

超強酸中でインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾールから発生するカチオンの直接 NMR 観測による陽電子分布と芳香族性

(三重大院工¹) ○岡崎 隆男¹・野村 汰玖人¹

Positive Charge Delocalization and Aromaticity of a Carbocation Generated from Indolo[3,2,1-*jk*]carbazole in Superacid (¹Graduate School of Engineering, Mie University) ○Takao Okazaki,¹ Takuto Nomura¹

Polycyclic arenium ions have attracted much interest due to their aromaticity and charge delocalization mode. Indolo[3,2,1-*jk*]carbazole (**1**) is a polycyclic aromatic compound that contains a nitrogen atom at an internal position of the π -system (Figure 1). We examined a reaction of **1** in superacid by direct NMR observation and DFT calculations and elucidated positive charge delocalization and aromaticity of the generated cation.

Direct NMR observation indicated that **1** was protonated at the C-6 position in CF₃SO₃H. The most deshielded ¹³C and ¹⁵N signals were observed at 159.0 ppm for C-12b, 153.6 ppm for C-5 and C-7, and 180 ppm for N atom. The positive charge of the generated cation (**1H**⁺) was found to be delocalized into mainly C-5, C-7, C-12b, and N atoms according to changes in chemical shifts from those of **1**. The observed cation was found to the most stable protonation cation by the DFT calculations. NICS(1)_{zz} values calculated by GIAO-B3LYP/6-311+G(2d,p) suggested that its 5-membered rings are non-aromatic.

Keywords: Carbocation, Indolo[3,2,1-*jk*]carbazole, Superacid, DFT calculations, NMR

アレーニウムイオンは芳香族化合物の反応中間体として、電子構造や芳香族性に興味をもたれている。本研究では、窒素原子を含む非交互多環芳香族化合物であるインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール(**1**)を合成し、超強酸中の反応を直接 NMR 観測と DFT 計算によって調べた(Figure 1)。さらに、電子構造と芳香族性について解明した。

1 を超強酸である CF₃SO₃H と反応させたところ、暗黄色溶液を得た。直接 NMR 観測したところ、6 位がプロトン化したカチオン **1H**⁺が生成したことがわかった。¹³C NMR において、最も低磁場側には、159.0 ppm (C-12b)、153.6 ppm (C-5, C-7)のピークが観測された。¹⁵N NMR は、180 ppm に観測された。**1** とのケミカルシフト差から、陽電荷は、主に C-5 と C-7 と N 原子に非局在化していた。DFT 計算により、**1H**⁺は、最も安定なカチオンであり、NICS(1)_{zz}により 5 員環は非芳香族であると示唆された。

以上の結果により、**1** を超強酸と反応させたところ、6 位にプロトン化してカチオン **1H**⁺が生成した。カチオン **1H**⁺は最も安定であることがわかった。

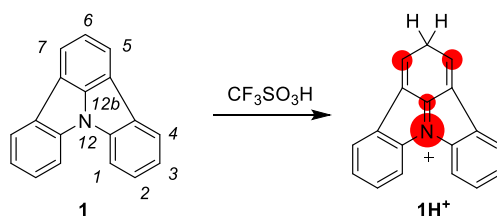


Figure 1. A reaction of **1** in CF₃SO₃H and positive charge delocalization of **1H**⁺. Red circles are roughly proportional to changes in ¹³C and ¹⁵N data ($\Delta\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta\delta^{15}\text{N}$) from those of **1** (threshold is 10 ppm).