

Title	Synthesis and Elucidation of Reactivities of Singlet Biradical Species 'Sigmarene' Having o-Quinodimethane Skeleton
Author(s)	佐原, 慶亮
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/76382
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (佐原 慶亮)

論文題名

Synthesis and Elucidation of Reactivities of Singlet Biradical Species 'Sigmarene' Having *o*-Quinodimethane Skeleton*o*-キノジメタン骨格を有する一重項ピラジカル種シグマレンの合成と反応性の解明)

論文内容の要旨

近年、一重項ピラジカル種は特異な物性や反応性を示すことが報告され注目されている。中でも*p*-キノジメタンを分子内に有するピラジカル種は数多く報告されており、ピラジカル性と物性の関係が明らかにされてきた。一方、*p*-キノジメタンの構造異性体である*o*-キノジメタンは反応性が高く取り扱いが困難であるため、 π 拡張された誘導体の報告例も*p*-キノジメタンと比べてごく少数であった。したがってスピン密度の高い部分を立体的に保護した*o*-キノジメタンの誘導体や二量体などの分解物の構造を明らかにした例はあるものの、*o*-キノジメタンに関しては、まだまだ未解明なことが多い。そこで本研究では*o*-キノジメタン骨格由来の特性を明らかにすることを目的としてこの骨格を分子中央に有するシグマレン(1)に着目した。この化合物は量子化学計算より44%のピラジカル性を有しており、スピン密度の高い部分が分子中央にあるので*o*-キノジメタンのピラジカル性に由来する特性が発現することが期待される。この*o*-キノジメタンのピラジカル性に起因する物性や反応性を明らかにすることは単なる基礎化学的な知見としてだけではなく、新たに*o*-キノジメタン骨格を有する化合物の設計指針になることが期待される。

第1章では研究背景や目的、論文の構成に関して記述した。

第2章ではシグマレン骨格の形成と*t*Bu₂-シグマレン(2)の合成検討について述べる。2つの*t*Bu基は有機溶媒への溶解性向上のために導入した。5-ブロモ-1-ナフトアルデヒドから9段階でシグマレン骨格の形成とジヒドロ前駆体の合成に成功した。更にこの前駆体から種々の酸化剤を用いて*t*Bu₂-シグマレンの合成・単離を検討した。*p*-クロラニルを用いて酸化させると目的物に*p*-クロラニルがDiels-Alder付加反応した化合物が得られた。また、酸化剤を変更し検討を行ったが2の単離には至らず、*o*-キノジメタンのピラジカル性に由来して高い反応性を示すことが明らかになった。

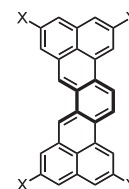
第3章では新たにペンタフルオロフェニル基を入れることでスピン密度の分布している所を立体的に保護した*t*Bu₂-(C₆F₅)₂-シグマレン(3)の合成と単離に関して述べる。この置換基を導入することでシグマレンを分子間で[4+4]反応をした二量体として単離することに成功した。固体状態では安定だったが、大気下溶液状態では徐々にシグマレンの酸化体が生成した。したがって、3は結晶中で2量体を形成していたが溶液中では一部が開裂していることが示唆された。

第4章ではシグマレンとその二量体の反応性に関してより詳細に調

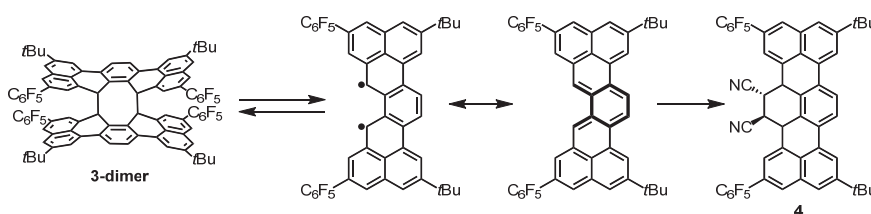
べるため温度可変UV-vis測定とレーザーフラッシュホトリシス測定を行った。光許容熱禁制である[4+4]二量化反応が遮光下でも進行していることが明らかになり、その解離定数と反応速度を実験的に求めた。また、フマロニトリル存在下では徐々に[4+2]反応が進行することも明らかになった。従って、シグマレンは非常に不安定で単量体として存在するのではなく、[4+4]反応と[4+2]反応を経て相対的に安定な化学種へと変化することが分かった。

