

称号及び氏名	博士（工学） 狩野 佑介
学位授与の日付	平成 25 年 3 月 31 日
論文名	「Spectroscopic and Theoretical Studies on Tetramethylenethane Derivatives Generated by Photoinduced Electron-Transfer Reaction (光誘起電子移動反応で生ずるテトラメチレンエタン類縁体の分光学的および理論的研究)」
論文審査委員	主査 教授 池田 浩 副査 教授 小川昭弥 副査 教授 松岡雅也

論文要旨

テトラメチレンエタン (TME) ビラジカルは、代表的な非 Kekulé 分子である。この中間体の構造、電子的な特性、および反応性は、物理有機化学や計算化学などの分野で研究されてきた。しかし、TME 型ビラジカルの従来型の発生法は、不安定で合成困難なジアゾ化合物の低温での光脱窒素を用いたものが多く、研究上大きな制約があった。このため、TME 型ビラジカルの多重度や反応性には依然として未解決な部分が多い。さらに、TME 型ビラジカルを一電子酸化した TME 型ラジカルカチオンは発生例が少なく、実験化学的にも理論的にも詳細な考察がほとんどなされていない。さらに、TME の酸素類縁体であるオキサテトラメチレンエタン (OTME) ラジカルカチオンもまた、その発生例が非常に少なく、その特性について未解明な点が多い。

本論文では、光誘起電子移動 (PET) 反応により発生する TME 類縁体である、TME 型ビラジカル、TME 型ラジカルカチオン、および OTME 型ラジカルカチオンの構造、電子的な特性、および反応性などを明確にするための分光学的および理論的な研究について述べた。本論文は、以下に示す序論、三章からなる本論、および結論からなっており、それぞれの内容は以下の通りである。

序論では、本研究の背景および概要を述べた。

第 1 章では、シクロペンタジエン縮環 TME 型中間体 ($4a^+$ および $4a''$) の分光学的および理論的な研究について述べた。以前に池田らは、PET 反応による 2,5-ジフェニル-1,5-ヘキサジエン (1) の常温での縮退 Cope 転位を報告した。この系では初期に生成したラジカルカチオ

ン 1^+ を経て、六員環 1,4-ラジカルカチオン (2^+) が生じ、次に増感剤ラジカルアニオンからの逆電子移動 (BET) で六員環 1,4-ビラジカル 2^{\bullet} が生ずる。ここで、**1** にシクロペンタジエンを縮環させた 5,5-ジメチル-2,3-ビス(1-フェニルエテニル)シクロペンタジエン (**3a**) に PET 反応を行えば、 2^{\bullet} に対応する TME 型ビラジカル $4a^{\bullet}$ だけでなく、 2^+ に対応する TME 型ラジカルカチオン $4a^+$ をも発生できると考えられる。また、BET が起こりにくい増感条件では $4a^+$ の、BET が起こりやすい増感条件では $4a^{\bullet}$ の過渡吸収を、レーザーフラッシュフォトリシス (LFP) を用いて選択的に観測できると考えた。そこで本章の研究では、基質 **3a** を合成し、この LFP を次に示す二種類の増感条件で行った。まず、BET が起こりにくい増感条件 (カチオン性増感剤-補増感剤) では、塩化メチレン中で 494 nm に吸収が観測された。求核剤としてメタノールを加えると、494 nm における吸収の減衰速度定数が増大したことと、時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算で算出した $4a^+$ の電子遷移 (462 nm) が、観測された 494 nm の吸収によく対応したことから、この吸収を $4a^+$ に帰属した。一方、BET が起こりやすい増感条件 (非イオン性増感剤) では、494 nm の吸収は観測されず、塩化メチレン中で 372, 400, および 597 nm の吸収が観測された。興味深いことに、372 および 400 nm の吸収が減衰するとともに 597 nm の吸収が増大した。他の非イオン性増感条件下でも同じ挙動を示したことから、これら二つの吸収は基質 **3a** 由来の化学種に帰属できる。TD-DFT 計算で算出した $^14a^{\bullet}$ および $^34a^{\bullet}$ の電子遷移 (368, 402 nm) が、短波長側の 372 および 400 nm の吸収にそれぞれよく対応したため、これらの吸収をそれぞれ $^14a^{\bullet}$ および $^34a^{\bullet}$ に帰属した。一方、長波長側の 597 nm の吸収は未だ帰属には至っておらず、今後の検討課題である。

