

トロポチオン・トロポン内包ホモ HPHAC の合成と芳香族性

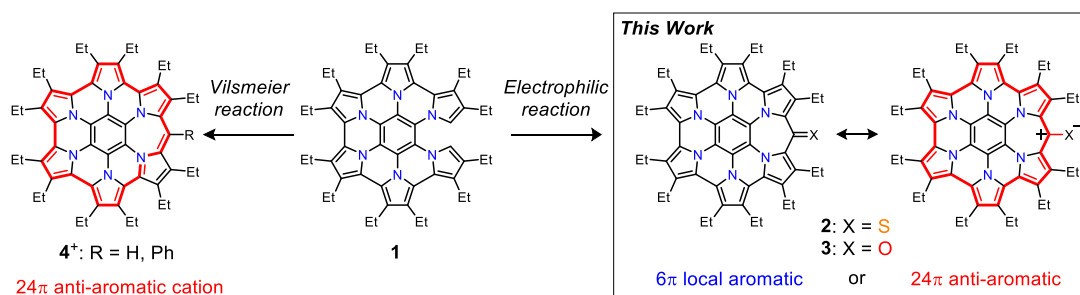
(愛媛大院理工¹・愛媛大 ADRES²) ○高瀬雅祥¹・上野 敦¹・高田虎之介¹・森 重樹²・奥島鉄雄¹・宇野英満¹

Synthesis and Aromaticity of Troprothione- and Tropone-embedded HomoHPHAC (¹*Graduate School of Science and Engineering and* ²*Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*) ○Masayoshi Takase,¹ Atsushi Ueno,¹ Toranosuke Takata,¹ Shigeki Mori,² Tetsuo Okujima,¹ and Hidemitsu Uno¹

Troprothione- and tropone-embedded π -extended hexapyrrolohexaazacoronene (HPHAC), *i.e.* homoHPHAC, were synthesized from a partially unfused HPHAC *via* electrophilic annulation reactions. Electrochemical measurements showed two stages of reversible oxidations, and not only neutral but also dicationic species were isolated. In addition, alkylation to the thiocarbonyl-bridged HPHAC was succeeded. The aromaticity of these homoHPHACs was investigated by X-ray structural analysis, NMR measurements, and DFT calculations. **Keywords** : Aromaticity, Troprothione, Tropone, HPHAC, Redox property

ヘキサピロロヘキサアザコロネン (HPHAC) は、可逆な酸化特性を示し、 22π 芳香族性を示す安定なジカチオンを与えることが知られている¹。最近我々は、HPHAC の外周部をメチン炭素で架橋した類縁体 **4**⁺ を合成し、 24π 反芳香族となることを報告している (Scheme 1)²。本研究では、(チオ)カルボニル基で架橋した ホモHPHAC **2,3** を新たに設計・合成し、(チオ)カルボニル部位の分極に応じたホモHPHACのグローバル芳香族性の制御を試みた³。

部分開環体 **1** とチオホスゲンを用いた求電子反応と加水分解により、チオカルボニル基およびカルボニル基で架橋された ホモHPHAC **2,3** を合成した (Scheme 1)。化合物の同定は単結晶X線構造解析によって行った。電気化学測定の結果、**2,3** ともに2つの可逆な酸化波が確認され、ジカチオン種の単離を行った。一方、**2** のアルキル化にも成功した。発表では、結合長、各種NMR、DFT 計算にもとづく一連の化合物の芳香族性について報告する。



Scheme 1. Synthesis of homoHPHAC **2–4** with methine- or (thio)carbonyl-bridges.

- 1) M. Takase *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5524.
- 2) K. Oki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16255.
- 3) M. Takase and A. Ueno *et al.*, *submitted for publication*.