

カルバゾール骨格を有する開殻性双性イオンの合成と物性

(阪大院基礎工) ○藤田 淳生・清水 章弘・新谷 亮

Synthesis and Properties of Open-Shell Zwitterions Having a Carbazole Moiety

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Atsuo Fujita, Akihiro Shimizu, Ryo Shintani

Open-shell π -conjugated molecules with quinoidal structures have been actively studied in recent years. In contrast, only a few studies have been reported on open-shell π -conjugated molecules that can be described as resonance hybrids of zwitterion and biradical structures, and hence, their electronic state and physical properties have not been fully elucidated. Previously, we designed and synthesized *m*-quinodimethane-based zwitterion **1** and clarified its open-shell character.¹ Herein, we report the synthesis and isolation of analogous open-shell zwitterion **2** with a carbazole unit, and clarified its structure and physical properties (Figure 1a).

2 was synthesized in six steps and the structure was confirmed by X-ray crystal structural analysis (Figure 1b). **2** exhibited an NIR absorption at 1280 nm in THF and amphoteric redox properties with ΔE^{redox} of 1.14 eV in CH_2Cl_2 , indicating that the HOMO–LUMO energy gap of **2** is smaller than that of **1**. The singlet-triplet energy gap of **2** was found to be smaller than that of **1** by the variable-temperature ^1H NMR measurements.

Keywords : Zwitterion; Betaine; Carbazole; *m*-Quinodimethane; Biradical

近年、キノイド構造を有する開殻性 π 共役分子が盛んに研究されている。しかし、双性イオンとビラジカル構造の共鳴混成体として記述される開殻性 π 共役分子は研究例が少なく、電子状態や物性が十分に解明されていない。我々はこれまでに *m*-キノジメタンを基盤とする双性イオン **1** を合成し、その開殻性を明らかにしてきた¹。本研究では、*m*-キノジメタンを基盤とし、カルバゾール構造を有する開殻性双性イオン **2** の合成・単離を行い、その構造と物性を明らかにした (Figure 1a)。

2 を 6 段階で合成し、X 線結晶構造解析により構造を決定した (Figure 1b)。**2** は近赤外吸収 (1280 nm, in THF) と、両性の酸化還元特性 ($\Delta E^{\text{redox}} = 1.14$ eV, in CH_2Cl_2) を示し、HOMO と LUMO のエネルギー差が **1** よりも小さいことがわかった。温度可変 ^1H NMR 測定により、**2** の基底一重項と熱励起三重項のエネルギー差は **1** よりも小さいことが明らかになった。

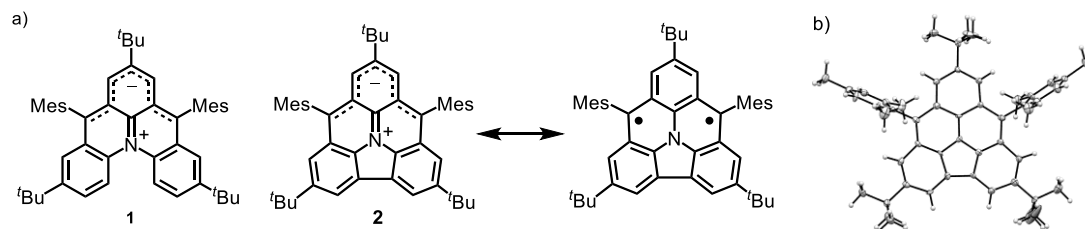


Figure 1. a) Structures of **1** and **2**, and b) the crystal structure of **2**.

1. Arikawa, S.; Shimizu, A.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6415.