

## アズレンに *m*-キノジメタン骨格を組み込んだ炭化水素の合成検討

(阪大院工) 堀井 康稀・○廣瀬 道祥・小西 彬仁・安田 誠

Syntheses of Azulene Derivatives Embedding a *m*-Quinoidal Structure (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Koki Horii, ○Michiyoshi Hirose, Akihito Konishi, Makoto Yasuda

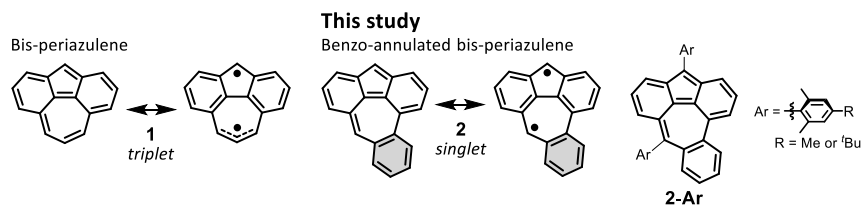
Non-alternant hydrocarbons including odd-membered rings are subject to investigations of the structure–property relationship. Recently, the unique properties of non-alternant hydrocarbons have been investigated thanks to advances in synthetic methods.

The synthesis of bis-periazulene **1**, which is a non-alternant isomer of pyrene, has been attempted, but it did not succeed. Although **1** is a Kekulé molecule whose ground state should be of singlet nature, the theoretical calculations predicted that the ground state of **1** is triplet. In this study, we designed a benzo-annulated bis-periazulene **2**. Both **1** and **2** are described as a resonance mixture between the canonical closed-shell structure and a diradical structure involving the *m*-quinoidal subunit. In benzo-annulated bis-periazulene **2**, the effect of benzo-annulation induces the localization of an unpaired electron on the seven-membered ring. DFT calculations suggested that **2** has a singlet ground state which is contrast to **1** due to the benzo-annulation. The details of the syntheses of benzo-annulated bis-periazulene derivatives will be presented.

**Keywords** : Azulene;  $\pi$ -Conjugated System; Open-shell Character; Non-alternant Hydrocarbon

奇数員環を含む $\pi$ 共役系は非交互炭化水素<sup>1)</sup>と呼ばれ、その構造と性質の関係について興味を持たれてきた。近年、合成法の発展により様々な非交互炭化水素が合成され、特有の分光学的性質や酸化還元特性を持つことが報告されている。

ビスペリアズレン**1**はピレンの非交互異性体であり、今なお未知化合物として知られる。**1**はケクレ構造を持つにもかかわらず基底三重項であると予測され<sup>2)</sup>、その電子構造に興味を持たれる。本研究では、**1**にベンゾ縮環を施したベンゾビスペリアズレン**2**に着目した。分子**1**と**2**はいずれも、*m*-キノジメタン骨格を含み開殻構造との共鳴混成体で記述できるが、**2**ではベンゾ縮環の効果により7員環上に誘起する不対電子は強く局在化すると考えられる。理論計算からは、**2**の基底状態は一重項へ転ずると示唆され、縮環様式とスピン多重度の関係について興味を持たれる。本発表では、速度論的保護のため嵩高いアリール基を導入した**2-Ar**の合成検討の詳細について述べる。



(1) a) K. Hafner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 165. b) Y. Tobe, *Chem. Rec.* **2015**, 15, 86. c) A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 195.

(2) M. Nendel, B. Goldfuss, K. N. Houk, K. Hafner, U. Grieser, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, 102, 397.