroles with appropriate lengths of aliphatic side chains at the *meso*-aryl rings.

**Keywords** : norcorroles; antiaromaticity; assemblies; mesophases

環状  $4n\pi$  電子系反芳香族性分子は狭い HOMO-LUMO ギャップや特異な可逆的酸化還元特性、さらにユニークな反応性を示すことから、近年幅広い研究が行われている。一方、反芳香族性分子を基盤とした次元制御型集合体の創製は端緒についたばかりである。本研究では、 $16\pi$  電子系ノルコロールが結晶状態において特異な積層構造からなる集合体を形成することをふまえて、適切な脂溶性置換基をノルコロールに導入することで、次元制御型集合体の創製を検討した。既報<sup>1)</sup>の合成ルートにならない、*meso*-3,4,5-トリアルコキシフェニル置換ジピリン **1a-c** を NBS および DDQ で処理することで **2a-c** とし、さらに  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  との反応により  $\text{Ni}^{\text{II}}$  錯体 **3a-c** を得た (Figure 1)。つづいて、THF 溶液中の **3a-c** に対し、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$  および 2,2'-dipyridyl を作用させることで、ノルコロール  $\text{Ni}^{\text{II}}$  錯体 **4a-c** を合成することに成功した。POM、DSC および XRD から **4c** は中間相を示すことを明らかにした。



1) Nozawa, R.; Tanaka, H.; Cha, W.-Y.; Hong, Y.; Hisaki, I.; Shimizu, S.; Shin, J.-Y.; Kowalczyk, T.; Irle, S.; Kim, D.; Shinokubo, H. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13620.