

論文内容要旨

序 緒論：光誘起電子移動反応について

電子移動反応が有機光化学の分野に取り入れられ、重要な分野を形成し、光誘起電子移動反応として現在盛んに研究が行われている。光誘起電子移動反応には電荷移動 (CT) 錯体光励起反応と光増感電子移動反応の二つの研究分野がある。CT 錯体光励起反応について述べると、電子供与体 (D) と電子受容体 (A) は基底状態で溶液中、CT 錯体を形成する。この CT 錯体を光励起すると、 D^+ と A^- のコンタクトなイオン対 (CIP) が生成する。この CIP から転位、付加等の化学反応をする可能性はあるが、一般に逆電子移動 (BET) がきわめて速く、短寿命であり、そのまま失活する。ピレン-テトラシアノエチレン (TCNE) 系の場合、その寿命は 2 ピコ秒以下であると Kochi らにより報告されているように、Arene-TCNE 系の場合、その寿命は 100 ピコ秒以下と言われている。しかし、分子内に歪みを持った化合物であるテトラフェニルシクロプロパンなどの場合、環開裂を伴った反応をする。次に光増感電子移動反応についてであるが、A は光励起され、極性溶媒中では溶媒和されたイオン対 (SSIP) を生成する。この SSIP は CIP に比べ寿命が長く、100 ピコ秒から 1 ナノ秒と言われており、逆電子移動し失活するか、自由なイオンラジカル (FI) に拡散して、もしくはそのまま反応して生成物を与える。これは D を光励起した場合も同様である。光増感電子移動反応はイオン対の寿命が CT 錯体光励起の場合に比べ、比較的長いので、歪みが小さく、CT 錯体励起では反応が起きない系でも、化学的な反応をする可能性がある。そこで本研究であるが、歪みを有した小員環化合物であるアリールシクロプロパン系炭化水素を用い、光誘起電子移動反応を行った。第一章ではアリールシクロプロパン (1-1, 1-2) を用い CT 錯体光励起反応及び光増感電子移動反応を検討した。第二章ではシクロプロパン環にさらに 1 つシクロプロピル基を導入したスピロペンタン誘導體 (2-1) を用い、CT 錯体光励起反応、及び光増感電子移動反応を検討した。第三章ではエキソメチレン基を導入したメチレンスピロペンタン誘導體 (3-1) を用い光増感電子移動反応を検討した。

第一章 アリールシクロプロパン及び 1, 1-ジアリールシクロプロパンの光誘起電子移動反応

(1-1) および (2-1) は TCNE と基底状態で CT 錯体を形成し、その CT 吸収の極大は二つあることがわかった。無置換、*p*-メチル置換、*p*-イソプロピル置換したベンゼン、トルエン、アニソール、ナフタレン等を比較化合物として、酸化電位、TCNE との CT 吸収の測定を行った。これらの結果を (1-1)、(1-3) の結果と比較し、シクロプロパン基は高い電子供与性を持つことがわかった。また比較化合物の第一 CT 吸収極大 ($h\nu_{ct1}$) と第 1 イオン化ポテンシャル (I_{p1}) が相関し、その相関を示す直線上に (1-1a) も来ることがわかった。また比較化合物及び (1-1a) の二つの吸収極大 ($h\nu_{ct1}$, $h\nu_{ct2}$) の差が I_{p1} と第二イオン化ポ