第5章では第4章で実験的に観測したシグマレンの[4+4]二量化反応と[4+2]反応に関して量子化学計算を用いて反応機構を推定した。[4+4]反応がシグマレンのピラジカル構造に由来して段階的に反応が進行するのに対し、フマロニトリルとの[4+2]反応は協奏的に反応が進行していることがわかった。

o-キノジメタンは生成後[4+4]反応と[4+2]反応を経て速やかに二量化することが報告されているが、本研究で π 拡張させたシグマレンの反応性を実験と理論の両面から研究を行うことで詳細に明らかにすることができた。



- 1: X=H, Y=H
2: X=H, Y=*t*Bu
3: X=C₆F₅, Y=*t*Bu



Poly aromatic hydrocarbon with singlet biradical character show unique physical properties and reactivity. Especially, various kinds of compounds having *p*-quinodimethane moiety have already synthesized and relationships between its biradical character and physical properties have been reported. On the other hands, because of its high reactivity, *o*-quinodimethane derivatives have been less studied compared to *p*-quinodimethane derivatives. Although, research on compound with bulky substituent for protecting high spin density positions or research on detecting the structure after decomposition are reported, the nature of *o*-quinodimethane remains yet to be fully understood. The purpose of this work is to investigate unique feature derived from *o*-quinodimethane moiety. For this, sigmarene which is *o*-quinodimethane derivative was used as a model compound.

Because biradical index of sigmarene is estimated to be 44% from DFT calculations and high spin density positions are located at exo-methylene carbon atoms of *o*-quinodimethane moiety, sigmarene is expected to show unique properties derived from *o*-quinodimethane.

To disclose the unique reactivity and physical properties derived from biradical character of *o*-quinodimethane is expected to be not only a fundamental knowledge but also molecular design guideline for *o*-quinodimethane derivatives.

In chapter 1, general introduction and purpose of this work were written.

In chapter 2, construction of sigmarene structure and synthesis of *t*Bu₂-sigmarene (**2**) were explained. Two *t*Bu groups were introduced for improvement of solubility. Dihydro-precursor was synthesized from 5-bromo-1-naphthaldehyde in 9 steps. And synthesis of *t*Bu₂-sigmarene from this precursor were conducted. When *p*-chloranil was used as oxidant, Diels-Alder adduct between sigmarene and *p*-chloranil was obtained. Despite best effort to synthesize **2**, all attempt was failed. High reactivity of **2** is expected to be one of the reasons for this result.

In chapter 3, two pentafluorophenyl groups were introduced to sigmarene for steric protection and synthesis of **3** was reported. **3-dimer** was isolated as a crystal and this dimer was stable in solid state. And the **3-dimer** gradually oxidized in an air-saturated solution. This oxidation proceeded through **3** which is generated by dissociation of **3-dimer**.

In chapter 4, dimerization behavior of **3** was investigated in detail by VT-UV-vis measurement and LFP measurement. [4+4] dimerization reaction which is thermally forbidden reaction proceeded under dark condition. And dissociation constant and dimerization reaction rate constant were detected. [4+2] reaction also proceeded when fumaronitrile was added to a solution of **3-dimer**. Because monomeric **3** is unstable, **3** changed into **3-dimer** or **4** by [4+4] or [4+2] reaction.

In chapter 5, reaction mechanism of [4+4] reaction and [4+2] reaction studied experimentally in chapter 4 were investigated by quantum chemical calculations. According to this calculation, [4+4] reaction proceeded by stepwise radical path. And on the other hands, [4+2] reaction proceeded by concerted mechanism.

