

含窒素トリアンギュレンカチオンの合成と物性

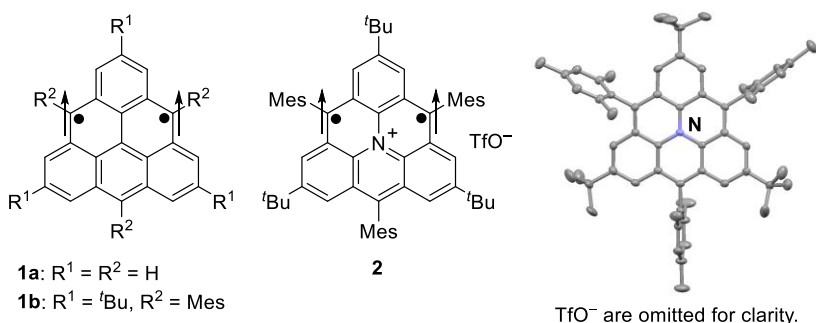
(阪大院基礎工¹・阪市大院理²) ○有川 忍¹・清水 章弘¹・塩見 大輔²・佐藤 和信²・新谷 亮¹

Synthesis and Properties of Nitrogen-doped Triangulene Cation (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Science, Osaka City University)
Shinobu Arikawa,¹ Akihiro Shimizu,¹ Daisuke Shiomi,² Kazunobu Sato,² Ryo Shintani¹

Triangulene (**1a**), known as Clar's hydrocarbon, is a molecule with a triplet ground state. We have recently synthesized and characterized a kinetically stabilized derivative **1b**.¹ On the other hand, introduction of heteroatoms into **1a** has attracted attention in recent years because of the modulation of electronic structure and the expression of specific properties.² However, hetero-triangulenes synthesized so far have a singlet ground state, and no triplet hetero-triangulene has been synthesized despite its usefulness as magnetic material. Herein, we synthesized and isolated a kinetically stabilized nitrogen-doped triangulene cation **2**. Magnetic measurements show that **2** has a triplet ground state with a large exchange interaction of unpaired electrons similar to **1b**. Electrochemical measurements show that **2** has higher oxidation and reduction potentials than **1b** due to the effect of the nitrogen atom.

Keywords : Triangulene; Triplet; Diradical; Cation; ESR

クラールの炭化水素として知られるトリアンギュレン (**1a**) は、基底三重項分子である。最近、我々は速度論的に安定化したトリアンギュレン誘導体 **1b** の単離と物性解明に成功している¹。一方、**1a** に対するヘテロ原子の導入は、電子状態を変調し特異的な物性を発現するため、近年注目を集めている²。しかし、これまでに合成されたヘテロトリアンギュレンは基底一重項であり、磁性材料として有用な三重項ヘテロトリアンギュレンの合成はこれまで達成されていない。今回我々は、速度論的に安定化した含窒素トリアンギュレンカチオン **2** を合成・単離し、基礎的物性を明らかにした。磁気測定から、**2** は **1b** と同様に、不対電子の大きな交換相互作用をもつ基底三重項分子であることがわかった。また、電気化学測定では、窒素原子導入効果による **2** の酸化および還元電位の上昇が確認された。



1) Arikawa, S.; Shimizu, A.; Shiomi, D.; Sato, K.; Shintani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19599.

2) Nakatsuka, S.; Gotoh, H.; Kinoshita, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 5087.