テンシャル (Ip2) の差と良く相関することがわかった。以上より hvct1 は D の最高被占軌道 (HOMO) から TCNE の最低空軌道 (LUMO) への電子の遷移に対応し、hvct2 は D の第二被占軌道 (NHCMO) から TCNE の LUMO への遷移に対応していることがわかった。またこのとき (1-1), (1-3) を含む置換ベンゼン系では置換基の導入される 1 位と 4 位に HOMO の場合軌道係数があり、NHOMO の場合ないため HOMO のみ置換基の効果を受け、よって hvct1 のみ置換基による長波長側への遷移が見られた。(1-1d) を含んだ置換六フタレン系では、置換される 2 位に HOMO も NHOMO も係数があり、hvct1, hvct2 のいずれも置換基効果を受けた。さらにアリアルシクロプロパンの場合、アリアル基の HOMO の準位が低く(フェニル基, トリル基), シクロプロパンの HOMO の準位に近いほど、アリアル基とシクロプロパン環の相互作用が大きいことが、対応するメチル置換 Arene と hvct1 と hvct2 の差を比較することで明らかになった。次にクロラニル(CA), 1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン(TCNB) を A とし、CT 吸収を測定したが、吸収極大は一つのみ現われ、それに対する置換基、シクロプロパン基の効果は、TCNE を A としたときの hvct1 に対するそれと同様であった。また (1-1d) と TCNB の系において、1 対 1 の CT 錯体が単離された。次に CA, TCNE を A として、(1-1), (1-3) の CT 錯体光励起反応を行ったが、(1-1a) のみ CA と反応し、(1-18) を生成した。また CA を用い光増感電子移動反応を行ったが、(1-1a) は (1-2) を (1-1b) は (1-2) と (1-19) を生成したが、(c)と(d)は反応しなかった。(1-3a, b) はいずれも (1-18) を生成した。CT 錯体光励起反応では生成するイオン対の寿命が短く、(1-1) では反応しないが、比較的歪みが高く、反応し易い (1-2) では、シクロプロパンとアリアル基の相互作用の大きい(a)のみ反応が起きた。光増感電子移動反応では、生成するイオン対の寿命が CT 錯体光励起反応に比べ長いので、(1-1)においてシクロプロパンとアリアル基の相互作用の大きい(a), (b)のみ反応が起きた。(1-3b)も同様の理由で反応が起きた。以上、光誘起電子移動反応においては生成するイオン対の寿命が反応に大きく影響を与えること、そして、アリアルシクロプロパン系炭化水素では、アリアル基の HOMO とシクロプロピル基の相互作用の大小が、反応に大きく影響することが明らかにされた。

第二章 1, 1-ジアリアルスピロペンタンの光誘起電子移動反応

(2-1) は光増感電子移動反応により 1, 2-結合解裂し、(2-2) 及び (2-3) を生成することは、当研究室により明らかにされている。私は修士論文において、アントラキノン (AQ) 増感光電子移動反応により、アセトニトリル中 (2-2) と (2-3) をほぼ等しく生成するが、塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼンと溶媒の極性が低下すると、(2-3) が主に生成することを見出した。この溶媒の効果は興味深いが反応機構を解明するには致らなかった。そこで本研究では反応機構の解明を目的とし、以下の検討を行った。まず、(2-1) の直接光照射反応を行ったところ、(2-2), (2-3) をほぼ等しく生成することがわかった。また、合わせて (2-4), (2-5) も生成することがわかった。次にアセトン増感エネルギー

