

カチオンキャッピングアプローチによる安定化：複数の 14 π 芳香族ユニットから成る炭化水素ジカチオンの単離と性質

(北大院理¹・阪大院基礎工²) 林 裕貴¹・鈴木 修一²・鈴木 孝紀¹・○石垣 侑祐¹
 Stabilization by Cation-capped Orthogonal Approach: Isolation and Properties of a Series of Hydrocarbonic Dications with Multiple 14 π -Aromatic Units (¹*Faculty of Science, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) Yuki Hayashi,¹ Shuichi Suzuki,² Takanori Suzuki,¹ ○Yusuke Ishigaki¹

A series of six dications composed of pure hydrocarbons with one to six non-substituted 9,10-anthrylene units end-capped with two dibenzotropyliums were designed and synthesized to elucidate the electronic properties of huge oligo(9,10-anthrylene) backbones (Figure 1). Their structures were successfully determined by X-ray analyses even in the case of eight planar 14 π -electron units, revealing that all dications adopt almost orthogonally twisted structures between neighboring units. Spectroscopic and voltammetric analyses show that neither the significant overlap of orbitals nor the delocalization of electrons between 14 π -electron units occurs due to the orthogonally twisted geometry even in solution.

Keywords: Dibenzotropylium; Oligoanthrylene; Stimuli-Responsive Molecules; Dication; Biradical

本研究では、末端をジベンゾトロピリウムでキャッピングした一連のジカチオンを設計し、1~6個の9,10-アントリレンユニットを有する誘導体を合成した(図1)。純粋な炭化水素から成るにもかかわらず、X線結晶構造解析及び分光学的測定による調査が可能なほどにこれらのオリゴアントリレンは安定であり、一般的な有機溶媒に対し高い溶解性を示した。固体及び溶液の両状態において各14 π 芳香族ユニットは直交した構造をとることを見出し、これによりユニット間の電子的相互作用がほとんどないことが示された。その結果、さらなる酸化により多価カチオンの可逆的な形成が可能となり、アントリレンユニットと同じ数の電子の放出に対応する酸化過程が観測され、オリゴアントリレンの電子的特性を初めて明らかにした。さらに、二電子還元によって生じたビラジカルとキノジメタン構造の熱力学的安定性がユニット数に応じて異なるため、アントリレンの数によって応答挙動を変調可能なことを見出した^[1]。

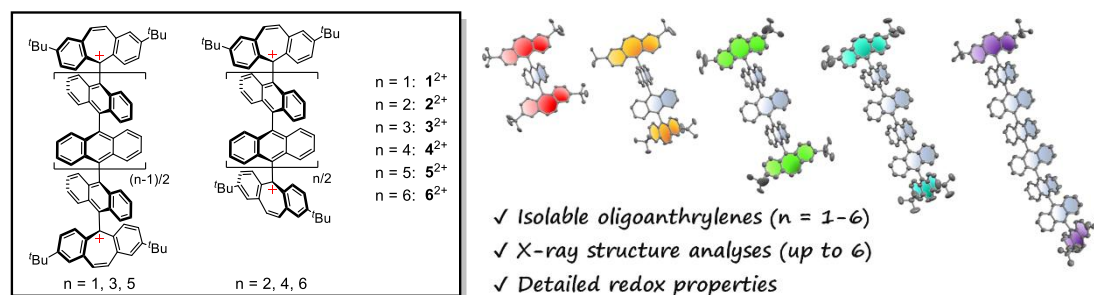


Figure 1. 本研究により新たに単離したオリゴアントリレン誘導体 1^{2+} – 6^{2+} と X 線構造

[1] Y. Hayashi, S. Suzuki, T. Suzuki, Y. Ishigaki,* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, in press. [DOI: [10.1021/jacs.2c12574](https://doi.org/10.1021/jacs.2c12574)]