

称号及び氏名	博士（工学） 倉本 悠太郎
学位授与の日付	2018年3月31日
論文名	「Various Chemical Phenomena Developed by Electron-Transfer Reactions of Tetracyclodecane Possessing Triphenylamine Moieties (トリフェニルアミン部を有するテトラシクロデカンの電子移動反応により展開される多様な化学現象)」
論文審査委員	主査 池田 浩 副査 小川 昭弥 副査 八木 繁幸

### 論文要旨

電子移動反応は、植物中の光合成や有機発光ダイオード (OLED) 中の電子輸送など、我々の生活の回りの現象と密接に関係している。そのため、多様な化合物の電子移動反応性が研究されてきた。その中でも、大きな歪みのある環状分子の電子移動反応は、結合開裂したラジカルカチオンを経て予期せぬ生成物を与える。さらに、結合開裂したラジカルカチオンが発生する前段階として、「一電子s結合」を形成しているラジカルカチオンが仮想的に描ける。従って、新規反応の開発といった応用的な観点だけでなく、化学現象の探究といった基礎的な観点からも、多くの研究者を魅了してきた。

ビスクロ[2.2.0]ヘキサンにトリル基導入とエチレン鎖架橋を施したカゴ型分子、ビストリルテトラシクロ[6.2.0.0<sup>4,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]デカン (**1a**) の一電子酸化反応を行うと、炭素原子間に一電子s結合を形成しているラジカルカチオン **1a**<sup>•+</sup>が発生する。実際に、トリル基導入を施したビスクロ[2.2.0]ヘキサンの一電子酸化により発生する結合開裂したラジカルカチオンと比較して、**1a**<sup>•+</sup>は長寿命（寿命  $t$  は 10 倍）であり、求核剤である MeOH との反応性（付加速度定数  $k_{\text{MeOH}}$  は 10000 分の 1）が著しく低い。よって、これは、有機分子を構成する典型的な原子である炭素間に一電子s結合を有する化学種の初の観測例である。しかしながら、**1a**<sup>•+</sup>は単離できるほどに長寿命ではなく、その結合長といった結合特性に関する知見は得られていない。

比較的長寿命なラジカルカチオンとして、トリフェニルアミン (TPA) の一電子酸化反応により発生する TPA<sup>•+</sup>、いわゆる、アミニウムラジカルカチオンが挙げられる。分子構造はプロペラ型をしており、スピンは N 原子上だけでなく N 原子からみて  $p$  位の位置に非局在化

する．前駆体である TPA のプロペラ構造の解消によりスピンの非局在化の様相の変化や TPA の *p* 位への置換基の導入により，TPA<sup>+</sup>は単離できるほどにまで安定化する．

従って，トリフェニルアミン（TPA）部導入を施したカゴ型分子，ビスジフェニルアミノフェニルテトラシクロ[6.2.0.0<sup>4,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]デカン（**1b**）の電子移動反応は，単離できるほど安定な **1b**<sup>+</sup>を与える可能性がある．

本博士論文では，TPA 骨格を有するカゴ型分子 **1b** の一電子酸化反応とその生成物の基礎物性について検討した．

緒言では，本研究の背景である高歪な環状分子の電子移動反応，一電子s結合の歴史，および，アミニウムラジカルカチオンについて述べ，最後に本博士論文の概要について述べた．

第1章では，二つの TPA 部のパラ位にテトラシクロデカンが置換されているとみなせるカゴ型分子 *pp*-**1b** の電子移動反応について検討した．なぜならば，発生する *pp*-**1b**<sup>+</sup>の共鳴構造には，「炭素-炭素一電子s結合」型（*s-pp*-**1b**<sup>+</sup>）だけでなくアミニウム型（*am-pp*-**1b**<sup>+</sup>）の寄与もあり，*pp*-**1b**<sup>+</sup>の長寿命化が期待できるからである．ところが，トリス(*p*-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロアンチモネート[(*p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> N<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>]を用いた一電子酸化反応を実際に行ったところ，予期せぬことに塩 *pp*-**2b**-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>が収率 95%で得られ，*pp*-**1b**<sup>+</sup>の長寿命化（塩 *pp*-**1b**<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>の単離）には至らなかった．しかし見方を変えるとこの結果は，Wagner-Meerwein 転位反応等における芳香環の隣接基関与で発生するフェノニウムイオン中間体を，塩として単離したと見なすことができ，大変興味深い結果を偶然にも得た．X 線結晶構造解析で明らかになった各結合長に注目すると，*pp*-**2b**-Cl<sup>+</sup>のフェノニウム部は大きな結合交替を有していることがわかった．また，*pp*-**2b**-Cl<sup>+</sup>の C=N 結合長（1.34 Å）は，密度汎関数理論計算によって算出された C-N 結合長（1.42 Å）と C=N<sup>+</sup>結合長（1.29 Å）との中間の値であった．従って，*pp*-**2b**-Cl<sup>+</sup>は，フェノニウム型イオンの寄与を維持しながらも，正電荷がジフェニルアミノ基まで非局在化し，強く安定化された電子状態を有することがわかった．このような反応の前例はないことから，有機反応化学，構造有機化学，および有機反応機構の観点からも，重要な知見が与えられた．

