

アントリル骨格で π 拡張した Thiele's 炭化水素の合成と物性

(阪大院理) ○西内 智彦・相原 星斗・久保 孝史

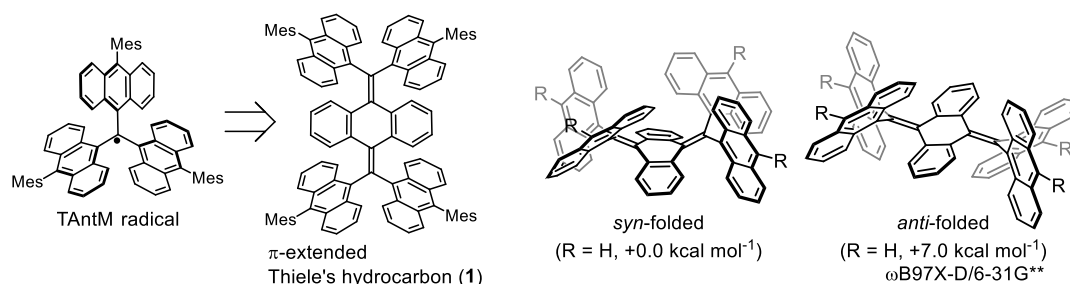
Synthesis and Properties of π -Extended Thiele's Hydrocarbon by Anthryl Units (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Tomohiko Nishiuchi, Seito Aibara, Takashi Kubo

Tri(9-anthryl)methyl (TAntM) radical, which is π -extended trityl radical with bulkiness, shows extreme high tolerance under air, facilitating its handling. In addition, the large anthryl units in TAntM radical readily rotate in solution, affording a dimer structure. In this work, we synthesized π -extended Thiele's hydrocarbon **1**, which all aromatic rings totally replaced by anthryl units, to elucidate the relationship between its properties and the π -extension as well as the bulkiness. Although a biradical nature in **1** could not be confirmed, **1** possesses a *syn*-folded structure as a stable form in solution and its dynamic behavior was observed by VT-NMR measurement. On the other hand, in solid state, the absorption wavelength was red-shift from that in solution and an *anti*-folded structure was confirmed by X-ray analysis. In this presentation, the synthesis and properties of compound **1** will be discussed.

Keywords : Biradical, Anthracene, π -Cluster, Three-dimensional structure, Mechanochromism

我々はこれまでにトリチルラジカルの π 骨格を嵩高いアントリル基に置換した TAntM ラジカルを合成し、空気下でも容易に取り扱える非常に高い安定性を有することや溶液中における大きな構造変化を伴った分子間の二量化挙動について明らかにした¹⁾。本研究では、Thiele's 炭化水素の芳香環を全てアントリル基で π 拡張した化合物 **1** を合成し、アントリル基による π 拡張および嵩高さが物性に与える影響について明らかにすることを目的とした。

嵩高いアントリル基の導入による Thiele's 炭化水素骨格のビラジカル性の発現を確認するには至っていないが、化合物 **1** は室温溶液中で幅広い ¹H NMR シグナルを与え、分子全体が折れ曲がった *syn*-folded 構造が大きな動的挙動を有していることが温度可変 NMR によって分かった。固体状態では、その吸収波長は溶液状態よりも長波長シフトし、X 線結晶構造解析により *syn*-folded 構造よりも不安定な *anti*-folded 構造として存在することが分かった。これは分子間のアントラセン骨格同士の相互作用によって高エネルギー化学種が得られると考えられる。本発表では合成および各種物性の詳細について報告する。



1) T. Nishiuchi, S. Aibara, T. Kubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 16516.