

アントリル骨格で π 拡張した Chichibabin's 炭化水素の合成と物性

(阪大院理) ○相原 星斗・西内智彦・久保孝史

Synthesis and Properties of π -Extended Chichibabin's Hydrocarbon by Anthryl Units (Graduate School of Science, Osaka University) ○Seito Aibara, Tomohiko Nishiuchi, 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 chichibabin's hydrocarbon **2**, 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. **2** has two conformations such as closed-shell folded and open-shell twisted forms (Figure 1). The synthesized yellow solid **2** was found to be a folded form from X-ray structural analysis. Interestingly, the yellow solid **2** was turned into green by grinding. ESR measurement of the green solution gave a typical spectrum of the triplet state (Figure 2). However, the green color quickly changed to yellow, affording the folded form, in the solution at room temperature. Therefore, the intramolecular spin-spin interaction is strong, which overcome the steric hindrance of the central bianthryl unit. In this presentation, the synthesis and properties of compound **2** will be discussed.

Keywords: Chichibabin's hydrocarbon, Biradical, Anthracene, 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、Chichibabin'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 **2** 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。**2** は閉殻の folded 構造と開殻の twisted 構造の二つの異なる構造をとることができる (図 1)。合成した黄色固体 **2** は X 線構造解析の結果から folded 構造をとっていることが分かった。興味深いことに **2** の黄色固体はすりつぶしやジカチオン体の還元によって twisted 構造由来の緑色に変化し、その緑色溶液の ESR 測定を行うと三重項状態に典型的なスペクトルを与えた (図 2)。しかしその緑色は溶液中、室温で速やかに黄色へ変化したことから、分子内のスピン間相互作用は強いと考えられる。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。

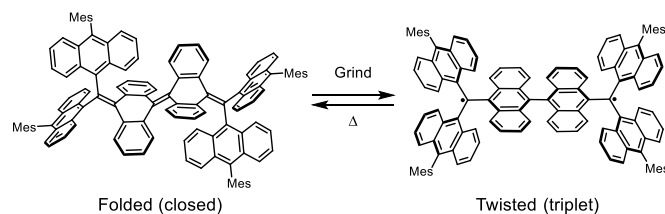


図 1. 化合物 **2** の構造変化

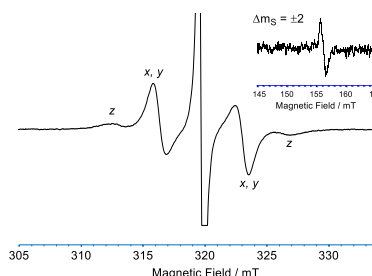


図 2. 化合物 **2** (Twisted) の ESR スペクトル

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