

# 学位論文要約

広島大学大学院理学研究科化学専攻 菅原 峻

## The Chemistry of Unstable Molecules with Unusual Electronic Structures: Anti-aromatic 16 $\pi$ Porphyrins and Cyclic Aromatic Remote Carbenes (特異な電子構造を有する不安定分子の化学： 反芳香族性 16 $\pi$ ポルフィリン及び環状芳香族リモートカルベン)

### Chapter 1. General Introduction

不安定な分子は高い反応性を有するため、そのほとんどが短寿命である。一方、安定分子には見られない特異な電子構造を有するため、適切な配位子を設計することによって安定化し、その構造や性質を解明することは非常に大きな価値がある。そこで、本研究では、その対象として、「反芳香族性 16 $\pi$  ポルフィリン」と「環状芳香族リモートカルベン」に着目し、これらの不安定分子の安定化と性質解明に取り組んだ。

ポルフィリンは通常 18 $\pi$  電子系をとり芳香族性を示すのに対して、二電子酸化された 16 $\pi$  ポルフィリンは反芳香族性のため、その単離例は限られている。2005 年、当研究室では非常に大きな立体歪みによって安定化した 16 $\pi$  ポルフィリン無金属体を初めて単離し、構造解析と性質解明に成功した。2006 年には Vaid らによって、中心金属への配位で安定化した 16 $\pi$  ポルフィリンリチウム錯体の単離が報告されている。我々の骨格は、より環歪みが大きく、反芳香族性がより小さくなることが明らかとなった。しかし、16 $\pi$  ポルフィリンの単離例は未だ少なく、ポルフィリン環の平面性と反芳香族性との間の相関についての知見は不十分であった。本研究では、様々なポルフィリン骨格を用いることで、16 $\pi$  ポルフィリンの安定化方法の確立、及び平面性と反芳香族性の相関の解明を目指した。

カルベンは二価の中性炭素化学種であり、不安定な中間体として知られている。カルベン炭素に結合する置換基の性質によって、一重項または三重項の基底状態をとることが出来る。室温でも安定な一重項カルベンが報告されたのを契機に、様々な安定一重項カルベンが開発され、遷移金属触媒の配位子としてなど多くの応用例が報告されている。最も汎用性のある N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)は隣接する窒素原子の電子供与により安定化されており、隣接窒素が一つでも安定化できることが解明されている。隣接する置換基の性質により、カルベンの電子ドナー性とアクセプター性は異なり、隣接窒素の数が減る程、それらの性質は顕著に高くなる。そこで、本研究では、環状芳香族カルベンを基盤骨格として隣接する 2 つの炭素原子を有するカルベンの単離及び性質解明を目的とした。環状芳香族カルベンはこれまで過渡種としてのみ報告されているため、その安定化のために遠隔の窒素原子を導入することで安定化を試みた。

### Chapter 2. Synthesis and Characterization of the Most Distorted 16 $\pi$ Porphyrin: 16 $\pi$ Octaisopropyltetraphenylporphyrin (OiPTPP)

より大きな歪みを誘起するために、ポルフィリンの  $\beta$  位の置換基をイソプロピル基とした骨格を設計した。未知のジイソプロピルピロールの合成に成功し、続いて前駆体となる 18 $\pi$  ポルフィリン及びその酸化体の合成に成功した。16 $\pi$  ポルフィリンの構造解析と理論計算(NICS)の結果から、16 $\pi$  ポルフィリン無金属体において、より大きな環歪みがより反芳香族性を弱める事を明らかにした。

### Chapter 3. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Analysis of Anti-aromatic Benzofused Metalloporphyrins

$\beta$  位へのベンゾ環の導入によって、16 $\pi$  ポルフィリンの電子的な安定化と置換基間反発の軽減を期待し、より平面性の高い 16 $\pi$  ポルフィリンの単離を目指した。既知の骨格の亜鉛及び銅錯体の酸化反応を行い、それぞれの二電子酸化体の構造解析に成功した。銅錯体では、一電子酸化体である 17 $\pi$  ポルフィリンの単離にも成功し、その構造比較から  $\pi$  電子系が変化しても骨格はほとんど変化しないという珍しい系であることを明らかにした。亜鉛錯体では、外周部プロトンの  $^1\text{H NMR}$  から実験的に反芳香族性の存在が示唆され、理論計算でもより強い反芳香族性が示されたため、より平面性が高くなるほど反芳香族性が強くなることを証明した。得られた錯体は、溶液中で十分な安定性を有していたため、MCD スペクトル、過渡吸収スペクトル、理論計算を用いて、励起状態での電子状態を精査した。その結果、16 $\pi$  ポルフィリンでは反芳香族性に特有の電子状態を有し、非常に短い励起状態寿命を示すことを見出した。さらに、電気化学酸化での発生も紫外可視吸収スペクトルを用いて確認でき、化学酸化との整合性が取れることを明らかにした。

#### Chapter 4. Anti-aromatic 16 $\pi$ Porphyrin Metal Complexes with meso-Alkyl Substituents

これまで meso 位が電子求引性のフェニル基であったのに対して、電子供与性のアルキル基の導入を検討し、その酸化反応と meso 位のプロトンを用いた反芳香族性評価を行った。得られた 16 $\pi$  ポルフィリンニッケル錯体は、アルキル基の数が増える程安定になり、反芳香族性が弱まることを示した。次に、中心金属を亜鉛に変える事で、meso 位一置換の 16 $\pi$  ポルフィリンの構造解析に成功し、これまでで最も平面性の高い骨格であることを示した。さらに、meso 位プロトンが酸化前後で大きくシフトしたことから非常に大きな反芳香族性を有することも明らかにした。

