

特異な集積構造を形成する硫黄架橋ジアズレニルメチルカチオンの開発

(名大院理¹・名大 ITbM²) ○高橋 聡史¹・村井 征史¹・山口 茂弘^{1,2}

Development of sulfur-bridged diazulenylmethyl cations forming a uniquely assembled structure

(¹Graduate School of Science and ²Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University) ○Satoshi Takahashi,¹ Masahito Murai,¹ Shigehiro Yamaguchi^{1,2}

We have already succeeded in the synthesis of sulfur-bridged diazulenylmethyl cations that consist of nonbenzenoid azulenyl groups and a sulfur bridging moiety. We herein report their crystal structures and aggregation behavior in solutions. X-ray crystallographic analysis revealed the extension of π -conjugation over the periphery of π -skeleton. Reflecting the effective delocalization of the positive charge, the compounds showed high chemical stability even under basic conditions. In the crystal packing, the cationic π -skeleton formed π -stacked array with short interfacial distances. VT-NMR spectral study suggested their self-assembly behavior in solutions, which depends on the polarity of solvents employed.

Keywords: Azulene; Sulfur; Cation; Delocalization; Assembly

イオン性 π 電子系がもつ潜在的な機能を引き出すためには、安定なイオン性 π 骨格の創出とともに、凝集状態での分子の配向性の制御が重要である。我々はこれまでに、非ベンゼノイド芳香族であるアズレンと硫黄の共鳴効果により正電荷を安定化したカチオン性 π 電子系 **1** の合成に成功している(Figure 1a)^[1]。本研究では、この **1** の結晶中や会合状態における集積様式の解明に取り組んだ。

化合物 **1** の X 線結晶構造解析の結果、2 つのアズレン環を架橋する炭素-炭素および炭素-硫黄間の結合長から、架橋硫黄部位を介した共役の拡張が示唆された。この結果を反映し、形式的には第二級メチルカチオンでありながら、pH 10 の塩基性条件下でも、**1** は実際に高い安定性を示した。また、パッキング構造に着目すると、**1** はカチオン性 π 電子系でありながら、密な π スタック構造からなる電荷分離型の積層構造を形成することがわかった(Figure 1b)。この分子の高い集積能は溶液中でも発現し、温度可変 NMR スペクトルの解析から、特異な会合挙動を明らかにした(Figure 1c)。

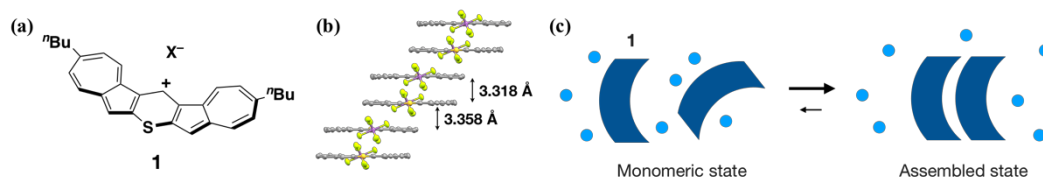


Figure 1. (a) Chemical structure of **1**, (b) π -stacked array in the crystal packing (butyl groups and hydrogen atoms are omitted), and (c) schematic drawing of the aggregation process in organic solvents.

[1] 高橋 聡史, 阿部 幹弥, 村井 征史, 山口 茂弘, 日本化学会 第101 春季年会(2021)