

芳香族性を有するノルコロールリン錯体の合成研究

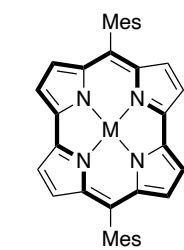
(京大化研) ○順井 裕太・水畑 吉行・時任 宣博

Synthetic Studies of an Aromatic Norcorrole Phosphine Complex (Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Yuta Jun-i, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh

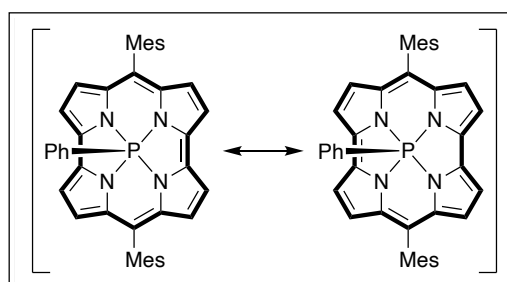
Porphyrinoids have been attracted much attention due to their variable and fascinating properties of aromaticity or antiaromaticity depending on the number of electrons in their π -conjugated systems. In particular, norcorrole, which has generally 16-electron π -system, is known as an antiaromatic compound, and recently various norcorrole derivatives were reported.^{1,2)} However, almost all reported norcorrole complexes are isolated as transition metal complexes, and the properties of norcorrole main-group element complexes have been hardly investigated. We report here the synthetic studies of norcorrole phosphine complex as the first example of the norcorrole main-group element complex. Interestingly, it was suggested that this phosphine complex has aromaticity, in contrast to the reported antiaromatic norcorroles. This aromaticity results from the peripheral 18π -system consist of two methine carbons and four amine-type pyrrole units due to the formally pentavalent phosphorus center.

Keywords : Porphyrinoid; Phosphorus; Aromaticity

ポルフィリノイドは π 共役系に含まれる電子数により芳香族・反芳香族性が発現し、それぞれ興味深い物性を示すため、広く研究がなされてきた。中でもノルコロールは、一般的にはポルフィリンより 2 電子少ない 16π 共役系を有する反芳香族化合物として知られる化合物であり、近年その錯体をはじめ種々合成・単離がなされている^{1,2)}。しかしながら、ノルコロール錯体の合成例のほとんどは遷移金属錯体に限られており、典型元素錯体がもたらす物性には、依然として未解明な部分が多い。今回我々は、初の典型元素錯体としてノルコロールリン錯体の合成に取り組んだ。興味深いことに、従来のノルコロール誘導体が示す反芳香族性と異なり、このリン錯体では芳香族性の発現が示唆された。この芳香族性は、中心リン原子が形式的に 5 価となることで、2 つのメチン炭素と 4 つのアミン型ピロール部位からなる周辺 18π 共役系の寄与が表れたことに由来するものと考えられる。



M = Ni^{II}, Cu, Pd, H₂²⁾
16 π -Antiaromatic



This Work
18 π -Aromatic

1) T. Ito, Y. Hayashi, S. Shimizu, J.-Y. Shin, N. Kobayashi, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8542–8545.

2) T. Yonezawa, S. A. Shafie, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11822–11825.