フルオレニルを基盤とする環状四量体化合物の合成およびそのアニオン化に関する研究

(阪大院理) ○上野 佳子・西内 智彦・久保 孝史

Studies on the synthesis of a fluorenyl-based cyclic tetrameric compound and its anionization (*Graduate School of Science, Osaka University*) CKako Ueno, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

Closely positioned radical units have a covalent bonding interaction between unpaired electrons. The purpose of this study is the investigation of the weekly interacted states of radical unit. We designed a tetraradical compound based on a cyclic fluorenyl tetramer. Because a cyclic tetramer compound is rigid, it is expected that the weekly interacted electronic states may be retained by controlling the degree of proximity of radicals.

In this study, we have synthesized **6** from 4-*tert*-butylaniline in five steps and a cyclic tetramer compound **7** through intramolecular cyclization at the same time as intermolecular cyclization. We determined the structure of **7** by X-ray crystal analysis. Finally, we have successfully generated tetraanion **8** with *n*-BuLi. ¹H NMR of **8** suggested that the four fluorenyl rings were equivalent. We also studied the synthesis of tetraradical **1** by the oxidation of **8**. *Keywords: Tetraanion; Fluorenyl anion; Tetraradical*

ラジカル種を空間的に近接させると不対電子間に共有結合性相互作用が生まれる。 このラジカル種同士の相互作用が弱い化合物の物性を明らかにするべく、4 つのフル オレニルによる環状四量体化合物を骨格としたテトララジカル分子 **1** を設計した。 この環状四量体化合物は堅固な骨格である為に、ラジカル間の接近の程度を抑えて弱 く相互作用した状態を作りだすことが期待できる。

本研究では、最初に 4-tert-butylaniline から 5 段階の反応を行い、6 を合成した。次に 6 の分子内環化と分子間環化を同時に行い、環状四量体化合物 7 を合成した。その構造は、X 線結晶構造解析より決定した。最後に 7 を n-BuLi と反応させて、テトラアニオン 8 を生成することに成功した。なお、8 の 1 H NMR は、4 つのフルオレニル環が等価であることを示唆していた。また、8 の酸化を行うことで、テトララジカル 1 の合成を検討した。