

インデニルトリプレットカチオンの観測の試み

(広島大理化¹, 広島大院先進理工²) ○高良 優吾¹・高野 真綾²・安倍 学²

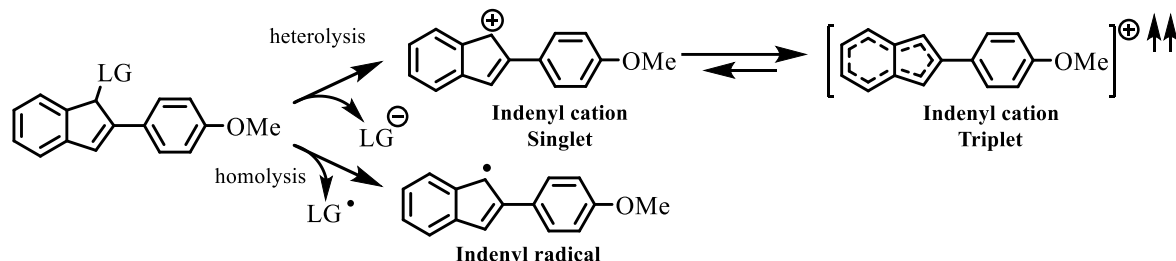
Attempt of observation of triplet indenyl cation (¹*Department of Chemistry, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science of Engineering, Hiroshima University*)
Yugo Takara,¹ Ma-aya Takano,² Manabu Abe,²

In general, carbocations possess closed-shell singlet ground states. However, cyclopentadienyl cation (**CPD**⁺) has been experimentally revealed to have a ground triplet state¹⁾. This is because **CPD**⁺ has Hückel's anti-aromaticity in the closed singlet state, whereas the triplet state has the Baird's aromaticity stabilization²⁾. In our laboratory, we have been interested in indenenes, which are derivatives of cyclopentadiene. Indenyl cation (**Ind**⁺) has the closed singlet ground state, in contrast to **CPD**⁺. This is due to the stabilization of closed-shell singlet state by delocalization of the positive charge into the benzene ring. In our previous study, we have disclosed that the ground state can be switched to triplet using electron-donating group substituents.⁴⁾ Based on these results, we synthesized the **Ind**⁺ precursor and investigated the photoreaction to generate the triplet cation species. We will present the transient absorption spectroscopy and low-temperature EPR measurements of the photoreactions.

Keywords : Baird's aromaticity, Transient absorption spectroscopy, EPR measurement

通常、カルボカチオンは、閉殻一重項を基底状態とするが、シクロペンタジエニルカチオン(**CPD**⁺)は、基底三重項であることが実験的に示されている¹⁾。これは **CPD**⁺ が閉殻一重項の場合ヒュッケルの反芳香族性を有するのに対し、三重項状態はベアードの芳香族性を有し、三重項状態が閉殻一重項状態に比べ安定であるためである。

当研究室ではシクロペンタジエンの誘導体であるインデンに注目し、そのカチオンの基底状態に関する調査を行ってきた。インデニルカチオン(**Ind**⁺)は **CPD**⁺と同様にベアードの芳香属性を有するが、正電荷がベンゼン環内に非局在化することによる安定化を受け閉殻一重項が基底状態となる²⁾。先行研究においてインデンに適切な位置に適切な置換基を導入することで、最安定スピン状態を三重項に変換することができることを量子化学計算により見出している³⁾。この結果を踏まえ、本研究では基底三重項になる **Ind**⁺前駆体を合成し、その光反応などを用いて、基底三重項カルボカチオンの発生に挑戦した。発表では、その過渡吸収スペクトルおよび、低温 EPR 測定を用いて **Ind**⁺の電子配置の調査を行った結果について報告する。



1) *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 9, 3017–3018, 2) *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (30), 7075–7083.

3) *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202301226.