

新規反芳香族核置換ポルフィセンの合成と物性

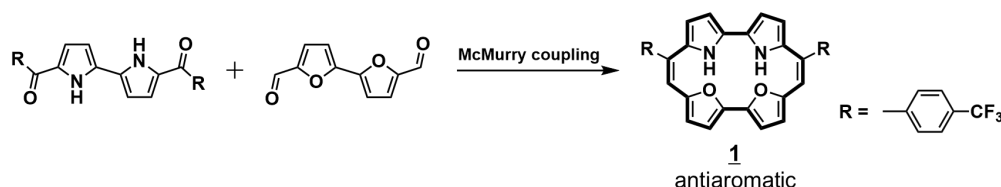
(九大院工¹・九大CMS²) ○岡尾 夏海¹・小出 太郎¹・小野 利和^{1,2}・久枝 良雄^{1,2}
 The synthesis and properties of novel antiaromatic core modified porphycene (¹*Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Center for Molecular Systems, Kyushu University*)
 ○Natsumi Okao,¹ Taro Koide,¹ Toshikazu Ono,^{1,2} Yoshio Hisaeda^{1,2}

Planar cyclic π -conjugated molecules with $4n\pi$ electrons are classified as antiaromatic compounds. They have recently been shown to exhibit interesting properties such as high electrical conductivity and three-dimensional aromaticity. However, due to their instability, there are not many synthetic examples of antiaromatic compounds, and some of their properties remain unexplored. In this study, we focused on the porphycene skeleton, which is thought to easily take the 20π ($= 4n\pi$) state, in order to synthesize and characterize new antiaromatic compounds. Porphycene, a structural isomer of porphyrin, is an 18π aromatic compound, but it is more electron accepting and easily reduced than porphyrin. As a strategy to fix the number of π -electrons to 20, we selected the core modification of the nitrogen atom of porphycene to the oxygen atom, and achieved the synthesis of a new antiaromatic dioxaporphycene **1**. And **1** showed weak and broad absorption at 450-750 nm, bond alternation, two reversible oxidation processes, and other properties.

Keywords : *Antiaromaticity; Porphycene; Core modification*

反芳香族化合物に分類される $4n\pi$ 平面環状共役分子は、高い電気伝導性¹⁾や三次元芳香属性²⁾等の興味深い物性を示すことが近年明らかになっている。しかし、反芳香族化合物はその不安定さのため合成例が未だ少なく、詳細な物性の評価が行われたものもまた少ない。

そこで本研究では、新たな反芳香族化合物の合成と物性評価を目指し、 20π ($= 4n\pi$) の状態を安定にとると考えられるポルフィセン骨格に注目した。ポルフィリンの構造異性体であるポルフィセンは 18π 芳香族化合物であるが、ポルフィリンよりも電子受容性が高く還元されやすいという特徴を有する。 π 電子数を 20 個に固定する戦略としてポルフィセンの窒素原子の酸素原子への核置換を採用し、実際に新規反芳香族ジオキサポルフィセン **1** の合成を達成した。得られた **1** は、芳香族ポルフィセンには無い 450-750 nm の弱くブロードな吸収や、結合交替、二段階の可逆な酸化過程等を示した。



1) High electrical conductivity of norcorrole has been reported. H. Shinokubo, *et al.*, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15984.

2) The development of three-dimensional aromaticity by norcorrole cyclophane has been reported. H. Shinokubo, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10676.