

基底一重項の縮合多環炭化水素カルベンの発生と観測

(阪大院基礎工¹・広島大院先進理工²) ○横田 衛¹・清水 章弘¹・宮澤 友樹²・安倍 学²・新谷 亮¹

Generation and observation of polycyclic hydrocarbon carbene with a singlet ground state
(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Mamoru Yokota,¹ Akihiro Shimizu,¹ Yuki Miyazawa,² Manabu Abe,² Ryo Shintani¹

Most of the hydrocarbon carbenes studied to date have a triplet ground state, and those with a ground singlet are limited to acyclic and monocyclic ones. In addition, little attention has been paid to the effects of aromaticity and charge delocalization on the stabilization of the singlet state of carbene. In this study, we designed polycyclic hydrocarbon carbene **1** having cyclopenta[*a*]pentalene moiety. DFT calculations show that **1** has a singlet ground state because of the aromaticity of the cyclopenta[*a*]pentalenyl cation. We synthesized diazo compound **2** and generated **1** by photo-irradiation. UV-vis spectroscopy and ESR measurement in frozen solutions indicate that singlet **1** was generated. **1** reacted with cyclohexane and alkenes to form C-H insertion product **3** and cyclopropanes **4** and **5**, respectively. These reactions are typical for singlet carbenes, which also support the singlet ground state of **1**.

Keywords : Carbene, Singlet ground state, Polycyclic hydrocarbon, Aromaticity, Delocalization

これまでに研究されてきた炭化水素カルベンは、ほとんどが基底三重項であり、基底一重項のものは非環式や単環式のものに限定されている。また、カルベンの一重項状態の安定化に対する、芳香族性や電荷の非局在化の効果はあまり注目されていない。そこで我々は、縮合多環炭化水素カルベン **1** を設計した。DFT 計算を行ったところ、**1** はシクロペンタ[*a*]ペンタレニルカチオンに由来する芳香族性のため、基底一重項であると見積もられた。**1** はジアゾ化合物 **2** への光照射により発生し、UV-vis スペクトルや ESR 測定から基底一重項であることが示唆された。また、**1** はシクロヘキサンやアルケンと反応し、C-H 挿入物 **3** やシクロプロパン **4**, **5** を与えた。これらは一重項カルベンに特徴的な反応であり、**1** が基底一重項であることを支持している。

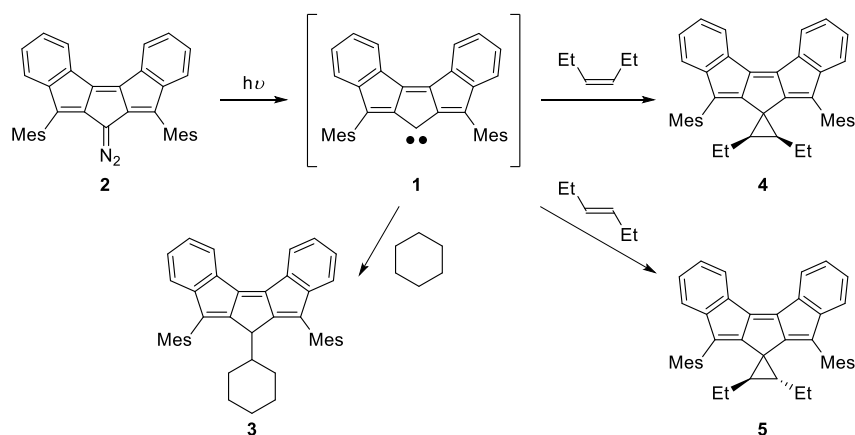


Figure 1. Generation and reaction of carbene **1**.