

題 目 (Coumarin-4yl)methyl and Indenyl Cations: Case Studies of Triplet Ground State Cations

(4-クマリニルメチルカチオンとインデニルカチオン：三重項を基底状態に有するカルボカチオンの事例研究)

氏 名 高野 真綾

カルボカチオンは、炭素と酸素などの異核原子間の不均一開裂によって生じる正電荷を持つ炭素種で、有機化学において重要な反応性中間体として知られている (Figure 1). そのため、その構造や物性に関する研究は、約 100 年以上に渡って行われてきたが、閉殻一重項状態を前提として議論が進められてきた. 近年、三重項を基底電子状態とするカルボカチオンが、理論計算、実験結果の両方から提唱されつつある. そこで本研究では、三重項カルボカチオンのより深い理解と新たな反応性・性質の開拓を目指し、以下の 2 つの事例研究を遂行した.

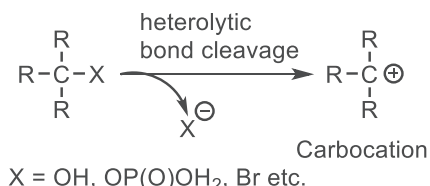
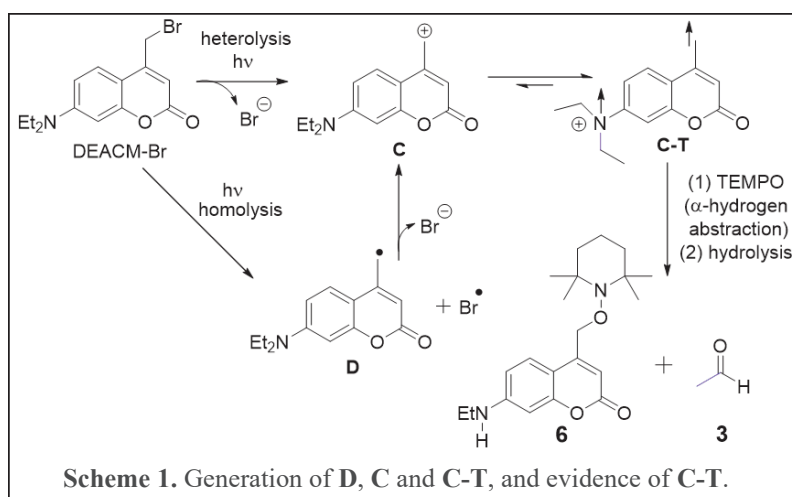


Figure 1. Carbocation

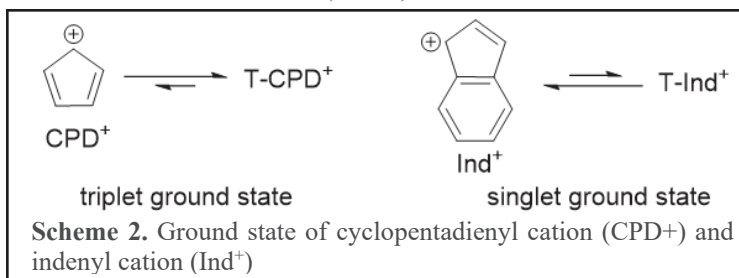
クマリニル-4-メチルカチオンに関する研究: 理論的に三重項 **C-T** が基底状態であることが報告さ

れている。クマリニル-4-メチルカチオン **C** の実験的研究を行った。 **C** の発生は、光解離性保護基として汎用されている 7-diethylamino-4-methyl coumarin (DEACM) の光 S<sub>N</sub>1 型反応を用いた (Scheme 1). 4 位に脱離基 (X = Br) を導入した DEACM-Br の光反応を、低温 IR, EPR 測定, 過渡吸収分光分析, および、生成物分析を行い、 **C-T** の実験的実証と DEACM-Br の光反応機構の解明を行った.



低温 IR, EPR 測定, 過渡吸収分光分析においては、DEACM-Br の光反応中間体として、C-Br 結合がホモリシス結合開裂する事によって得られるラジカル中間体 **D** のみが同定された. 低温マトリクス中ではイオン中間体の安定化が難しいと考え、イオン種が安定化される極性溶媒・アセトニトリル中で、DEACM-Br の室温での光反応の生成物分析を徹底的に行った. その結果、ラジカル捕捉剤で存在下において、 **C-T** 生成の強い証拠を得る事に初めて成功し (Scheme 1 の化合物 **6**, **3**), その化学反応性を明らかにすることができた.

インデニルカチオンに関する研究:シクロペンタジエニルカチオン(CPD<sup>+</sup>)は,閉殻一重項で Hückel の反芳香族性をもち,三重項(T-CPD<sup>+</sup>)で Baird の芳香族性を有していることに起因して,三重項の方が 8.7 kcal mol<sup>-1</sup>安定であることが知られている<sup>2</sup>(Scheme 2). 一方,ベンゼン環が一つ縮重したインデニルカチオン(Ind<sup>+</sup>)も閉殻一重項で Hückel の反芳香族性,三重項(T-Ind<sup>+</sup>)で Baird の芳香族性を有するにも関わらず,閉殻一重項の方が約 9 kcal mol<sup>-1</sup>程度安定であることが知られている<sup>2</sup>. これは,閉殻一重項において,ベンゼン環により,正電荷が約 22 kcal mol<sup>-1</sup>共鳴安定化されることに起因する. 本研究では,密度汎関数法と多配置電子波動関数を考慮した CASPT2/CASSCF 計算を行い,一重項と三重項の電子構造の違いを見出し,三重項を適切な置換基効果によって選択的に安定化する手法を開発した. このことにより,三重項インデニルカチオンの実験的な研究ができるようになった.



[1] Albright, T. R.; Winter, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3402.

[2] Von Ragué Schleyer, P.; Tidwell, T. T. *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075.