



# オルトキノン含有多環芳香族化合物を利用した $\alpha$ -ケトカルベニウムイオンの創製 $\alpha$ -Ketocarbenium ions derived from orthoquinone-containing polycyclic aromatic compounds

川畑佑太<sup>1</sup>、浦川一樹<sup>1</sup>、松田真生<sup>2</sup>、隅本倫徳<sup>3</sup>、石川勇人<sup>2</sup>  
(熊本大院自然<sup>1</sup>、熊本大院先端科学<sup>2</sup>、山口大院創成科学<sup>3</sup>)

電子求引性基であるカルボニル基に隣接する  $\alpha$ -ケトカルベニウムイオンは不安定化学種の 1 つである。今回、我々はオルトキノン部位のカルボニル基を足掛かりとして、通常取り扱うことの難しい  $\alpha$ -ケトカルベニウムイオンの生成、並びに、物性評価を目指し、研究に着手した。まず、 $\alpha$ -ケトカルベニウムイオンを生成させるべく、ピセン-13,14-ジオン (**1**) に pKa が異なる酸を種々添加した。その結果、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸を用いた場合に、溶液が紫色(最大吸収波長 593.5 nm)を呈した (Figure 1)。**1** を有機溶媒に溶かした際には黄色(最大吸収波長 406.5 nm)であることと比較すると、その差が約 200 nm と劇的な可視吸収の変化が見て取れる (Figure 2)。本 UV-Vis スペクトルは、DFT 計算により見積もられたスペクトルとよい一致を示したことから、望む  $\alpha$ -ケトカルベニウムイオン **2** および **3** の生成が支持された。なお、本カチオン種に水を添加して有機溶媒により抽出すると、**1** を完全に回収することが可能である。また、長波長シフトについては、UV-Vis スペクトルの計算予測に基づき、吸収ピークの軌道間遷移を帰属することにより考察した。さらに、基質検討の結果、定量的にカチオン種を生成するためには 5 つのベンゼン環の縮環に相当する共役系が必要であり、直線型の縮環形式よりもフェナセン型 (ジグザグ型) の縮環形式を有している方がカチオン種を安定化することが明らかとなった。本発表では、その詳細についても報告する。

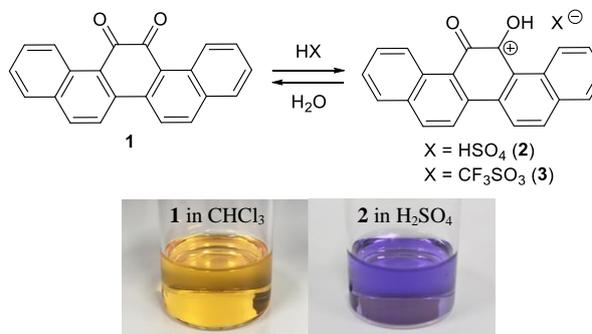


Figure 1. ピセン-13, 14-ジオン (**1**) を用いた  $\alpha$ -ケトカルベニウムイオンの合成

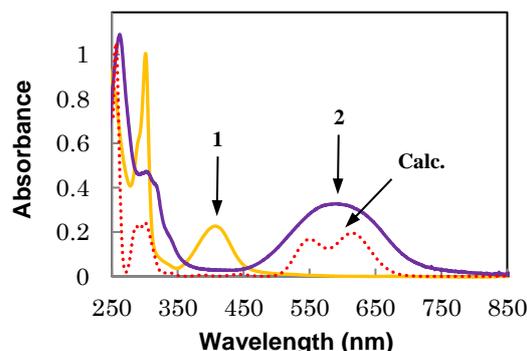


Figure 2. **1** と **2** の UV-Vis スペクトルおよび **2** の計算値

## <参考文献>

1) K. Urakawa, Y. Kawabata, M. Matsuda, M. Sumimoto\*, H. Ishikawa\*, *submitted*.

## 発表者紹介

氏名 川畑 佑太 (かわばた ゆうた)  
所属 熊本大学大学院自然科学研究科  
学年 博士前期課程 2 年  
研究室 石川研究室