第 2 章では、シロール縮環 TME 型中間体 ($4b^{\bullet}$) の理論的な研究、および前駆体である 1,1-ジメチル-3,4-ビス(1-フェニルエテニル)シロール (**3b**) の合成について述べた。本章の研究では、ジエン **1** に縮環する新たな環状ジエンとしてシロールに注目した。シロールは、 $\sigma^*-\pi^*$ 共役の存在により、フランやシクロペンタジエンなどの他の環状ジエンよりも低い LUMO をもつ。この特性を TME の化学に応用するため、シロールが縮環した **3b** を設計した。基質 **3b** の PET 反応で生ずる新規シロール縮環 TME 型中間体 $4b^{\bullet}$ には、第一章で述べた $4a^{\bullet}$ の系に比べ吸収波長のレッドシフトが予想され、これまで達成できなかった一重項および三重項ビラジカル $^14b^{\bullet}$ および $^34b^{\bullet}$ のそれぞれの選択的観測が期待できる。そこで、 $^14b^{\bullet}$ および $^34b^{\bullet}$ の電子的特性を検証すべく、(TD-)DFT 法を用いた量子化学計算を行った。計算法は (U)B3LYP を、基底関数は、構造最適化には cc-pVDZ を、電子遷移の算出には 6-311++G(3df,3pd) を用いた。シロール縮環体 $4b^{\bullet}$ の (TD-)DFT 計算では、シクロペンタジエン縮環体 $4a^{\bullet}$ とは軌道や電子遷移において対照的な結果が得られた。つまり、 $4a^{\bullet}$ には、二つのアリルラジカル部の間に軌道相互作用が見られないが、

$^14b^{\bullet}$ と $^34b^{\bullet}$ には $\sigma^*-\pi^*$ 共役が存在し、また $^34b^{\bullet}$ には SOMO(1) にも開殻種に特有の軌道相互作用が発現した。さらに、 $^14b^{\bullet}$ と $^34b^{\bullet}$ の電子遷移がそれぞれ 673 および 450 nm と全く異なる波長領域に算出された。この結果より、LFP による PET 反応で生ずる $^14b^{\bullet}$ および $^34b^{\bullet}$ の過渡吸収はそれぞれ異なる波長領域で観測され、容易に区別できることが期待される。さらに、 $4b^{\bullet}$ のフェニル基のパラ位に置換基を導入し、電子遷移のエネルギー差を、Cheng らのラジカルに対する置換基定数 s^* に対してプロットしたところ、直線関係が得られた。このことから、フェニル基のパラ位における置換基は、TME 骨格の電子状態に対して摂動を与えることがわかった。基質 **3b** を合成するルートを、トリメチルシリルアセチレンを出発原料として設計し、**3b** の前駆体であるケトンまでの合成に成功した。このオレフィン化を種々の条件で行ったが現在のところ成功に至らず、今後の検討課題である。さらに、別のルートを設計し、**3b** の前駆体であるアルコールの合成にも成功した。これの脱水によるオレフィン化を種々検討したものの **3b** の合成に至らなかったため、現在アルコールの置換位置を変えた別の前駆体を合成中である。

第 3 章では、2,2-ジアニシル-3,3-ジメチル-4-メチレンシクロブタノン (**5b**) の PET 反応で生ずる OTME 型ラジカルカチオン ($6b^{\bullet+}$) の選択的な発生に関する理論的研究について述べた。過去に、フェニル体 **5a** および 2,2-ジアリール-4-イソプロピリデンシクロブタノン誘導體 (**7**) の PET 反応で発生した $5a^{\bullet+}$ および $7^{\bullet+}$ からは、C1-C2 結合が開裂してメチレンブタナル-1,4-ジイル型ラジカルカチオンを生ずるのに対し、アニシル体 **5b** より生じた $5b^{\bullet+}$ からは C2-C3 結合が開裂し選択的に OTME 型ラジカルカチオン $6b^{\bullet+}$ を生ずることが池田らにより報告されている。しかし、 $5b^{\bullet+}$ だけが C2-C3 結合の開裂を起こし注目する $6b^{\bullet+}$ を発生する理由についての、理論的な考察がなされていないという問題点があった。本章の研究では、結合開裂における位置選択性についてさらなる知見を得るため、 $5^{\bullet+}$ 、 $7^{\bullet+}$ に加えて、母体メチレンシクロブタノン (MCB)、2-イソプロピリデンシクロブタノン (ICB)、3,3-ジメチル-2-メチレンシクロブタノン (DMMCB) の各ラジカルカチオンの最安定構造を DFT 計算で求め、メチレンブタナル-1,4-ジイル型ラジカルカチオンを与える C1-C2 結合開裂と、OTME 型ラジカルカチオンを与える C2-C3 結合開裂に注目したスキャン計算、遷移状態理論計算、および固有反応座標 (IRC) 解析を行った。計算法は (U)B3LYP を、基底関数は、構造最適化、遷移状態理論計算、および IRC 解析には 6-31G(d,p) を用い、スキャン計算には 3-21G を用いた。

