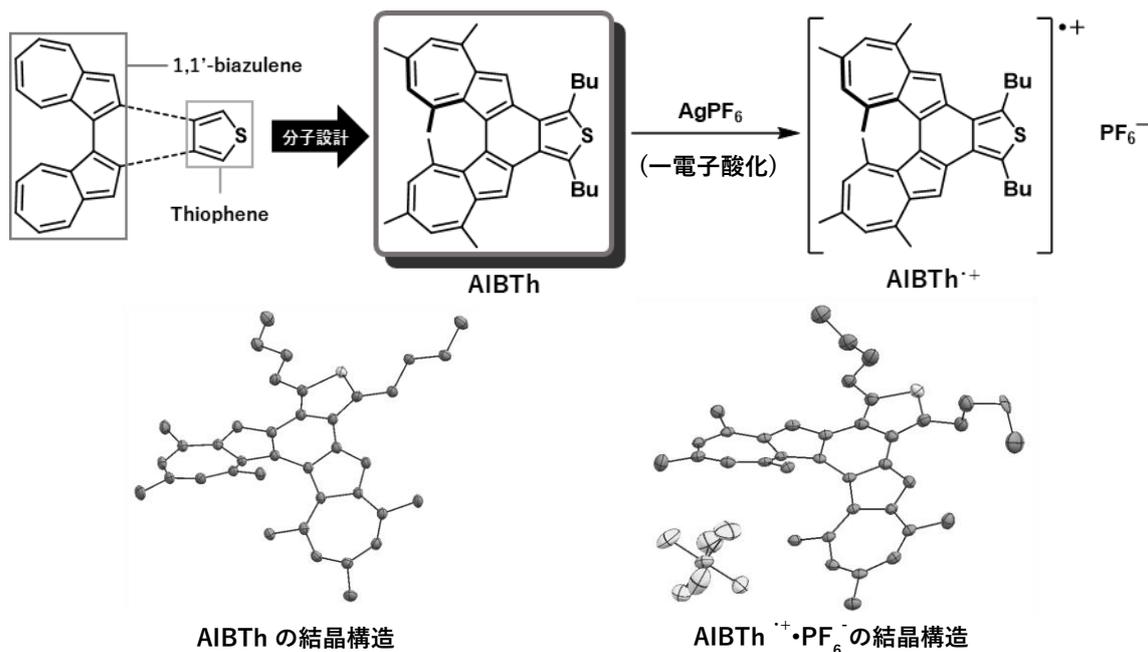




## アズレンで構成される不斉ヘリセンとそのカチオンラジカル An Azulene-Based Chiral Helicene and its Cation Radical

成田昌弘<sup>1</sup>、寺岡孝明<sup>1</sup>、村藤俊宏<sup>2</sup>、塩田淑仁<sup>3</sup>、吉澤一成<sup>3</sup>、  
金川慎治<sup>3</sup>、佐藤 治<sup>3</sup>、森 重樹<sup>4</sup>、宇野英満<sup>5</sup>、五島健太<sup>3</sup>、谷 文都<sup>3</sup>  
(九大院理<sup>1</sup>、山口大院創成科学<sup>2</sup>、九大先導研<sup>3</sup>、愛媛大 ADRES<sup>4</sup>、愛媛大院理工<sup>5</sup>)

ヘリセンのラジカルは分子内にキラリティとスピンを同時に有する興味深い化学種である。しかし、一般的に有機化合物のラジカル種は安定性が乏しいため、単離されて結晶構造解析まで達成されたヘリセンのラジカルの例は非常に限られている。そこで本研究では、一電子酸化によって安定なカチオンラジカルを生成するヘリセンを目指し、アズレン骨格で構成される **AIBTh**(bisazulenoisobenzothiophene)を設計・合成した。**AIBTh**に含まれている 1,1'-ビアズレン骨格は、過去に溶液中で比較的安定なカチオンラジカルを与えることが報告されている構造である<sup>1)</sup>。結晶構造解析により **AIBTh** のヘリセン構造が確認され、キラル HPLC を用いた光学分割にも成功した。また、**AIBTh** はアズレン骨格で構成される初めての不斉ヘリセンであり、光学活性な **AIBTh** を溶液中で 80 °C で 20 時間加熱したがラセミ化は確認されなかった。さらに、**AIBTh** の電解酸化あるいは酸化剤を用いた反応により、**AIBTh** のカチオンラジカル(**AIBTh<sup>•+</sup>**)の生成を確認した。化学的酸化反応により合成した **AIBTh<sup>•+</sup>•PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**塩は再結晶による単離精製が可能であり、結晶構造解析によって得られた詳細な構造から、カチオンラジカルの安定化の主要因となる共鳴構造を提案することができた<sup>2)</sup>。



### <参考文献>

- 1) F. Gerson, M. Scholz, H.-J. Hansen, P. Uebelhart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1995**, 215.
- 2) M. Narita, T. Teraoka, T. Murafuji, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Mori, H. Uno, S. Kanegawa, O. Sato, K. Goto, F. Tani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, *92*, 1867.

### 発表者紹介

氏名 成田 昌弘 (なりた まさひろ)  
所属 九州大学大学院 理学府化学専攻

学年 博士後期課程 3 年  
研究室 構造有機化学研究室

