

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	高野 真綾
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論 文 題 目 (Coumarine-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)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	吉田 拓人	
審査委員	准教授	岡本 秀毅 (岡山大学)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>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もつ炭素種で、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。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。本論文（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、(1) クマリニル-4-メチルカチオンと (2) インデニルカチオンに関する 2 つの事例研究を遂行された。</p> <p>第 1 章では、三重項を基底状態に有するカチオン種の化学に関するこれまでの研究と本研究の動機について述べられている。</p> <p>第 2 章では、理論的に三重項が基底状態であることが報告されているクマリニル-4-メチルカチオンの実験的研究が行われた。カチオンの発生は、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_{N1} 型反応を用い、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、三重項カチオンの実験的実証と DEACM-Br の光反応機構の解明が行われた。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ため、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われた。その結果、ラジカル捕捉剤で存在下において、三重項カチオン生成の強い証拠を得る事に初めて成功し、その化学反応性を明らかにすることができている。</p>			

第3章では、シクロペンタジエニルカチオン(CPD⁺)の三重項性について研究が行われた。CPD⁺は閉殻一重項で Hückel の反芳香族性をもち、三重項(T-CPD⁺)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⁻¹ 安定であることが知られていた。一方、ベンゼン環が一つ縮重したインデニルカチオン(Ind⁺)も閉殻一重項で Hückel の反芳香族性、三重項(T-Ind⁺)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⁻¹ 程度安定であることが知られている。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⁻¹ 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された。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指針に大きな影響を与えた。

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られる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。