移動反応を行ったところ、(2-2)(2-3)をほぼ等しく生成することがわかった。以上より、中性の中間体、もしくは中間状態を経る反応においては(2-2)、(2-3)の生成に選択性は無いことがわかった。次に TCNE との CT 錯体光励起反応を行った。(2-1b, c, d)を用いたが、いずれも 2 を主に生成し、溶媒の極性が低下すると、3 の生成が見られるという AQ 増感と同様の溶媒効果が見られた。イオン対の寿命が短い CT 錯体光励起でも反応し、同様な反応機構で反応は進行すると推定した。また、この反応においては TCNE 付加体(2-6)、(2-7)及び(2-1d)の場合(2-8d)が得られた。そして、(2-1)の熱反応では(2-2)、(2-3)が得られず、(2-6)のみを生成したこと、及びその際(2-7)、(2-8d)は得られないこと、TCNB 等の付加反応のしにくい A との熱反応では反応が起きないことから、(2-6)の生成は(2-1)と TCNE の協奏的な付加によると結論した。次の 9, 10-ジシアノアントラセン(DCA)を用いて、光増感電子移動反応を行った。アセトニトリル中では(2-2)が主に生成し、塩化メチレン中では、(2-2)と(2-3)をほぼ等しく生成し、ベンゼン中では(2-3)が主に生成した。CA 増感光反応では(2-2)と CA の二次的な付加による(2-14)及び(2-1d)と CA の付加体(2-15d)が得られたが、DCA 増感光反応とほぼ同様の溶媒効果がみられた。以上の検討より、特に溶媒効果の検討より得られた知見より、(2-2)の生成と、(2-3)の生成は別個の経路によることが推定された。(2-2)の生成については極性溶媒中で熱力学的に最も安定な構造の生成物が得られることから、Gajewski らによって明らかにされたスピロペンタン誘導体の熱反応と同様に SSIP もしくは FI から協奏的な転移により起こると推定された。(2-3)の生成については、低極性溶媒中で得られることから、コンタクトなイオン対内の転位によることが推定された。このような別個の経路の存在を明らかにするため、(2-19)を用い、光増感電子移動反応を行い、反応の立体化学的検討を行った。反応では(2-2)に対応する(2-trans-20)、(2-cis-20)及び(2-3)に対応する(2-trans-21)、(2-cis-21)そして、(2-19)の 1, 3-結合解裂により生成した(2-22)が得られた。CA を増感剤としたときは、(2-trans-20)と CA の二次的な付加による(2-23)も得られた。溶媒の効果は(2-1)の場合と同様に見られた。結果は(2-20)が生成する際は、(trans-19)からは(trans-20)が(cis-19)からは(cis-20)が生成するが、(2-21)の生成にはそのような選択性はなく、(2-trans-19)、(2-cis-19)のいずれから(2-trans-21)、(2-cis-21)の両方が得られた。次に光反応によらずカチオンラジカル生成ができる定電位電解反応を行った。(2-1)については、(c)、(d)が(2-2-c)、(2-2-d)を生成することを既に修士論文において報告したが、(2-trans-19)、(2-anti-cis-19)を用いて同様の反応を行ったところ、(2-trans-19)からは(2-trans-20)が、(2-cis-19)からは(2-cis-20)が生成することがわかった。また(2-22)からの二次的な反応生成物であると推定される(2-25)も得られた。以上より反応機構を Schemel に示した。興味深いのは SSIP もしくは FI から一段階で協奏的に(2-2)を生成し、コンタクトなイオン対内で D⁺と A⁺の静電的な相互作用を保ったまま(2-17)を生成すると、

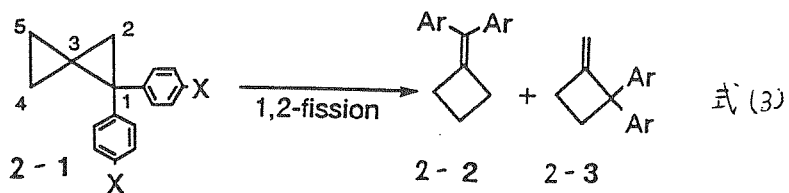
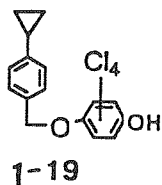
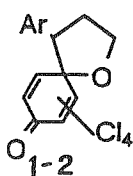
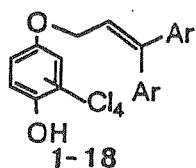
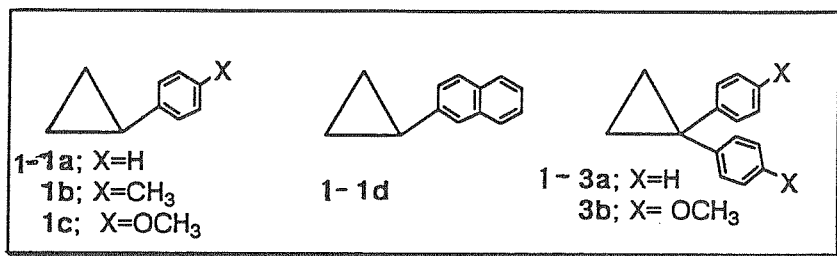
(2-3) を生成するということである。よって (2-trans-19) からは立体選択的に (2-trans-20) が、(2-cis-19) からは (2-trans-20) が生成し、(2-3) の生成は二段階であるため、そのような立体選択性は現われない。CT 錯体光励起反応でも CIP を生成した後は同様の機構で反応は進む。付加体 (2-7) は (2-17) を捕捉したものであり、(2-8d) は (2-1) の FI を捕捉したものである。以上、スピロペンタン誘導体の光誘起電子移動による転位反応には、協奏的な経路と段階的な経路の二つが存在し、その寄与が溶媒の極性によって変化するという興味深い反応機構が明らかにされた。

