

芳香族性の制御を指向したカルボニル架橋 HPHAC の合成と物性

(愛媛大院理工¹・愛媛大ADRES²) ○上野 敦¹・沖 光脩¹・高瀬 雅祥¹・森重樹²・宇野 英満¹

Synthesis and properties of carbonyl-bridged HPHAC whose aromaticity can be tuned
(¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²Advanced Research Support Center, Ehime University)

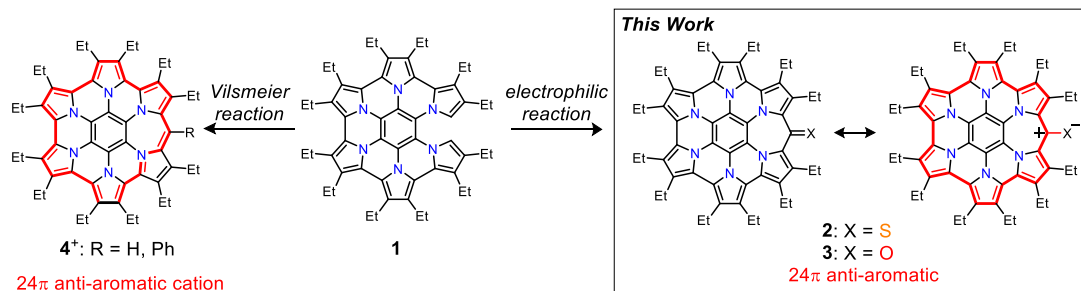
○Atsushi Ueno¹, Kosuke Oki¹, Masayoshi Takase¹, Shigeki Mori² and Hidemitsu Uno¹

Hexapyrrolohexaazacoronene (HPHAC) shows a reversible redox, unlike a hydrocarbon analog of HBC, and is 22π aromatic in the dication state^[1]. Recently, we have synthesized a methine carbon-bridged analog of HPHAC 4^+ exhibiting 24π anti-aromaticity^[2]. In this work, we designed and synthesized carbonyl-bridged HPHACs **2** and **3**. Carbonyl-bridged HPHACs whose aromaticity can be tuned depending on the polarization (**Scheme 1**). In addition, two reversible oxidation waves were observed in both **2** and **3** by electrochemical measurements, the dications were prepared by chemical oxidation. The aromaticity of those was investigated by X-ray structural analysis, NMR measurements, and DFT calculations.

Keywords : Aromaticity, Polycyclic aromatic hydrocarbon, Tropone, Pyrrole, Redox property

含窒素ナノグラフェンの一つのヘキサピロロヘキサアザコロンネン (HPHAC) は、可逆な酸化還元を示し、 22π 芳香族性を示す安定なジカチオン種を得られることが知られている^[1]。最近我々は、HPHAC **1** に sp^2 炭素で架橋した類縁体 4^+ を合成し、 24π 反芳香族性を示すことを報告した^[2]。本研究ではカルボニル架橋を構築できれば、外的刺激によるカルボニル部位の分極に応じて芳香族性の制御が可能と考え、新規 π 拡張 HPHAC の合成に取り組んだ。

1 とチオホスゲンの求電子反応によりチオカルボニル基及びカルボニル基で架橋された π 拡張 HPHAC **2, 3** を合成し (**Scheme 1**)、単結晶X線結晶構造解析で構造を決定することに成功した。CV 測定によって 2つの可逆な酸化波が観測されたため、ジカチオン種の単離も行った。さらに化合物 **2** のチオカルボニル基に対するアルキル化にも成功した。NMR、DFT計算からこれらの芳香族性について調査した。



Scheme 1. Synthesis of 4^+ by vilsmeier reaction and **2, 3** by electrophilic reaction.

1) M. Takase *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5524.

2) K. Oki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 16255.