

N,N'-ジメチル-2,7-ジアザピレニウムジカチオンの還元と還元体の性質

(名大院工) ○仲里 巧・竹腰 遥・忍久保 洋・三宅 由寛

Reduction of *N,N'*-dimethyl-2,7-diazapyrenium dications and their properties (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Takumi Nakazato, Haruka Takekoshi, Hiroshi Shinokubo, Yoshihiro Miyake

N,N'-Dimethyl-2,7-diazapyrenium dications are the class of π -extended methyl viologens. Two electron reduction of the diazapyrenium dication should provide a 16π antiaromatic system with a quinoid structure. Here we have succeeded in isolation and characterization of the two-electron reduction species of *N,N'*-dimethyl-2,7-diazapyrenium dications. In this presentation, we will disclose their structure and properties.

Keywords : 2,7-Diazapyrene; Quinoid structure; π -Extended viologen; Antiaromaticity

メチルビオロゲンのピリジン環をエテン架橋した *N,N'*-ジメチル-2,7-ジアザピレニウムジカチオンは優れた発光性と電子受容性を有することから、盛んに研究されている。また、その二電子還元体は外周部を経由する 16π 反芳香族性の発現が期待できる。しかし、二電子還元体の報告例はあるものの、吸収スペクトルから生成が示唆されているのみであり、単離、構造や物性については研究されていない^[1]。今回われわれは、外周部にアリール基をもつ *N,N'*-ジメチル-2,7-ジアザピレニウムジカチオン **1** をデカメチルコバルトセンで還元し、対応する還元体 **2** の合成・単離に成功した(**Scheme 1**)。X 線結晶構造解析の結果、**2a** は平面からわずかに歪んだ構造をとっており、窒素上のメチル基も π 平面から浮き上がっていた(**Figure 1**)。また、**2b** の ^1H NMR スペクトルを測定したところ、ジアザピレン骨格のプロトンシグナルが芳香族化合物であるジアザピレンよりも高磁場側に観測された。これは二電子還元体 **2** における常磁性環電流の影響を示唆している。また、NICS 計算や ACID プロットからも常磁性環電流の存在を支持する結果が得られた。これより、**2** は外周部を経由する 16π 反芳香族性の寄与をもつと考えられる。

Scheme 1

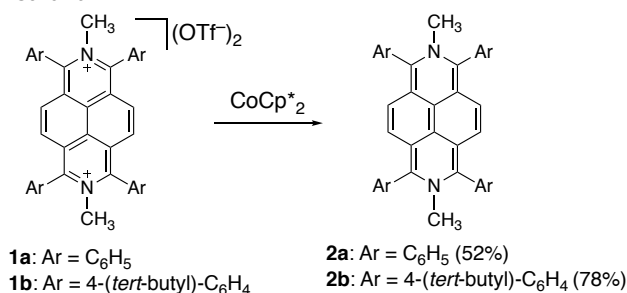
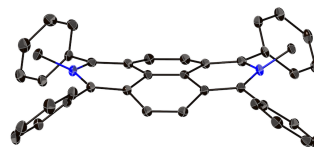


Figure 1



[1] Waldhor, E.; Zulu, M. M.; Zalis, S.; Kaim, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1197.