

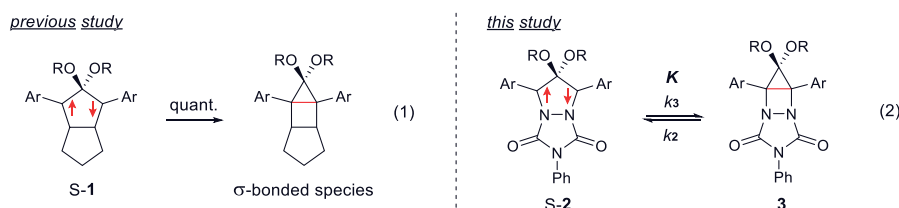
# 学位論文要旨

## Nitrogen Atom Effect on Reactivity of the Localized Singlet 1,3-Diradicals

(局在化一重項 1,3-ジラジカル反応性に及ぼす窒素原子効果)

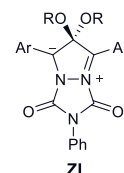
広島大学大学院理学研究科化学専攻 吉富 翔平

化学反応には、閉殻のイオン対が介在するヘテロリシス過程と開殻性をもつ一重項ラジカル対が介在するホモリシス過程が知られている。一重項ラジカル対は高い反応性のため極めて短寿命な化学種であり、これまで、その化学的性質を実験的に捉えることは困難とされてきた。当研究室では、これまでに、分子内に一重項ラジカル対構造をもち、速度論的に安定化を受けた局在化一重項ジラジカル **S-1** に着目し、その反応挙動に及ぼす置換基効果や元素効果を調査してきた。本研究では、一重項ジラジカル **S-2** の反応挙動に及ぼす窒素効果を検証するとともに、その化学的性質を明らかにすることを目的とした。



### 【環化反応】

通常、反応性の高い一重項ジラジカルは  $\sigma$  結合種よりエネルギー的に不安定な化学種であるため、一重項ジラジカルから  $\sigma$  結合種への一方向反応のみが観測される(式 1)。ところが、ラジカル隣接部位に窒素原子をもつ一重項ジラジカル **S-2** の場合、**S-2** と  $\sigma$  結合種 **3** の熱平衡過程 ( $K = k_3/k_2$ ) を時間分解分光法によって直接観測できることがわかった(式 2)。その一重項ジラジカル反応性に及ぼす窒素元素効果と結合ホモリシス過程の機構を明らかにするため、アリール基(Ar)に電子供与性置換基(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)、電子求引性置換基(4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)をそれぞれ導入し、異なる極性を持つ非プロトン性溶媒中でそれぞれ過渡吸収スペクトル測定を行った。得られた  $K$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  とベンジル位のイオン性を評価できる  $\sigma_p^+$ 、およびラジカル性を評価できる  $\sigma_c^{\cdot}$  との相関を調査した(図 1)。いずれの系においても Ar = 4-H-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> と比較して平衡定数  $K$  の減少を観測したが、電子求引性置換基を導入した場合、その置換基効果は  $\sigma_c^{\cdot}$  から予測される値よりも大きく、一重項ジラジカルは純粋なラジカル性だけではなく、双性イオン性の重要な寄与があることが実験的に判明した(図 1a,d)。興味深いことに、アリール基に電子供与性置換



