

# 学位論文要約

広島大学大学院理学研究科化学専攻 福圓真一

## Toward Synthesis of Stable Triplet Carbenes (安定な三重項カルベンの合成検討)

### Chapter 1. General Introduction

カルベンには6電子しか価電子を持たない二価の炭素化学種であり、オクテット則を満たさないため不安定である。また、結合に関与していない二つの電子の配置によってスピンの対となった一重項とスピンの平行の三重項状態をとることができる。一重項カルベンはすでに単離されており遷移金属触媒への配位子として利用されている。一方、三重項カルベンは、2003年に富岡先生らによりジアゾ化合物の光分解により、室温ベンゼン中で二週間程の寿命を持つ三重項カルベンの合成が報告されているものの、前駆体の中心炭素周りが混んでおり、発生したカルベンの二量化を完全に抑制するために必要な置換基(立体保護基)の導入が困難な状況にある。以前、当研究室で、超原子価六配位炭素化合物の合成のためチオキサテン骨格を有するアレン化合物が合成された。我々はこのアレン化合物に着目し、アレン化合物やその誘導体を二電子酸化して得られるジカチオン体が三重項カルベンの性質を有すると期待して、これまで検討を行ってきた。

### Chapter 2. Computational Analysis of Dicationic Species

まず、様々な置換基を有するジカチオン体の基底状態での多重度を理論計算により調査した。基底状態は、一重項状態において、中心炭素への立体保護基の配位による安定化の大きさに依存していることが計算により示唆された。基底状態を三重項にするためには、置換基の配位による一重項の安定化を受けないように分子設計することが重要であると考え、酸化の容易さからも骨格に窒素を導入した系に着目し、様々な立体保護基を有するアレン化合物の二電子酸化による安定な三重項カルベンの合成を検討した。

### Chapter 3. Synthesis of Allenic Precursors

これまでに前駆体のアクリデン部位を有するアレン化合物の合成法は確立されていなかったため、まずその合成から行った。無水トリフラート存在下、合成したアクリドンと対応するオレフィンとを反応させ、その後塩基で処理することにより、様々なアレン化合物の合成を達成した。

### Chapter 4. Generation of Triplet Carbenes by Oxidation of an Allene Compound<sup>(2)</sup>

まず、三重項カルベンが発生可能か確認するため、無置換の系から酸化検討を行った。アレン化合物と酸化剤(アミニウム塩)を反応させた結果、三重項カルベンを経由して生成したと考えられる二量体を得た。また、三重項カルベンの捕捉剤であるTEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl)存在下での二電子酸化により、三重項カルベンが捕捉され生成したと考えられるケトンが得られた。

### Chapter 5. Oxidation of an Allene Compound Bearing 1,8-Dichloroacridene Moieties and Photolysis of the Halogenated Allene Compound

三重項カルベンの発生を示唆する結果を得たので、単離を目標に立体保護基を有するアレン化合物の二電子酸化を検討した。塩素原子を有するアレン化合物と弱い酸化剤との反応では、一電子酸化を経由して得られた分解物を得た。塩素原子の電子求引性のため二段階目の酸化が困難であることが予想された。また、強力な酸化剤と反応させたが、強い酸化剤中に若干含まれる酸が原因でプロトン化が進行し、分解してしまった。塩素原子を保護基として導入したアレン化合物のCyclic Voltammetry測定を行うと、可逆的な二段階の酸化波が観測され、不活性な立体保護基の導入により目的のジカチオン体が電気化学的に安定化していることが示された。

### Chapter 6. Oxidation of an Allenic Precursor Bearing 1,8-Diphenoxy and Diaryloxyacridene Moieties

温和な酸化条件を期待して、立体保護基をフェノキシ基に変更したアレン化合物の酸化を行い、ESR測定により中間体の電子状態を調査した。

## Chapter 7. Impact of Diradical Character on Two-Photon Absorption: Bis(acridene) Dimers Synthesized from an Allenic Precursor

電子供与性の立体保護基であるメトキシ基を導入したアレン化合物の酸化による三重項カルベンの合成検討を行っている時に、予想に反して、脱メチル化と二量化を経由して、基底状態に中程度のジラジカル性を有する一重項ジラジカルが偶然生成することをX線構造解析及び理論計算により見出した。また、得られた二量体の還元反応を行い、閉殻種も単離した。中野先生 (阪大基礎工)、鎌田先生 (産総研)との共同研究で二光子吸収を測定し、一重項ジラジカルは閉殻種に対して300倍程大きな二光子吸収効率を示すことがわかった。

## Chapter 8. Synthesis of New Dipyrido-Annulated *N*-Heterocyclic Carbenes with *Ortho*-Substituents

上記三重項カルベン研究を行っていた時に、容易な酸化が期待できる電子豊富なアレン化合物を設計し、合成を検討した。目的のアレン化合物の合成には至らなかったものの、鍵中間体である新規一重項カルベン配位子を合成することができたので、遷移金属錯体合成も行った。得られた一価のロジウム錯体の場合、硫黄配位子はロジウムに配位しておらず、単座カルベン配位子として機能するが、三価のロジウム錯体では三座配位子として働き、中心金属の電子状態に合わせて配位子の配位様式が変化することが明らかとなった。

### 【公表論文】

- 1) Yamaguchi, T.; Fuku-en, S.-i.; Sugawara, S.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1638.
- 2) Fuku-en, S.-i.; Yamaguchi, T.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24(10)*, 1009.
- 3) Kamada, K.; Fuku-en, S.-i.; Minamide, S.; Ohta, K.; Kishi, R.; Nakano, M.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Higashikawa, H.; Inoue, K.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135(1)*, 232.
- 4) Fuku-en, S.-i.; Yamamoto, J.-K.; Minoura, M.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52(20)*, 11700.
- 5) Fuku-en, S.-i.; Yamamoto, J.-K.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Lett.* **2013**, accepted.