スキャン計算、遷移状態理論計算、および IRC 計算の結果、母体 MCB $^{\bullet+}$ 、ICB $^{\bullet+}$ 、DMMCB $^{\bullet+}$ 、および $7^{\bullet+}$ の場合は、C1-C2 結合開裂は、C2-C3 結合開裂よりも熱力学的および速度論的に有利であった。一方、C3 位にメチル基、C2 位に芳香環をもつ $5^{\bullet+}$ では、フェニル体 $5a^{\bullet+}$ の場合、C1-C2 結合開裂が熱力学的に有利であったが、C2-C3 結合開裂が速度論的に有利であった。さらに芳香

環にメトキシ基を導入した $5b^{+}$ には、C2-C3 結合開裂が C1-C2 結合開裂よりも速度論的にも熱力学的にも有利となり OTME 型ラジカルカチオン $6b^{+}$ が生ずるといふ、母体 MCB^{+} , ICB^{+} , $DMMCB^{+}$, および 7^{+} とは対照的な結果が得られた。

また、 5^{+} および 7^{+} の SOMO (α) を比較したところ、 $5b^{+}$ および 7^{+} の SOMO は芳香環に集中していたのに対し、 $5a^{+}$ では、軌道が C2-C3 結合上に存在した。中間体 5^{+} に見られる C2-C3 間の立体反発はこの結合の開裂を促進するが、 $5a^{+}$ の SOMO (α) における C2-C3 間の結合性軌道の存在は、この結合の開裂を抑制すると考えられる。これらの事実から、 $5b^{+}$ のみが示す位置選択的な開裂反応、すなわち OTME 型ラジカルカチオン $6b^{+}$ の発生は、C2-C3 間にメチル基と芳香環による立体反発があることと、SOMO (α) において C2-C3 間に結合性軌道をもたないことによってもたらされる、複合的な立体電子的効果によるものであると結論づけた。

結論では第一章から第三章までの研究結果を受け、光誘起電子移動で生じる TME 類縁体の分光学および理論的研究により得られた知見について総括した。

審査結果の要旨

本論文には、光誘起電子移動反応で生ずるテトラメチレンエタン類縁体の分光学的および理論的研究についての成果が記述されている。その内容を以下に示す。

第一章では、シクロペンタジエン縮環テトラメチレンエタン型中間体の観測に関する研究結果についての説明がなされている。この中間体は、新規合成された 5,5-ジメチル-2,3-ビス(1-フェニルエテニル)シクロペンタジエンの光誘起電子移動反応によって生ずることが見いだされている。カチオン性増感剤および補増感剤を用いた条件では、テトラメチレンエタン型ラジカルカチオンが発生し、レーザーフラッシュフォトリスにより過渡吸収スペクトルの観測を成功させている。一方、非イオン性増感条件では、テトラメチレンエタンの化学ではほとんど報告例がない、一重項および三重項ビラジカルの同時観測を成功させている。

第二章では、1,1-ジメチル-3,4-ビス(1-フェニルエテニル)シロールの合成研究と、その光誘起電子移動反応での発生が期待されるシロール縮環テトラメチレンエタン型ビラジカルの電子構造の理論的評価についての説明がなされている。シロールの合成は Pd 触媒を用いたクロスカップリングを用いて行われ、現在のところ最終生成物の合成には至っていないが、前駆体の合成を成功させている。一方、シロール縮環テトラメチレンエタン型ビラジカルの理論的評価では、開殻種ビラジカルにも閉殻種シロールと同様に $\sigma^*-\pi^*$ 軌道相互作用が発現する

事が示されている。このことから、シロール縮環型ビラジカルの非占有空軌道のエネルギー準位は他の環状ジエン縮環型ビラジカルに比べて低下し、吸収の長波長シフトが期待できることを明らかにしている。

第三章では、ジアリールメチレンシクロブタノンラジカルカチオンの位置選択的な開環反応で発現する立体電子的効果が理論的に示されている。2位にアニシル基、3位にメチル基を有するメチレンシクロブタノンラジカルカチオンのみがオキサテトラメチレンエタン誘導体を生ずる実験結果に対して、開裂過程における理論計算を用いて速度論的、熱力学および分子軌道の分布の評価から立体電子的効果の発現を見いだしている。

以上の研究成果は、テトラメチレンエタン類縁体の化学において新たな分光学的および理論的知見を与えるものであり、この分野に対する貢献は大きい。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。