

## ヘキサアリールジメチレンシクロブテン誘導体の合成とその酸化還元挙動

(北大院理<sup>1</sup>・北大創成研究機構<sup>2</sup>・北大理<sup>3</sup>) 島尻拓哉<sup>1,2</sup>・○津江大雅<sup>3</sup>・石垣侑祐<sup>1</sup>・鈴木孝紀<sup>1</sup>

Preparation and Redox Behavior of Hexaaryldimethylenecyclobutene Derivatives (<sup>1,3</sup>*Faculty of Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>Creative Research Institution, Hokkaido University*) Takuya SHIMAJIRI,<sup>1,2</sup> ○Taiga TSUE,<sup>3</sup> Yusuke ISHIGAKI,<sup>1</sup> Takanori SUZUKI<sup>1</sup>

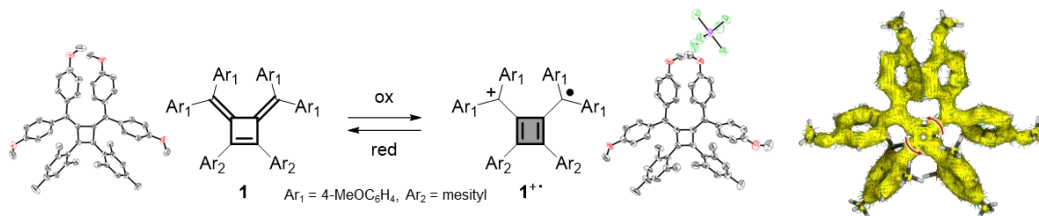
Dimethylenecyclobutene, a constitutional isomer of benzene, has essentially attractive redox properties since a cyclobutadiene structure, which is a representative anti-aromatic compound, is formed upon oxidation. However, preparation and the study on the oxidation of dimethylenecyclobutene are challenging because of the large distortion energy of a four-membered ring. Herein, we designed hexaaryldimethylenecyclobutene **1** considering the steric protection and electronic stabilization of corresponding cationic species by aryl groups with proper substituents. Preparation of hexaaryldimethylenecyclobutene **1** was achieved by a novel approach via propargyl cation as a key intermediate. Upon one-electron oxidation of hexaaryldimethylenecyclobutene **1**, cyclobutadiene derivative **1<sup>+</sup>** was quantitatively obtained as a stable entity which exhibits absorption band expanding to the IR region. Furthermore, anti-aromaticity of cyclobutadiene derivative **1<sup>+</sup>** was studied by the theoretical calculations in detail.

**Keywords** : *highly strained compound; X-ray analysis; redox response systems*

ベンゼンの構造異性体であるジメチレンシクロブテンは、酸化によって反芳香族であるシクロブタジエンを形成することから、魅力的な酸化還元特性が期待される(スキーム1)。一方、四員環構造の歪みのために不安定であり、その合成例は限られている<sup>[1-3]</sup>。また、酸化還元特性は未解明である。そこで、対応するカチオン種を立体的・電子的に安定化するヘキサアリールジメチレンシクロブテン **1** を設計した。現在までに、プロバルギルカチオンを鍵中間体とした独自のアプローチにより、**1** の合成に成功し、その酸化還元応答について調査した。その結果、**1** に対して一当量の酸化剤を作用させることで、シクロブタジエン誘導体 **1<sup>+</sup>** の単離・結晶構造解析にも成功し、IR 領域にわたる吸収特性を示すことを明らかにした。また、理論計算によりシクロブタジエン誘導体 **1<sup>+</sup>** の反芳香族性を強く支持する結果を得たので、その詳細を報告する。

Scheme 1. Redox interconversion between **1** and **1<sup>+</sup>**.

ORTEP drawings: Hydrogen atoms are omitted for clarity in X-ray structures.



[1] W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3308-3309.

[2] M. Iyoda, A. Mizusuna, M. Oda, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 149-152.

[3] X. Huang, B. Chen, P. Li, D. Ji, J. Liu, H. Zheng, S. Yang, Y. Hu, B. Wan, X. Hu, C. Fu, Y. Huang, J. Zheng, Q. Chen, S. Ma, *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 1185-1192.