

アザインドール骨格をもつオクタアザ[8]サーキュレンの合成とそのプロトン化挙動

(名大院工) ○赤堀 周平・忍久保 洋・三宅 由寛

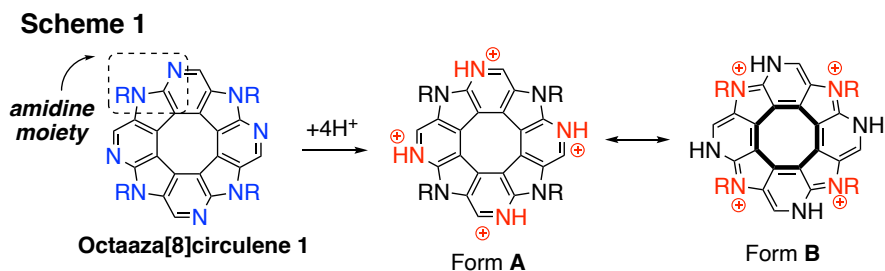
Synthesis of Octaaza[8]circulenes Containing Azaindole Units and Their Protonation Behavior
(Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Shuhei Akahori, Hiroshi Shinokubo, Yoshihiro Miyake

7-Azaindole, which has an amidine moiety, changes its electronic structure and luminescence property by complexation with carboxylic acids and sulfonic acids. Recently, we have succeeded in the synthesis of octaaza[8]circulenes **1** containing four azaindole units. Titration experiments of **1** with methanesulfonic acid revealed the formation of the tetraprotonated species in solution. Single-crystal X-ray diffraction analysis and theoretical calculations of octaaza[8]circulenes **1** suggested the enhanced contribution of the 8π antiaromatic character in the central cyclooctatetraene unit due to the delocalization of its positive charges.

Keywords : Circulene, 7-Azaindole, Pyridine, Pyrrole, Protonation

アミジン部位をもつ 7-アザインドールはカルボン酸やスルホン酸と会合体を形成し、電子構造および発光特性が変化することが知られている。最近、我々はアザインドール骨格をもつオクタアザ[8]サーキュレンの合成に成功した^[1]。本研究では**1**のプロトン化挙動を調べた。**1**はプロトン化で生じる正電荷の非局在化によって、中央の八員環構造に由来した環状共役 (Form B) が発現し、電子状態に影響を与えると予想される (Scheme 1)。

メタンスルホン酸を用いた滴定実験から、**1**は溶液中でテトラプロトン化体を生成することが明らかになった。さらに単結晶 X 線構造解析と理論計算より、**1**のテトラプロトン化体は正電荷が分子全体に非局在化し、その結果、八員環に由来する反芳香族性の寄与 (Form B) が発現することを明らかにした。本発表ではその性質について詳細に議論する。



[1] 赤堀 周平、加賀 敦志、依光 英樹、忍久保 洋、三宅 由寛、日本化学会第100 春季年会 2C3-46(2020).