

ジアズレノトロピリウムの合成と一電子還元

(名大院理¹・名大 ITbM²・名大 IRCCS³) ○高橋 聡史¹・村井 征史¹・珠玖 良昭¹・阿波賀 邦夫¹・山口 茂弘^{1,2,3}

Diazulenotropylium ion: Synthesis and its one-electron reduction (¹*Graduate School of Science*, ²*Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM)*, and ³*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University*) ○Satoshi Takahashi,¹ Masahito Murai,¹ Yoshiaki Shuku,¹ Kunio Awaga,¹ Shigehiro Yamaguchi^{1,2,3}

Ionic π -conjugated skeletons are useful as components for various functional molecules applicable to ion-conducting materials, electrolytes, and liquid crystals. We have developed a series of main group element-containing cationic π -electron systems stabilized by a polarizable hydrocarbon, azulene.^{1,2} In this study, we synthesized a stable cationic polycyclic aromatic hydrocarbon, diazulenotropylium, in which two azulene rings are fused to a tropylium ion, and evaluated the effect of introducing a nonbenzenoid skeleton and imparting cationic character on the electronic structure and physical properties. The resulting **1** showed high stability even under basic conditions, despite the absence of any heteroatoms in the π -conjugated skeleton. Theoretical calculations suggested that the fusion of azulene induces global aromaticity through the entire π -conjugated skeleton along with the delocalization of a positive charge. One-electron reduction resulted in the appearance of an EPR signal with a complexed hyperfine structure suggesting the formation of the radical species with a delocalized unpaired electron.

Keywords : Azulene; Nonbenzenoid; Carbocation; Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Radical

電荷をもつ π 共役化合物は、導電性材料や液晶、電解質をはじめ、様々な用途への応用が可能である。我々はイオン性 π 電子系を安定化できる構成素子として、分極しうる炭化水素であるアズレンに着目し、典型元素を含む様々なカチオン性 π 電子系を開発してきた^{1,2}。本研究では、トロピリウムイオンにアズレン環を2つ縮環させたカチオン性多環芳香族炭化水素 **1** を合成し、非ベンゼノイド骨格の導入とカチオン性の付与が、分子の電子状態や物性に与える影響を評価した(Figure 1a)。 **1** は、ヘテロ原子を π 共役骨格に一切含まないにもかかわらず、pH 9.2 の塩基性条件下でも高い安定性を示した。量子化学計算の結果、非ベンゼノイド芳香族であるアズレンの縮環により、正電荷の非局在化を伴い、骨格全体でグローバル芳香族性が発現することが示唆された(Figure 1b)。また、一電子還元を行ったところ、複雑な超微細構造を有する EPR シグナルが観測され、生じた不対電子が非局在化されることが示唆された。

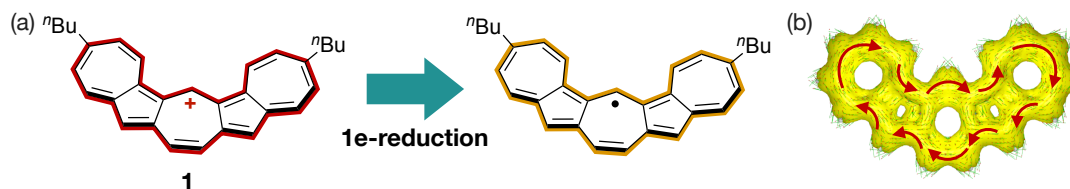


Figure 1. (a) Structure and one-electron reduction of diazulenotropylium **1**. (b) Anisotropy of the induced current density plot of the parent π -skeleton of **1** calculated at the M06/6-311+G(d,p) level of theory.

1) M. Murai, M. Abe, S. Ogi, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 20385. 2) S. Takahashi, M. Murai, Y. Hattori, S. Seki, T. Yanai, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 22642.