

## ビスペリアズレンの7員環同士で連結させた二量体の合成検討

(阪大院工) 小西 彬仁・○福田 凌大・安田 誠

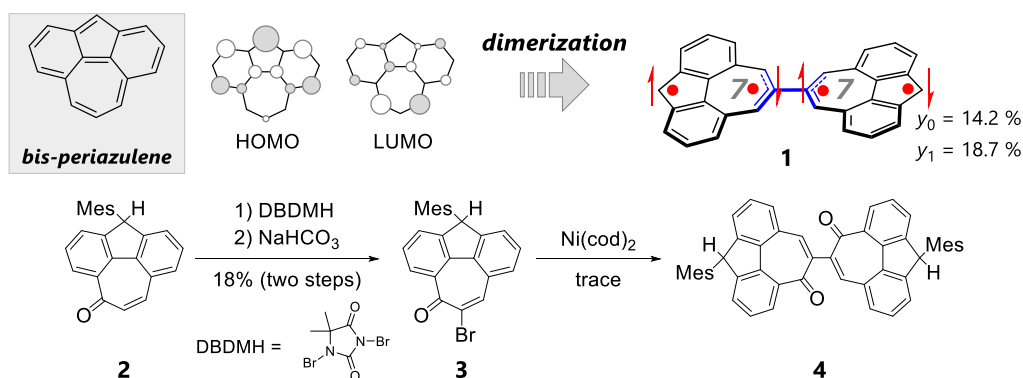
Synthetic Attempts towards Bis-periazulene Dimer Connected by the Heptagons (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Akihito Konishi, ○Ryota Fukuda, Makoto Yasuda

Azulene is classified as a non-alternant hydrocarbon that exhibits unique properties such as intramolecular polarization and low energy absorption. Bis-periazulene, which has two six-membered rings fused to the *peri*-positions of an azulene, has peripheral  $14\pi$  aromaticity, intramolecular charge-separated state, and open-shell characteristics. As with azulene, there is spatial differences of the HOMO and LUMO orbital coefficients, and the electronic state changes significantly depending on the position of the dimer linkage. In this study, we focus on the bis-periazulene 7-7 dimer, in which the carbons on the 7-membered ring with small orbital coefficients are linked to each other; the small interaction between the two units is expected to result in a large open-shell character.

**Keywords :** Aromaticity; Azulene; Open-shell character; Dimer; Non-alternant hydrocarbons

アズレンのペリ位に6員環を2つ縮環したビスペリアズレンは周辺  $14\pi$  芳香族性・分子内の電荷分離状態・開殻性を併せ持つ。ビスペリアズレンはその HOMO と LUMO の軌道係数の空間的分布の違いが大きく、二量体の連結位置によって電子状態が大きく変化することが予想される。本研究では、軌道係数の小さい7員環上の炭素同士で結合したビスペリアズレン 7-7 連結体 **1** に注目した。2つのビスペリアズレン間の相互作用が小さいことから、マルチラジカル性の発現が期待される。

エノン **2** に対して DBDMH (1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントイン)を用いて7員環上をジブromo化、続く  $\text{NaHCO}_3$  を用いた脱 HBr を経て、ブromoエノン **3** を得た。 $\text{Ni}(\text{cod})_2$  を用いた **3** のホモカップリングによって二量体 **4** を合成した。また、二量体 **4** からの誘導化も検討を進めている。



- 1) K. Horii, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, A. Konishi, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370.