**S-2** の極限構造

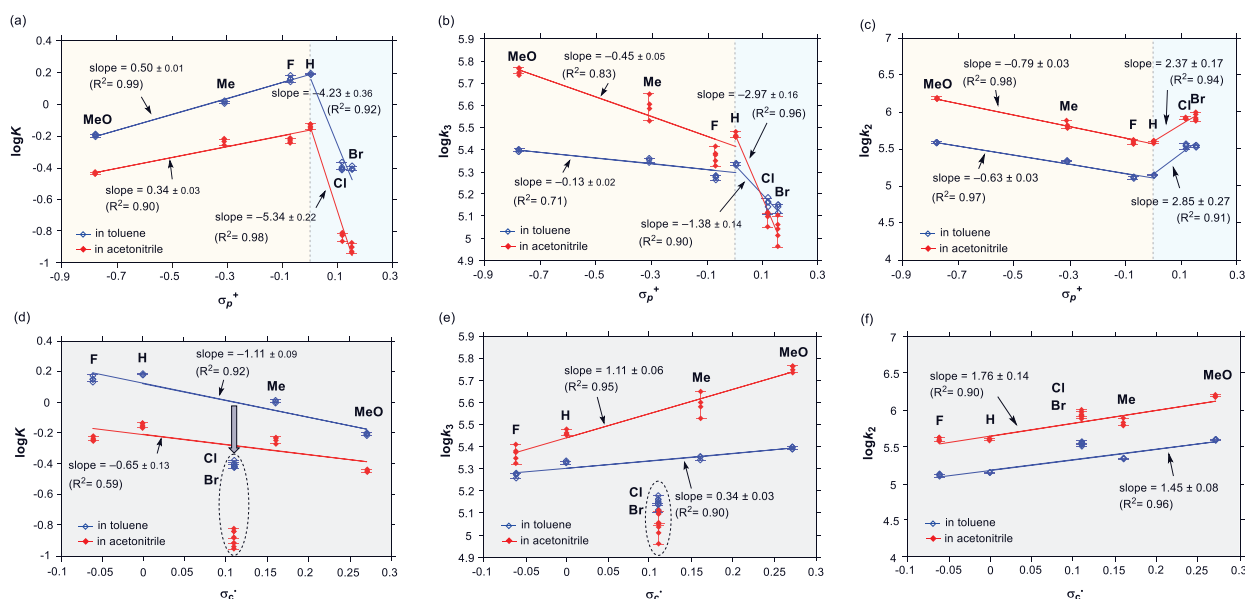


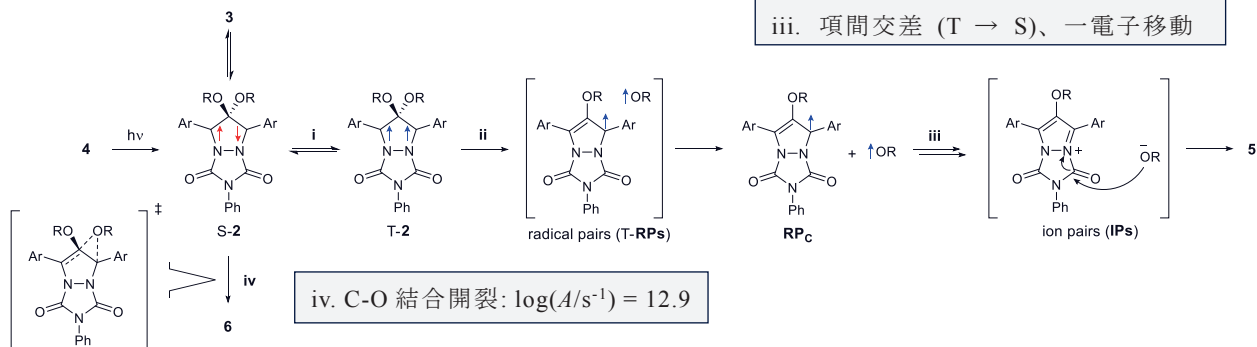
図 1. Hammett type プロット; 平衡定数  $K$ 、各反応速度定数  $k_2$ ,  $k_3$  と置換基パラメーター  $\sigma_p^+$ ,  $\sigma_c^{\cdot}$  との相関

基を導入した際、無極性溶媒中と比較して極性溶媒中では、 $K$ が小さくなるにもかかわらず $k_3$ の増大を観測した(図 1b,e)。これは閉環に伴う遷移状態(TS)のベンジル位が **S-2** よりも相対的にカチオン性を帯び、電子供与性置換基によって **TS** が安定化を受けたことに起因する。一方、アリール基に電子求引性置換基を導入した際、無極性溶媒中と比較して極性溶媒中で  $K$ の減少とともに $k_3$ も小さくなることを観測した。これは **S-2** の共鳴構造である双性イオン **ZI** の寄与により極性溶媒中で **S-2** の安定化が生じ、 $\sigma$ 結合種を与える活性化障壁が増大したためである。