第三章 2, 2-ジアリール-1-メチレンスピロペンタンの光増感電子移動反応

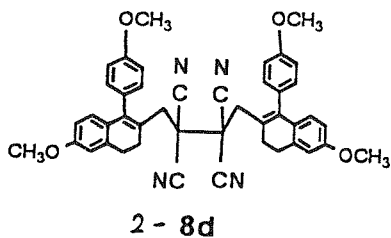
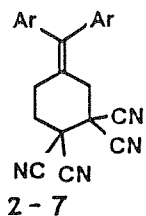
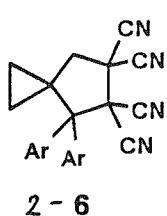
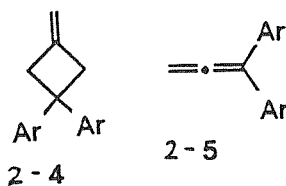
(3-1) は DCA 増感光電子移動反応で (3-2) へ転位すること、及び酸素雰囲気下では (3-7) を生成することをすでに修士論文において報告した。本研究では 1 の光増感電子移動反応において経時変化を調べた際、(3-1) から (3-2) を生成するとき (3-1) と (3-2) の間に光定常状態が存在すること、そしてその光定常状態比が DCA を増感剤としてアセトニトリル中の反応で、(3-1b) では $[3-2]/[3-1]=6.9$ 、(3-1g) では 1.5 と置換基によって異なることを見出した。この反応について置換基の効果、増感剤の効果、溶媒の効果を検討し、(3-1) より生成するカチオンラジカル中間体の反応性と (3-2) より生成するその違いの解明を行った。まず初めに、光増感電子移動との比較を行うため、直接光照射反応を検討し、(3-2) を生成することがわかった。次に実際に光増感電子移動反応を行ったが、用いた (3-1) の置換基は (3-1a) ~ (3-1g) の 7 種、増感剤は DCA 以外に 2, 6, 9, 10-テトラシアノアントラセン (TCA), 2, 9, 10-トリシアノアントラセン (TrCA), 9-シアノアントラセン (CNA), 1, 4-ジアノナフタレン (DCN) の 5 種類。溶媒はアセトニトリルとベンゼンの 2 種類とした。DCA を増感剤とし、アセトニトリル中の反応では、光定常状態比 ($[3-2]/[3-1]$) は、(3-1a): 4.0, (b): 6.9, (c): 3.4, (d): 1.6, (e): 2.3, (f): 1.9, (g): 1.5 となった。つまり、置換基の電子供与性が高くなるほど比 ($[3-1]/[3-2]$) は 1 に近くなる。また、合わせて増感剤の酸化力が強くなるに従って比は 1 に近くなることがわかった。また、溶媒の効果であるが、ベンゼンに比べ極性の高いアセトニトリルの方が比は 1 に近い。そしてアセトニトリルに過塩素酸ナトリウムを添加し、さらに溶媒の極性を高めると、比は 1 に近づくことがわかった。また (3-2b) を単離し、同様の光反応を行ったところ、(3-1b) から出発した反応結果と同様の比となった。次に比較として (3-9) 及び (3-10) の DCA 増感光電子移動反応を行ったが、(3-10) からは (3-9) を生成するが、その逆の反応は見られないことがわかった。以上より反応機構を考察するわけであるが、Borden らによるメチレンシクロプロパンのカチオンラジカルにおける π 型、 σ 型の概念を参考し、反応機構を提出した。Scheme2 に示すように (3-1⁺) は (3-3) を経て (3-1) と (3-2) を同様に生成する。ところが (3-2) はアリール基の他に電子供与体の高いオレフィン部を分子内に持つため、 π 型の (3-2⁺-B) と σ 型の (3-2⁺-A) の二つのカチオンラジ

