シクロペンタ[*a*]ペンタレン構造を有する炭化水素ラジカルとその酸化還元種の合成と物性

（阪大院基礎工）○横田　衛・木村　祐太・清水　章弘・新谷　亮

Synthesis and Properties of a Hydrocarbon Radical Having Cyclopenta[*a*]pentalene Structure and Its Redox Species

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Mamoru Yokota, Yuta Kimura, Akihiro Shimizu, Ryo Shintani

Some hydrocarbon radicals exhibit amphoteric redox properties, which causes a significant change in the aromaticity of redox species. In this regard, cyclopenta[*a*]pentalenyl radical gives a 10π-electron aromatic cation by one-electron oxidation and a 12π-electron antiaromatic anion by one-electron reduction. However, due to the synthetic difficulty and high reactivity, it has not been synthesized including its derivatives. Therefore, their structures and electronic properties remain to be elucidated.

In this study, we report the synthesis and isolation of dibenzocyclopenta[*a*]pentalenyl cation and radical derivatives based on a molecular framework constructed using the rhodium-catalyzed stitching reaction developed in our group (Figure 1).[1] The amphoteric redox properties were confirmed by the electrochemical analysis using cyclic voltammetry, and the high stability of the radical was indicated by the UV-vis spectra.

Keywords : Radical; Cation; Cyclopenta[a]pentalene; Aromaticity; Antiaromaticity

炭化水素ラジカルには両性の酸化還元特性を示し、酸化還元種の芳香族性が大きく変化するものがある。例えば、シクロペンタ[*a*]ペンタレニルラジカルは一電子酸化により 10π電子の芳香族カチオンを、一電子還元により 12π電子の反芳香族アニオンを与える化学種であるが、合成の難しさと高い反応性から、このラジカルやその誘導体はこれまで合成されておらず、それらの構造や電子特性は未解明である。

本研究では、我々が開発したロジウム触媒を用いた縫合反応で構築される分子骨格を基に[1]、ジベンゾシクロペンタ[*a*]ペンタレニルカチオンとラジカル誘導体を合成・単離した (Figure 1)。電気化学測定によりこのラジカルが両性の酸化還元特性を示すことがわかり、紫外可視吸収スペクトルによりラジカルの高い安定性が示された。

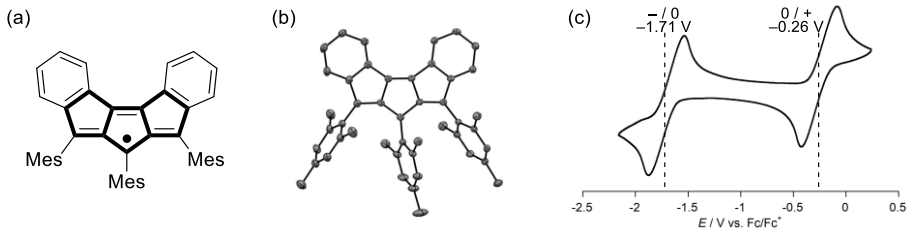

Figure 1. a) Structure, b) Crystal structure, and c) CV measurement of radical.

[1] Shintani, R.; Kishikawa, S.; Nakamura, K.; Tsuda, T.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1072.

© The Chemical Society of Japan