The pristine *o*-quinodimethane shows rapid self-dimerization by [4+4] and [4+2] reactions. And in this work, these reactivities were studied in detail experimentally and theoretically from pi-extended *o*-quinodimethane derivative, sigmarene.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (佐原 慶亮)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教 授	久保 孝史
	副 査	教 授	小川 琢治
	副 査	教 授	奥村 光隆

論文審査の結果の要旨

本論文では *o*-キノジメタン骨格を有する新規化合物シグマレンを通してこの骨格を有する化合物が示す、特異な反応性に関して明らかにした。近年、一重項ビラジカル種は特異な物性や反応性を示すことが報告され注目されており、中でも *p*-キノジメタンを分子内に有するビラジカル種は数多く報告されている。一方、*p*-キノジメタンの構造異性体である *o*-キノジメタンは反応性が高く取り扱いが困難であるため、 π 拡張された誘導体の報告例も *p*-キノジメタンと比べてごく少数であった。したがってスピン密度の高い部分を立体的に保護した *o*-キノジメタンの誘導体や二量体などの分解物の構造を明らかにした例はあるものの、まだまだ未解明なことが多い。そこで本研究では *o*-キノジメタン骨格由来の特性を明らかにすることを目的としてこの骨格をナフタレンで π 拡張させた化合物シグマレンに着目した。この化合物は量子化学計算より 44%のビラジカル性を有しており、スピン密度の高い部分が分子中央にあるので *o*-キノジメタンのビラジカル性に由来する特性が発現することが期待される。この *o*-キノジメタンのビラジカル性に起因する物性や反応性を明らかにすることで未解明なことが多い *o*-キノジメタンの性質の解明に繋がることを期待される。

博士論文の第 2 章ではシグマレン骨格の形成と *t*Bu₂-シグマレンの合成検討についてまとめている。5-ブromo-1-ナフトアルデヒドから 9 段階でシグマレン骨格の形成とジヒドロ前駆体の合成に成功した。更にこの前駆体から種々の酸化剤を用いて *t*Bu₂-シグマレンの合成・単離を検討した。*p*-クロロニルを用いて酸化させると目的物に *p*-クロロニルが Diels-Alder 付加反応した化合物が得られた。また、酸化剤を変更し検討を行ったが目的物の単離には至らず、*o*-キノジメタンのビラジカル性に由来して高い反応性を示すことが明らかになった。

第 3 章では新たにペンタフルオロフェニル基を入れることでスピン密度の分布している所を立体的に保護した *t*Bu₂-(C₆F₅)₂-シグマレンの合成と単離に関してまとめている。この置換基を導入することでシグマレンを分子間で[4+4]反応をした二量体として単離することに成功した。固体状態では安定だったが、大気下溶液状態では徐々にシグマレンの酸化体が生成した。したがって、この化合物は結晶中で 2 量体を形成していたが溶液中では一部が開裂していることが示唆された。

第 4 章では実験的に測定したシグマレンとその二量体の反応性に関してまとめている。光許容熱禁制である[4+4]二量化反応が遮光下でも進行していることが明らかになり、その解離定数などを実験的に求めた。また、フマロニトリル存在下では[4+2]反応が進行することも明らかになった。シグマレンは単量体として存在するのではなく、[4+4]反応と[4+2]反応を経て相対的に安定な化学種へと変化することが明らかになった。

第 5 章では第 4 章で実験的に観測したシグマレンの[4+4]二量化反応と[4+2]反応に関して量子化学計算を用いて推定した反応機構に関してまとめている。[4+4]反応がシグマレンのビラジカル構造に由来して段階的に反応が進行するのに対し、フマロニトリルとの[4+2]反応は協奏的に反応が進行していることが明らかになった。

o-キノジメタンは生成後[4+4]反応と[4+2]反応を経て速やかに二量化することが報告されているが、本研究で π 拡張させたシグマレンの反応性を実験と理論の両面から研究を行うことで詳細に明らかにすることができた。

このように本研究は、これまで未解明であったシグマレンの二量化挙動や分解過程に関し、種々の分光学的測定及び理論計算を用いて明確にした点において、有機化学的にも物理化学的にも大きい貢献を加えたものであると言える。以上を踏まえ、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。