

ヘキサベンゾコロネン骨格をもつ二重凹面型開殻分子の合成と構造

(阪大院基礎工) ○宇野颯汰・鈴木修一・直田 健

Synthesis and Structure of Double-concave Open-shell Molecule Having Hexabenzocoronene Skeleton (*Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Souta Uno, Shuichi Suzuki, and Takeshi Naota

In this session, we will describe, “Synthesis and Structure of Double-concave Open-shell Molecule Having Hexabenzocoronene Skeleton”.

Keywords : Hexabenzocoronene, Radical Cation, Near-infrared Absorption

開殻 π 電子系分子は磁気特性、容易な酸化還元特性や特異な光物性を示すことから近年、注目を集めている。最近我々は、柔軟な π 電子構造や集積構造をもつラジカルカチオンに注目し、それらを利用した近赤外吸収特性や磁気特性の新奇制御法を開拓している¹⁻³。今回、周辺置換基により二重凹面型の曲面 π 電子系をもつヘキサベンゾコロネンのラジカルカチオン **1**^{•+} を設計、合成し、赤外領域付近まで吸収バンドを有することがわかった。

化合物 **1** は既報に従って合成した⁴。化合物 **1** のサイクリックボルタモグラムでは +0.26 V vs Fc/Fc⁺ で可逆的な一電子酸化波を示し、ラジカルカチオン **1**^{•+} は安定であると予想された。実際、**1**^{•+}•SbF₆⁻ が化学酸化によって安定な化学種として単離された。化合物 **1**^{•+}•SbF₆⁻ のジクロロメタン中での電子スペクトルは 940 nm で強い吸収を示し、さらに 2000 nm 以上の領域に幅広い吸収をもつことが分かった (Figure 1b)。ジクロロメタンとヘキサフルオロベンゼン (HFB) から得られた結晶を用いた **1**^{•+}•SbF₆⁻ の XRD 解析では、二重凹面型構造に二つの HFB が包摂することがわかった (Figure 1c)。また、ラジカルカチオン **1**^{•+} の凹型構造の深さが中性体 **1** よりも少し浅くなっていることが明らかとなった。

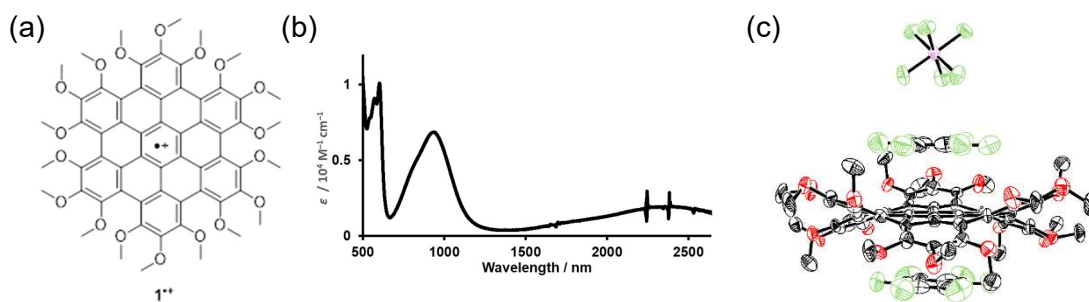


Figure 1. (a) Chemical structure of **1**^{•+}, (b) Electronic spectrum of **1**^{•+}•SbF₆⁻ in solution state and (c) X-ray crystal structure of (HFB)₂•**1**^{•+}•SbF₆⁻.

- 1) Suzuki, S.; Maya, R.; Uchida, Y.; Naota, T. *ACS Omega* **2019**, *4*, 10031.
- 2) Suzuki, S.; Yamaguchi, Y.; Uchida, Y.; Naota, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8284.
- 3) 浅野翔太郎, 鈴木修一, 直田 健, 日本化学会第 102 春季年会, K3-3pm-11.
- 4) Wang, Z.; Dötz, F.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1247.