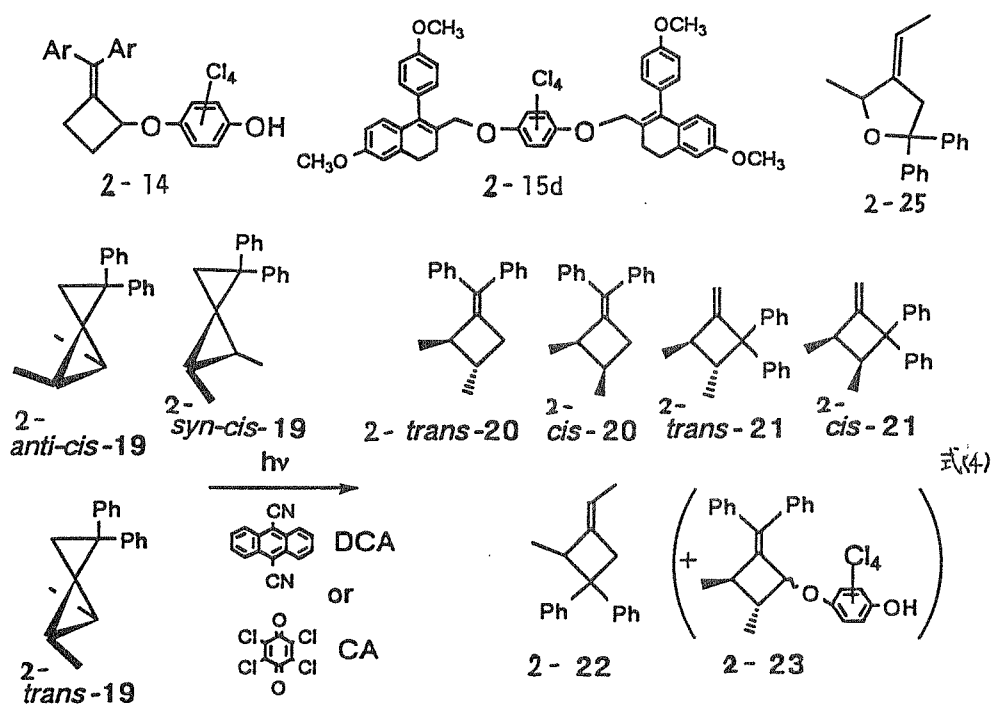
カルを生成する可能性がある。(3-2⁺A)は(3-3)へ転位し、(3-1)と(3-2)を生成するが、(3-2⁺B)はシクロプロパン環の σ 結合と、カチオンラジカルの局在化した π 結合が直交しているため、相互作用できず、(3-3)への転位はできないか、とても遅い。よって置換基の電子供与性により、アリール基の供与体とオレフィン部の供与性が同等である場合、(3-2⁺B)の寄与が大きくなり、結果として(3-1)に対する(3-2)の比率が高まる。それが、光定常状態における(3-2)への偏りとなって現われる。この考察はフェニルシクロプロパンのイオン化ポテンシャルが8.71 eV、ビスシクロプロピリデン母体のそれが8.93 eVと非常に近い値を持つことから支持される。よって置換基の効果としては、電子供与性が高くなるほど(3-2⁺A)の寄与が大きくなり、光定常状態比は1に近づく。増感剤の効果であるが、Faridらにより、この程度の電子供与性のDと電子受容性のAの組み合わせの場合、増感剤Aの酸化力が強いほど、イオン対内におけるBETが速くなることが報告されており、(3-3)からBETをし(3-2I)を生成し(3-2I)から(3-1)と(3-2)を(3-3)同様、等しく生成するという経路の寄与が、酸化力の強いAの場合大きくなり、結果として(3-2⁺B)の寄与が小さくなり、光定常状態比は1に近づく。また溶媒の効果であるが、極性溶媒ほどイオン対内におけるBETは速い。よって、同様に高極性の溶媒中ほど比は1に近づく。以上(3-1)と(3-2)の間に光定常状態が存在し、その比($(3-2)/(3-1)$)が置換基、増感剤、溶媒によって変化するという興味深い現象について、(3-2)から生成する二つの異なった反応性を持つカチオンラジカルを用いて説明を行った。

以上アリールシクロプロパン系炭化水素の光誘起電子移動反応について述べたが、一章、二章、三章を通して、CT 錯体光励起反応と光増感電子移動反応において生成するイオン対の寿命の違い、SSIPもしくはFIとCIPの反応性の違い、カチオンラジカルにおける母体とアリール基の相互作用の重要性、母体カチオンラジカルの反応性の重要性等が明らかにされ、小員環化合物の光誘起電子移動反応の研究に十分貢献できたものと確信する。