第2章では，第1章で見出したフェノニウムイオン塩が生成する反応の一般性を検討すべく，フェニル基で共役系を拡張したカゴ型分子 *pp*-**1c** の同様な電子移動反応を検討した．その結果，フェノニウムイオン塩 *pp*-**2c**-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>（*y*. 90%，青色粉末，*I*<sub>AB</sub> = 580 nm）が単離されたが，その生成は *pp*-**2b**-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>の生成に比べやや遅かった．塩 *pp*-**2c**-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>は，キノイド状の拡張型含窒素交差共役系という前例のない構造を有し，580 nm 付近に特徴的な吸収

をもつ。この交差共役系は、直鎖共役系に匹敵する長波長光吸収能をもちながら、より高い化学的安定性をもつことが示唆された。この結果は、有機電子材料の開発に向けた新奇な **p** 共役系分子の創出における新しい知見を与えることとなった。

第 3 章では、第 1 章で得られたフェノニウムイオン塩  $pp\text{-}2\mathbf{b}\text{-Cl}^+\text{SbCl}_6^-$  の加水分解生成物 **3** が、溶媒極性によって蛍光色が変化するソルバトフルオロクロミズム (SFC) を示すことを見出し、その機構を詳細に明らかにした。SFC を示す分子の多くは電子ドナーと電子アクセプターが共役系で連結された構造を有しており、非共役連結系の分子は数少ない。本研究の分子 **3** は、芳香族アミン (電子ドナー) と共役ケトン (電子アクセプター) が非共役系で連結されるという、前例の少ない構造をもつ点で構造的には特徴付けられる。

八種類の有機溶媒 (*c*- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , *n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , THF,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , および  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 中における **3** の UV-Vis 吸収スペクトル ( $I_{\text{AB,Max}} = 300 \text{ nm}$ ) には溶媒効果がみられず、基底状態の **3** のドナー-アクセプター間に ICT 相互作用はほぼないと考えられる。これに対し、**3** の蛍光スペクトルには顕著な溶媒効果がみられた。まず *c*- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  および *n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$  中では、局所励起状態の **3** (LE-**3**\*) に由来する紫外域の蛍光 ( $I_{\text{FL,Max}} = 365 \text{ nm}$ ) のみが観測された。一方、 $\text{C}_6\text{H}_6$ , THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , および  $\text{CH}_3\text{CN}$  中では、LE-**3**\*由来の紫外域蛍光だけでなく、ICT 状態の **3** (ICT-**3**\*) に由来し、溶媒極性に依じて長波長シフトする蛍光も可視域 ( $I_{\text{FL,Max}} = 502\text{--}587 \text{ nm}$ ) に観測され、**3** は SFC および二重蛍光を示すことが分かった。興味深いことに、 $\text{CCl}_4$  および  $\text{CHCl}_3$  中では、ICT-**3**\*からの蛍光 ( $I_{\text{FL,Max}} = 454, 563 \text{ nm}$ ) のみが観測された。これらの結果より、LE-**3**\*と ICT-**3**\*の間に平衡が示唆され、さらにその平衡比は強い溶媒効果を受け、極性溶媒で ICT-**3**\*がより安定化されると考えられる。さらに、**3** の  $\text{CCl}_4$  および  $\text{CHCl}_3$  中の発光帯は僅かな *c*- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  の添加によって短波長化し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中では LE-**3**\*と ICT-**3**\*由来の発光強度がそれぞれ増大あるいは減少するという予期せぬ挙動も得た。また、LE-**3**\*から ICT-**3**\*への変化は、ペンタジエノン部がトリフェニルアミン部の方へ「お辞儀」をするような独特な構造変化を伴うことが、密度汎関数理論計算により示された。これらの結果は、SFC を示す分子設計の新たな指針を示した。

第 4 章では、二つの TPA 部のメタ位にテトラシクロデカンが置換されているとみなせるカゴ型分子 *mm*-**1b** の電子移動反応について検討した。第 1 章と第 2 章で明らかにしたように、対称にパラ位へ TPA 部を導入した場合、 $pp\text{-}1\mathbf{b}^+\text{SbCl}_6^-$  ではなく、橋架け構造を有する  $2\mathbf{b}\text{-Cl}^+\text{SbCl}_6^-$  が単離された。これは、 $pp\text{-}1\mathbf{b}^+$  においてスピンの電荷がカゴ骨格まで非局在化するため、速やかな後続反応が進行したと考えられる。このため、よりカゴ骨格部にスピンと電荷が分布しにくいと期待される *mm*-**1b** を設計した。しかし、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中、二当量の (*p*- $\text{BrC}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub>

