

ガルフ部位を有するコア拡張アザコロネン類の合成と物性

(愛媛大院理工¹・愛媛大 ADRES²) ○松永昂之¹・沖 光脩¹・高瀬雅祥¹・森 重樹²・奥島鉄雄¹・宇野英満¹

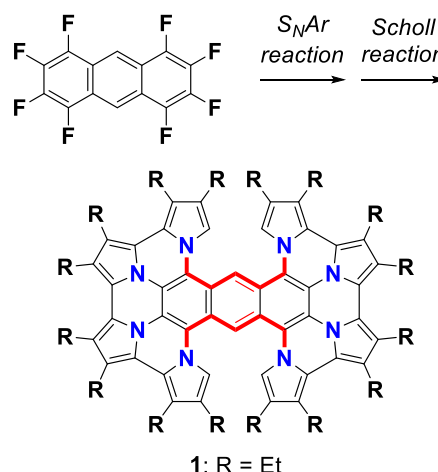
Synthesis and Properties of Core-Expanded Azacoronenes with Gulf Sites (¹Graduate School of Science and Engineering, and ²Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University) ○Takayuki Matsunaga,¹ Kosuke Oki,¹ Masayoshi Takase,¹ Shigeki Mori,² Tetsuo Okujima,¹ and Hidemitsu Uno¹

A core-expanded azacoronene **1** with anthracene unit was synthesized from octafluoroanthracene through S_NAr reaction and Scholl reaction. The formation of **1** was confirmed by LDI-TOF MS, and the X-ray diffraction analysis revealed its ladder-type conformation. From the CV experiment, multiple reversible oxidation waves were observed in low potential region, and stabilization in the tetracation state was suggested. Upon addition of the oxidant, the UV-vis-NIR absorption spectrum drastically changed with isosbestic points. In addition, the ¹³C-NMR spectrum indicated the possibility of global aromaticity in the tetracation state. Physical properties and DFT calculation of oxidized species will also be reported in detail.

Keywords : Azacoronene; Gulf site; Redox properties; S_NAr reaction; Scholl reaction

ピロール縮環アザコロネン (HPHAC) は、多段階の可逆的な酸化還元挙動を示す平面分子であり、ジカチオン状態では大環状共役に基づく芳香族化合物となる^[1]。最近我々は、放射状にπ拡張した HPHAC^[2]やコア拡張した類縁体^[3]において、HPHAC の特徴的な性質を保ちながらも、立体的な要因により湾曲分子となることを明らかにした。本研究では、アントラセンをコアとするπ拡張アザコロネン類及びその酸化種の物性調査を試みた。分子骨格にガルフ部位を導入することにより、さらなる誘導化に向けた前駆体とすることが可能となる。

ジエチルピロールを用いたオクタフルオロアントラセンへの S_NAr 反応及び Scholl 反応によって目的化合物 **1** を合成した。合成は LDI-TOF MS および X 線構造解析により確認され、ラダー型のコンフォメーションが明らかとなった。電気化学測定により複数の可逆な酸化波が観測され、テトラカチオン種の ¹³C NMR 測定によりグローバル芳香族性の可能性が示唆された。一方、ジカチオン種は DFT 計算から高い開殻ジラジカル性の寄与の存在が示唆されている。



[1] M. Takase *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5524–5527.

[2] Y. Sasaki *et al.* *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 4290–4295.

[3] K. Oki *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10430–10434.