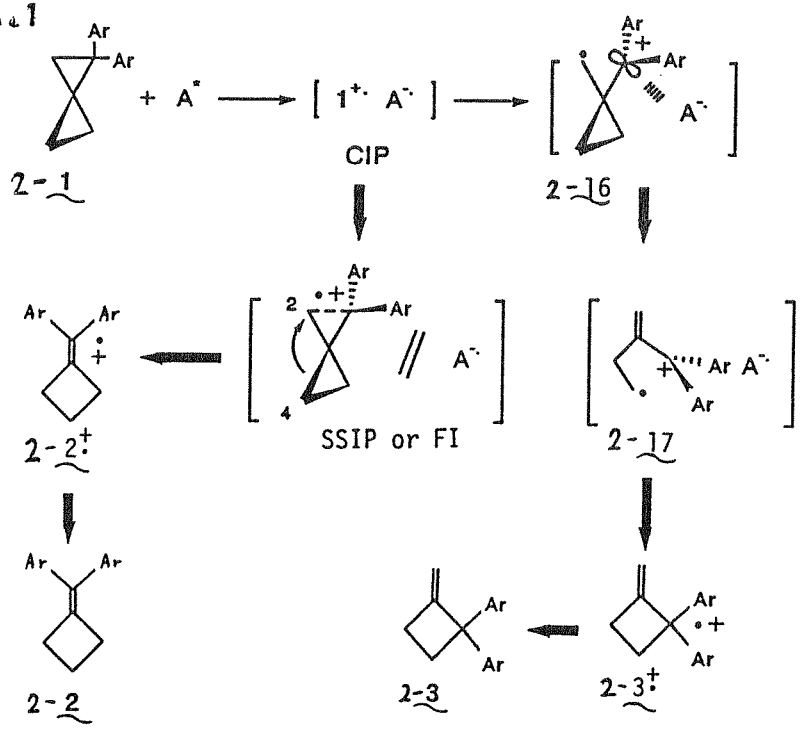


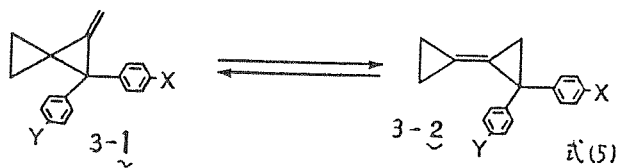
a; X=Cl, b; X=H,
 c; X=CH₃, d; X=OCH₃



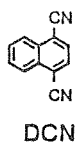
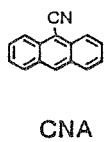
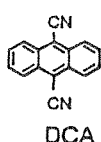
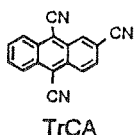
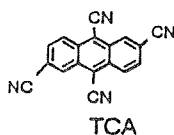
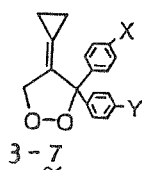


