

トロポン-トリアリールボラン錯体の合成とその芳香族性

(筑波大数理) ○木下 僚・戸村 文弥・藤田 健志・市川 淳士

Synthesis and Aromaticity of Tropone-Triarylborane Complexes (*Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Ryo Kinoshita, Fumiya Tomura, Takeshi Fujita, Junji Ichikawa

Tropylium ions are special cationic species that have a seven-membered carbocyclic structure with delocalized six π -electrons. Although tropylium ions are expected to serve as functional materials, they are generally troublesome to prepare and handle because of their hygroscopic nature and/or instability.

To overcome the drawback, we explored novel tropylium ions. We assumed that complexation of tropones with Lewis acids would provide betaines bearing a tropylium scaffold and a borate moiety. Thus, we found that treatment of tropones including benzo-fused derivatives, with an equimolar amount of $B(C_6F_5)_3$ afforded air- and thermally stable tropone-triarylborane 1:1 complexes in almost quantitative yields. Spectroscopic analyses and DFT calculations revealed that complexes with fewer fused benzene rings exhibit higher aromaticity.

Keywords : Tropyliums; Lewis acids; Tropones; Aromaticity; Quantum chemical calculations

トロピリウムイオンは、 π 電子 6 個が非局在化した七員環炭素骨格を持つ特殊なカチオン種であり、芳香族性を示す。トロピリウム骨格を有する化合物は、機能性材料としての応用が期待されているものの、吸湿性を示すことが多く不安定であるため、一般に調製や取扱いが煩雑である。

我々はこの欠点を克服するために、新たなトロピリウムイオンの創製を目指した。すなわち、トロポンをルイス酸と反応させることで、トロピリウム構造とボラート部位を併せ持つベタインが合成できると考えた。各種ルイス酸を検討したところ、トロポンに対し等モル量の $B(C_6F_5)_3$ を作用させることにより、空气中で熱的にも安定なトロポン-トリアリールボラン 1:1 錯体がほぼ定量的に得られることを見出した。ベンゼンが縮環したトロポン誘導体においても同様の条件で反応が進行し、対応するトロポン-ボラン錯体を与えた。分光分析および量子化学計算の結果、縮環しているベンゼン環の数が少ないほど高い芳香族性を持つことが明らかとなった。