### 【アルコキシ基転位反応】

一重項ジラジカル **S-2** を生じるアゾアルカン **4** の光脱窒素反応では、**3** は単離されず、アルコキシ基転位体 **5** と **6** の生成が確認された。興味深いことに、主生成物は toluene 中で **5**、acetonitrile 中では **6** であり、特にその生成比に及ぼす濃度効果はみられなかった (**5a/6a** = 7/3 in toluene, 3/7 in acetonitrile)(スキーム 1)。その転位反応の機構を解明するため、アゾアルカン **4a** と **4b** を用いたクロスオーバー実験を試みた。その結果、**5** にはクロスオーバー生成物が観測され、**6** には観測されなかった。したがって、**5** の生成は、**S-2** と熱平衡にある三重項ジラジカル **T-2** から C-O 結合がホモリシス開裂し、三重項ラジカルペア **T-PRs** が生じ、項間交差(ISC)後、アルコキシ基転位反応で生成するという機構が示された(スキーム 2)。この機構は、スピントラップ法を用いたラジカル **RPc** の捕捉実験によって支持されている。次に、**S-2** のアルコキシ基転位反応のポテンシャルエネルギー曲面に関する知見を得るため、生成物選択性(**5/6**)に及ぼす温度依存性に関する調査を行った(図 2a)。その結果、36°C 付近を境に **5a** と **6a** の生成比率が逆転する挙動を観測した(**5a/6a** = 62/38 at 308 K, 9/91 at 311 K)。これは明らかに活性化エントロピー( $\Delta S^\ddagger$ )が反応機構の重要な役割を担っていることを示している。注意深く測定条件を設定した結果、各アルコキシ基転位体を与える活性化パラメーターを個々見積もることに成功した(図 2b)。**5**、**6** を与える反応経路の律速段階は、それぞれ、Singlet  $\rightarrow$  Triplet への項間交差過程( $\log(A/s^{-1}) = 5.5$ )、C-O 結合開裂過程( $\log(A/s^{-1}) = 12.9$ )であることが明らかとなった。

### スキーム 2. アルコキシ基転位体 **5,6** の生成反応機構



### スキーム 1. アゾアルカン **4** の光脱窒素反応

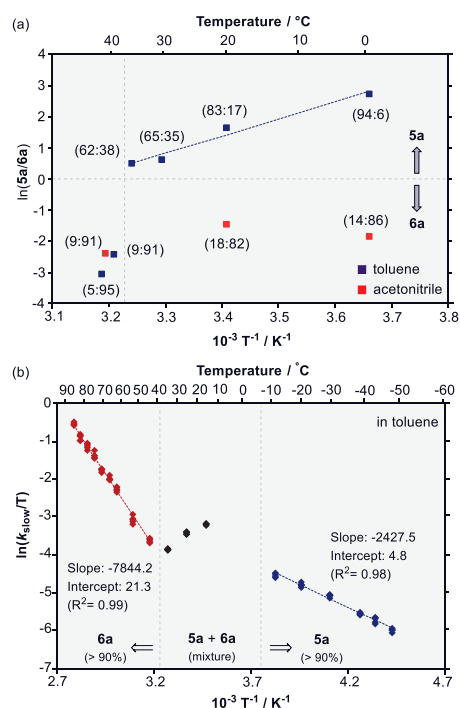
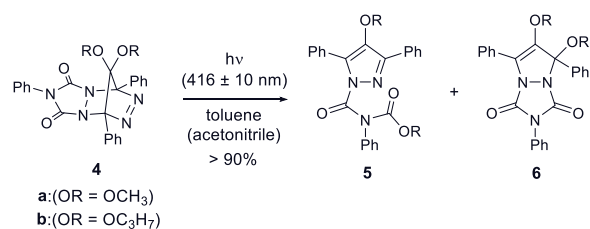


図 2. (a)生成物比率に及ぼす温度依存性  
(b)Eyring plot;  $\ln(k_{slow}/T)$  versus  $1/T$

- i. 項間交差(S  $\rightarrow$  T) :  $\log(A/s^{-1}) = 5.5$
- ii. C-O 結合ホモリシス開裂
- iii. 項間交差 (T  $\rightarrow$  S)、一電子移動