Scheme 1

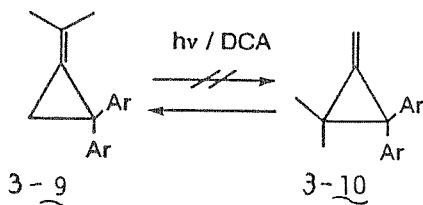




3-1 X, Y



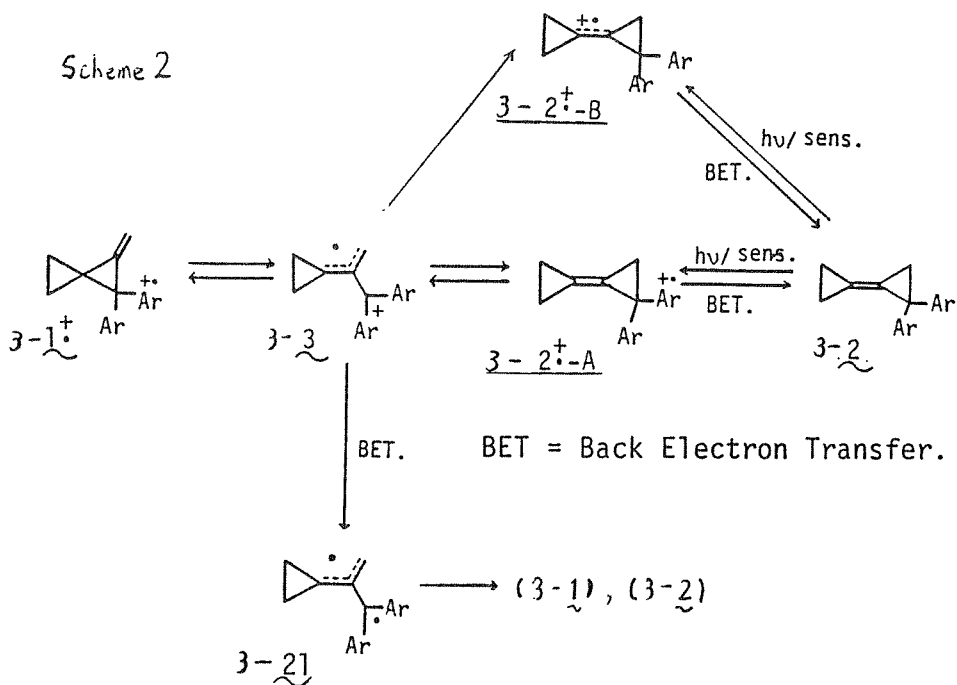
- a Cl, Cl
- b H, H
- c CH₃, CH₃
- d OCH₃, Cl
- e OCH₃, H
- f OCH₃, CH₃
- g OCH₃, OCH₃



Ar = C₆H₅, C₆H₄OCH₃
in CDCl₃
hv : $\lambda > 360$ nm

$\tilde{\nu}(6)$

Scheme 2



論文審査の結果の要旨

大阿久仁嗣の論文は高い歪エネルギーを持つスピロ結合をしたスピロペンタンおよびメチレンスピロペンタンの光誘起電子移動反応に関するものであり、緒論および3つの章から成っている。緒論においては研究の意義についてのべている。第一章ではスピロペンタン、メチレンスピロペンタンの光誘起電子移動反応にさきだち、種々のアリール置換シクロプロパンの性質を調べる目的でアリール置換シクロプロパン誘導体と種々の電子受容体との電荷移動吸収体を酸化電位、イオン化ポテンシャルの観点から詳細に検討し、例えばアリール基の電子供与性の増大が逆にシクロプロパンとの相互作用を減少させ、反応性を低下させる等、反応性に関する知見を得た。

第二章では、1, 1-ジアリール置換スピロペンタンの光増感電子移動反応およびテトラシアノエチレンとの電荷移動吸収体の光励起で生ずるメチレンシクロブタンへの転位反応を溶媒の極性、増感剤の効果から詳細に検討した。その結果、極性溶媒中で、熱力学的に安定な1-ジアリールメチレンシクロブタンが逆に低極性溶媒中ではより熱力学的に不安定な2-ジアリール-1-メチレンシクロブタンへの転位は基質ラジカルカチオンと電子受容体アニオンラジカルの相互作用の度合の程度による事を明らかにすると共に3種の4, 5-ジメチル誘導体の転位反応の立体化学の検討から、熱力学的に安定な生成物は溶媒和イオン対を経由する協奏反応で不安定な生成物はイオン対内反応として多段階反応で生ずる事を明らかにした。第三章ではメチレンスピロペンタンとビスシクロプロピリデン転位反応を置換基効果の観点から詳細に検討した。両者の光定常状態比が置換基によって著しく異なる理由はビスプロピリデンから生ずるカチオンラジカルには π -型と σ -型の2種が存在し、その存在の割合が置換基の電子供与性の相異で異なるものと結論した。電子供与性の高い基質は反応性の高い σ 型を電子供与性の低い基質はむしろ反応性の低い π 型カチオンラジカルを生じやすいという理論的に予想される結果を実験的に明らかにした。

大阿久仁嗣の周到な実験計画と詳細な実験で得られた結果は光誘起電子移動反応の機構解明に極めて注目すべき結果を与えた。

従って大阿久仁嗣提出の論文は博士論文として適当であり、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の能力と学識を有する事を示している。よって大阿久仁嗣提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。