

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	Chenting Yan
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p>Synthesis and Properties of New Cationic Nitrogen Radical Containing Compounds</p> <p>(新規カチオン性窒素ラジカル化合物の合成と性質)</p>			
論文審査担当者			
	主 査	教 授	山本 陽介
	審査委員	教 授	安倍 学
	審査委員	教 授	灰野 岳晴
	審査委員	准教授	中本 真晃
	審査委員	助 教	SHANG RONG

### 〔論文審査の要旨〕

これまで当研究室では、酸素原子を配位子とする立体的に堅固なアントラセン骨格やフレキシブルな van Koten 骨格を有する三座配位子を用いることにより、超原子価 5 配位炭素化合物及びホウ素化合物、超原子価 6 配位炭素化合物の合成と単離に成功してきた。しかし、同様の第 2 周期元素である窒素原子を中心原子とする超原子価 5 配位窒素化合物は、報告例がなかった。

そこで本研究では、窒素原子が一電子酸化により比較的安定なラジカルカチオン種になることに着目し、この窒素ラジカルカチオン種に対して 2 つの配位子を配位させれば、3 中心 5 電子結合を形成するのではないかと考え、エステル型三座配位子を用いて、これまでに全く報告例のない超原子価 5 配位窒素ラジカルカチオン種の合成を行った。まず、新規酸化前駆体であるジアリールアミノ体を合成した後、酸化剤を用いて酸化反応を行った。この一電子酸化体は空気中でも安定であり、ESR スペクトル測定を行って、モノラジカルカチオン由来のシグナルを確認した。また、いくつかの化合物に対しては、X 線構造解析にも成功した。エーテル酸素とカルボニル酸素の配位が混在して複雑な解析になったものの、モノラジカルカチオンの N-O 間距離は 2.67~2.76 Å であり、酸化前のジアリールアミノ体の 2.79~2.98 Å に比べて短くなっていた。一電子酸化により N-O 間に弱い相互作用が生じたこと、すなわち一電子酸化体モノラジカルカチオンでは、エステル配位子の酸素 2 つが共に 5 配位を形成していることが示された。実験および計算結果の AIM 解析により中心窒素と配位子の酸素間にボンドパスが存在し、超原子価結合を形成していることを確認した。モノラジカルカチオンは、初めての超原子価 5 配位窒素化合物であるこ

とがわかった。酸化前のジアリールアミノ体の AIM 解析でも弱い相互作用が観測できた例もあったため、置換基の電子供与性を変えて、様々な検討を行った。その結果、結晶化の際のパッキング効果だけでなく、窒素からベンゼン環への電子の非局在化によって生じた酸素の  $n \rightarrow$  窒素炭素二重結合  $\pi^*$  相互作用も、ジアリールアミノ体で N-O 相互作用が観測される原因の一つであることもわかった。

*para*-位置換基が Br の場合の酸化反応では、二量化反応が進行することがわかった。この二量体のジカチオン体（電氣的に中性の化学種の二電子酸化体）では、共鳴により開殻状態と閉殻状態を取ることが可能であるが、この二量体ジカチオンは、「電子が化学結合に束縛された共有結合状態(閉殻)」と「結合が完全に切れてしまったジラジカル状態(開殻)」の中間的な存在である“中間ジラジカル性”を有することが、共同研究者である大阪大中野教授の計算により示された。中野教授は、中間ジラジカル性を有する化合物が二光子吸収断面積を増大できるという理論予測を報告しているが、我々は以前に、中野教授との共同研究で、その予測の実証に成功している。以前の化合物は、全く異なる骨格を持つテトラカチオンで、不安定であった。今回の二量体は、空気中でも安定であったので、産総研の鎌田教授との共同研究で、同様に二光子吸収を測定したところ、大きな二光子吸収断面積を観測した(3000 ~ 5300 GM)。これに対して、中性種や一電子酸化体は、ほとんど二光子吸収を示さず、中間ジラジカル性を有する化合物が二光子吸収断面積を増大できるという理論予測と非常によく一致した。また、超原子価相互作用を持たない二量体も別途ルートで新規合成したが、これらはさらに大きな二光子吸収断面積を持つ(6600 ~ 7800 GM)ことも見出した。エステル基の立体効果および電子求引効果がどのように二光子吸収の性質に影響しているかについて、検討している。

さらに発展させて、新しい三量体骨格の合成も行い、三電子酸化を行って、かなり不安定ではあったものの、酸化体の電子状態の解析も行った。上記二量体骨格にさらに新しく窒素置換基系を連結した系であり、基底状態は一重項であるものの、熱励起状態が四重項となることが計算から予想されたため、ESR の温度変化などの検討を行った。

またこのエステル三座配位子系の環化により、様々な置換基をもつ橋かけ三環性化合物群の合成にも成功した。これらの化合物群は蛍光性を有していたので、蛍光性に対する *para*-位の置換基効果を検討した。特に *para*-位が OH の置換基系では、溶液の塩基性によって蛍光波長や強度が変化することを見出した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める

公表論文

- (1) The Substituent Effect of Bridged Triarylamine Helicenes on Light-emitting and Charge Transfer Properties

Chenting Yan, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Yohsuke Yamamoto, Yohei Adachi  
*Chem. Lett.*, **2020**, *49(5)*, 457-460.

- (2) Synthesis and Properties of Hypervalent Electron-rich Pentacoordinate Nitrogen Compounds

Chenting Yan, Masato Takeshita, Jun-ya Nakatsuji, Akihiro Kurosaki, Kaoko Sato, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Yohsuke Yamamoto, Yohei Adachi, Ko Furukawa, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano  
*Chem. Sci.* **2020**, in press.