

ナフタレン周縁部に非局在化する σ ジラジカル の創製

(埼玉大院理工¹・クロスアビリティ²・立教大理³) ○田中 泰地¹・川口 倫子¹・石村 和也²・箕浦 真生³・長嶋 宏樹¹・古川 俊輔¹・谷口 弘三¹・斎藤 雅一¹

Creation of σ -Diradical Circularly Delocalized on the Periphery of Naphthalene (¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ² X-Ability, ³ Department of Chemistry, School of Science, Rikkyo University) ○Taichi Tanaka,¹ Tomoko Kawaguchi,¹ Kazuya Ishimura,² Mao Minoura,³ Hiroki Nagashima,¹ Shunsuke Furukawa,¹ Hiromi Taniguchi,¹ Masaichi Saito¹

π -Delocalized radicals have long been investigated, and those with high spin states have been synthesized. On the other hand, σ -delocalized radicals in which unpaired electrons are delocalized in σ -symmetric orbitals remain limited, and those with high spin states are fascinating synthetic targets.

We have already focused on a compound with a σ -delocalization system due to selenium functionalities on the periphery of naphthalene. Its dication possesses a closed-shell structure where positive charges are localized on two selenium atoms at the peri positions. In this study, we have investigated the two-electron oxidation of octakis-(phenylsulfanyl)-naphthalene **1**, and found that the resulting dication **2** can adopt a thermally excited triplet state.

Keywords : σ -Delocalized System; σ -Radical; Naphthalene; Sulfur

π 非局在ラジカルは古くから研究され、種々のスピン多重度の大きいラジカル種が合成されている。一方、 σ 対称性軌道に不対電子が非局在した σ 非局在ラジカルの例は限られており、スピン多重度の大きいラジカル種の開拓は興味深い研究課題である

当研究室では、ナフタレンの周縁部にセレン官能基による σ 非局在電子系を有する化合物を合成し、その二電子酸化反応を試みたところ、得られたジカチオンは正電荷がペリ位の二つのセレン原子上に局在化した閉殻分子であった (Figure 1)。そこで本研究では、セレン原子よりも小さな硫黄原子を導入するとペリ位原子上の相互作用が弱まり、スピン多重度の大きいジカチオン種が生じると考え、オクタキス(フェニルスルファニル)ナフタレン **1** の二電子酸化を試みた。

化合物 **1** に二当量の酸化剤を加え、ジカチオン **2** の合成・単離に成功した (Scheme 1)。低温で X 線構造解析を行ったところ、予測通りにセレンの系よりも広範囲な五つの硫黄原子間で相互作用をもつ分子であることを明らかにした (Figure 2)。その電子状態を解明するべく、温度可変の EPR および SQUID を測定したところ、ジカチオン **2** は熱励起三重項状態をとる分子であることを明らかにした。

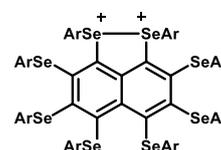
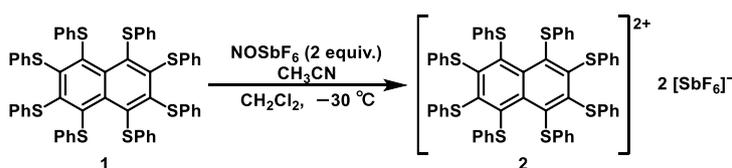


Figure 1 Octakis-(arylselanyl)-naphthalene dication.



Scheme 1 Preparation of dication **2**.

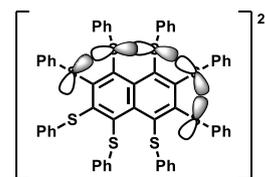


Figure 2 Interactions found in **2** in the solid state.