$N^+SbCl_6^-$ を用いた *mm-1b* の酸化反応を検討したところ、分子内アリールカップリングまたは分子内求核反応が進行し、カゴ型骨格により架橋されたテトラフェニルベンジジン (TPB) のラジカルカチオン *cage-TPB<sup>+</sup>* の塩およびそのジカチオン *cage-TPB<sup>2+</sup>* の塩の混合物が黒色粉末として得られた。これを、トリエチルアミンにより還元すると、中性生成物 *cage-TPB* を収率 87% で単離した。構造は、NMR, MS, および、X 線結晶構造解析により決定した。得られた *cage-TPB* は、TPB と比較して、低い酸化電位、長波長の吸収帯と蛍光帯を有しており、これはより平面なビフェニル構造起因する。さらに、興味深いことに、*cage-TPB* は結晶状態において、有機化合物では前例の少ない現象であるサーモフルオロクロミズム ( $-125\text{ }^\circ\text{C}$ :  $I_{FL} = 428\text{ nm}$ ,  $75\text{ }^\circ\text{C}$ :  $I_{FL} = 510\text{ nm}$ ) を示すことを見出した。

結論では、第 1 章から第 4 章の研究によって得られた、TPA 骨格を有するカゴ型分子 **1b** の一電子酸化反応とその生成物の基礎物性について、総括を行った。

#### 審査結果の要旨

本論文には、トリフェニルアミン (TPA) 骨格を有するテトラシクロデカン **1b** の一電子酸化反応により得られた生成物の基礎物性を検討し、そこから見出された独創的かつ多様な化学現象を研究した結果が述べられている。その結果は、以下の項目に要約できる。

- (1) 第一章では、二つの TPA 部のパラ位にテトラシクロデカンが置換されているとみなせるカゴ型分子 *pp-1b* の電子移動反応により、Wagner–Meerwein 転位反応等における芳香環の隣接基関与で発生するフェノニウムイオン中間体の構造を有する塩 *pp-2b-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>* が得られることを見出した。
- (2) 第二章では、第一章で見出した反応を利用し、キノイド状の拡張型含窒素交差共役系という前例のない構造を有する塩 *pp-2c-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>* を合成し、その吸収特性を実験および理論的に評価した。さらに、モデル分子を構築し、理論的にその吸収特性を考察したところ、キノイド状の拡張型含窒素交差共役系は、化学的な安定性を有しながら、長波長の光の吸収に適した共役系であることを見出した。
- (3) 第三章では、第一章で得られたフェノニウムイオン塩 *pp-2b-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>* の加水分解生成物 **3** が、溶媒極性によって蛍光色が変わるソルバトフルオロクロミズムを示すことを見出し、その機構を詳細に明らかにした。励起状態において電子アクセプター部が傾くような特異な構造変化を示すことだけでなく、**3** の  $CH_2Cl_2$ ,  $CCl_4$  および  $CHCl_3$  中の発光帯は、僅かな *c-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>* に対しても顕著な溶媒効果を受けることも明らかにした。
- (4) 第四章では、二つの TPA 部のメタ位にテトラシクロデカンが置換されているとみなせるカゴ型分子 *mm-1b* の電子移動反応により平面なビフェニル部を有するテトラフェニルベンジジン *cage-TPB* を得た。TPB と比較して、低い酸化電位、長波長の吸収帯と蛍光帯を有しており、これはより平面なビフェニル構造起因する。さらに、興味深いことに、*cage-TPB* は結晶状態において、有機化合物では前例の少ない現象であるサーモフルオロクロミズムを示すことを見出した。

以上の研究成果は、電子移動化学、有機反応化学、および、発光化学分野における重要な知見を与えるものであり、貢献は十分に大きいといえる。また、申請者が自立して研究活動を行うのに十分な能力と学識を有することを証したものである。

- (2) アリールヒドラジンをアリールラジカル前駆体として用いることで遷移金属触媒フリー条件下、アミノピリジン類に対して **C-H** アリール化を選択的に進行させることを明らかにしている。さらに、アミノピリジン類の **HOMO** エネルギーが高い方が、より高いアリールラジカル捕捉能力を示すことを考察している。
- (3) 一般的に合成が困難な非対称芳香族ジアミン類の合成を、アリールヒドラジン類と対称型ジアミン類を用いて、簡便かつ温和な条件下で達成し、さらに、アミノ基のオルト位のみ位置選択的にアリール基が導入されることを明らかにしている。

- (4) アリールヒドラジン類と等量のジスルフィド類を用いて、遷移金属触媒フリー条件下で非対称アリールスルフィドの高効率合成を達成している。本反応は不活性ガス中で生起することから、アリールヒドラジン類のジスルフィド類への求核攻撃を経て進行することを提案している。
- (5) アリールヒドラジン類に対して化学量論量のジセレニドをアリールラジカル捕捉剤として作用させることで、効率的に非対称ジアリールセレニドを合成できることを明らかにしている。本反応はセレンを無駄なく利用できるため原子効率が高く、今後の実用的展開が期待される。

以上の諸成果は芳香族アミン類の新たな可能性を見出す反応群であり、今後の有機合成化学の分野に大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うにあたり、十分な能力と学識を有することを証するものである。