#### Chapter 5. Synthesis of the Most Anti-aromatic 16 $\pi$ Porphyrin: An Octaethylporphyrin Zinc(II) Complex with No meso-Substituents

次に、meso位に置換基のない骨格を用いて、強力な酸化剤での酸化反応を検討した。UV-visスペクトルの変化から16 $\pi$ ポルフィリンの生成を確認し、<sup>1</sup>H NMRの大きなシフトから最大の反芳香族性を示した。

#### Chapter 6. Synthesis of New Cyclic Aromatic Carbene Ligands Bearing Remote Amino Groups and Their Palladium(II) Complexes

理論計算を用いて、モデル化合物の基底状態を予測した後、酸素原子で架橋した骨格の合成に取り組んだ。前駆体のカチオン種の合成に成功したが、続く塩基での脱プロトン化反応では、目的の遊離のカルベンの単離には至らず、付加体や二量体が生成するのみであった。一方で、0価のPdを用いた酸化的付加反応では、二価のPd錯体の単離に成功し、その結合長からNHC配位子よりも強い電子ドナー性を有していることを明らかにした。さらに、鈴木-宮浦クロスカップリング反応の触媒に用いると、NHC錯体よりも高活性であり、強い電子ドナー性が高い触媒能を誘起することを示した。

#### Chapter 7. 1,8-Disubstituted Xanthylidene-based Remote Carbenes: Photolytic Generation and Isolation of Low-coordinate Palladium(II) Complex

ジアゾ化合物の光分解による遊離のカルベンの観測と 1,8 位への置換基導入の効果を検討した。トシルヒドラゾンの合成に成功し、そのリチウム塩の光分解によって遊離のカルベンの観測に成功した。過渡吸収スペクトル測定から寿命を求め、母骨格のカルベンよりも速度論的により高活性であることを明らかにした。1,8 位への立体保護基の導入として、メチル基及びフェニル基を導入した前駆体の合成に成功し、光分解反応を用いて低温での遊離のカルベンの観測に成功した。しかし、置換基の導入は光吸収効率の低下の原因となり、過渡吸収スペクトルでの観測は困難であった。そこで、金属錯体での配位子評価を行ったところ、フェニル基置換の配位子では、単離例の少ない 14 電子 Pd 錯体の単離に成功した。周辺のフェニル基とのアゴスティック相互作用で安定化されたこの錯体はカルベン錯体では二例目であり、低配位錯体の安定化に対して新たな知見が得られたと言える。

#### Chapter 8. Synthesis of C4 Cumulene featuring Xanthylidene Derivative Units

C4クムレン骨格への環状芳香族リモートカルベンの応用を検討した。近年、カルベンで安定化された0価炭素化学種であるC4クムレンが報告されており、空気中でも安定なラジカルカチオンの生成や水素源となるアミノボランの活性化が研究されている。本研究では、新たなC4クムレンの合成を行うために、クロロ前駆体とアセチリドの反応を検討した。1,8位にフェニル基を持つ系では、中性クムレンの単離に成功し、その構造から以前に単離されたカルベンを含むC4クムレンと同程度の結合長を有することを明らかにした。一方、溶液を空気酸化して得られたEPRスペクトルでは、一重線が観測され、そのラジカルカチオン種においてスピンのC4骨格に局在化しており、以前の単離例とは異なる性質を明らかにした。

#### Chapter 9. Attempted Synthesis of Tridentate Pincer-type Cyclic Aromatic Remote Carbene Ligands

小分子活性のある三座配位子金属錯体への応用を指向して、三座配位子の合成を計画した。Piersらはジフェニルカルベンを母骨格とした三座配位子の合成に成功しており、そのIr及びNi錯体が水素、アンモニア、水の活性化に有用であることが報告されている。本研究では、より電子ドナー性が強く、堅固な骨格の三座配位子を合成するために、1,8位にBr基を有するケトン体を出発物質として合成の検討を行った。カップリング反応によりSTol基を有する配位子前駆体の合成に成功したので、今後金属錯体への応用が期待できる。

【公表論文】

- 1) T. Kakui, S. Sugawara, Y. Hirata, S. Kojima, Y. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*(29), 8005-8008.
- 2) S. Sugawara, M. Kodama, Y. Hirata, S. Kojima, Y. Yamamoto, *J. Porphyrins. Phthalocyanines.* **2011**, *15*(11-12), 1326-1334.
- 3) S. Sugawara, Y. Hirata, S. Kojima, Y. Yamamoto, E. Miyazaki, K. Takimiya, S. Matsukawa, D. Hashizume, J. Mack, N. Kobayashi, Z. Fu, K. M. Kadish, Y. M. Sung, K. S. Kim, D. Kim, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*(12), 3565-3581.
- 4) S. Sugawara, S. Kojima, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9735-9737.
- 5) S. Hiramatsu, S. Sugawara, S. Kojima, Y. Yamamoto, *J. Porphyrins. Phthalocyanines.* **2013**, *17*(12), 1183-1187.
- 6) S. Sugawara, M. Abe, Y. Fujiwara, M. Wakioka, F. Ozawa, Y. Yamamoto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 534-541.