

論文内容要旨

序章 緒論

有機光化学において電子移動過程の重要性が初めて明確に示されたのは1960年代の初頭であった。それ以来今日までの約30年の間に光誘起電子移動の化学は徹底的に研究がなされ、有機機能性材料開発の一翼を担っている点で今後さらに発展していく分野と思われる。

しかし、個々の素過程の詳細については主に反応中間体の多様性の理由から現象の解釈のレベルにとどまっていることが多く、広く体系化されるまでには至っていない。光誘起電子移動反応の機構の普遍性を確立するためには、電子移動を起こさせる手法の検討（電荷移動（CT）錯体光励起、光増感電子移動）、有機化学的手法と物理化学的手法をまじえた反応中間体の種類や挙動の検討など広範囲にわたる研究が必要であると思われる。

本研究では、基本的な化学構造であり多くの系のモデルと成り得る1, 3-ジエン系の関与する2, 3の電子移動反応を取り上げ、対応する熱反応、光反応との差異、ならびに基質の構造と反応性の相関について一般的な知見を得ることを目的とした。

第1章、第3章では、CT光励起の手法を用いたラジカルカチオンの結合開裂反応を検討した。CT光励起で生成するラジカルイオン対の寿命はナノ秒以下であるため、通常逆電子移動が優先し化学反応を起こす系はあまり知られていない。しかし今回用いた基質（シクロブテン誘導体（1, 2）=第1章、エンドペルオキシド類（5, 6, 7, 8）=第3章）では、いずれも選択的なしかも効率の良い反応が起こることが見いだされた。これらの基質は複数の電子供与性部位を有するため、それぞれに対応した複数のCT吸収帯が現れる。基質の構造、励起波長を変えたときの反応性の変化を追跡し、いずれにおいてもある特定の電子状態のラジカルカチオンから反応が進行することを突き止めた。

第2章では、光増感電子移動条件での1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン（3a）のcis-trans異性化を検討した。類縁体のスチルベンと同様な異性化反応は種々検討されてきているが、3aの光増感電子移動条件での異性化についてはこれまでほとんど未知であった。3aは第1章で検討したシクロブテン誘導体（1a）の反応生成物であり、さらにポリエンのモデル系となることからその異性化には興味を持たれる。ジエン以上のポリエンは一般に三重項エネルギーが低いため、電子移動条件でもエネルギー的に許容であれば逆電子移動で三重項を生成し、そこから異性化が進行する可能性がある。今回、量子収率、レーザーフラッシュフォトリシスによる過渡吸収などの測定から、溶媒の極性により電子移動型中間体の種類（ラジカルイオン、エキシプレックス）が変化しその結果異性化の機構も大きく変化することが見いだされた。

第1章 ジアリアルシクロブテン誘導体の電荷移動錯体光励起による開環反応

第1章では、シクロブテンラジカルカチオンから1, 3-ジエンラジカルカチオンへの開環反応をCT光励起条件で検討した。この開環反応では、1) 開環の立体化学（共旋開環か逆旋

開境か)、2)開環、特に通常の熱反応では対称禁制となる逆旋開環の効率の2点に興味を持たれる。光増感電子移動条件では第2章で検討するように開環した1, 3-ジエンが引き続き効率の良い cis-trans 異性化を起こすため開環の立体化学の解析は困難となるが、CT 光励起条件では励起 CT 錯体の失活 (逆電子移動) が速いためラジカルイオンの異性化は事実上起こらず、直接的に開環の立体化学が観測できるというメリットがある。加えて、CT 光励起反応の波長依存性の検討は分子軌道理論の考察と直接的に結びつく点でも有用である。

ジアリール置換シクロブテン誘導體 (1、2) とテトラシアノエチレン (TCNE=9) の塩化メチレン溶液に選択的な CT 光励起を行うと、いずれも効率のよい開環反応を起こす。

1 の場合は中性分子と同様に共旋開環のみを起こし **ct-3** のみを与えた。これは 1 では開環の際の立体的な制約が少ないため、理論的に予測されているようにより活性化エネルギーの小さい共旋開環を起こすと考えれば合理的である。

共旋開環では立体的に不利となる 2 の場合にも比較的効率のよい (逆旋) 開環反応を起こした。開環の量子収率には置換基効果、波長効果が現れ、このことは 2 のラジカルカチオンにおいては置換ベンゼン環の π 軌道より低準位にあるシクロブテン環の π 軌道からの 1 電子遷移状態が開環反応に大きく寄与し、シクロブテン環の π (SOMO)– σ (HOMO) 相互作用が逆旋開環を促進していることを示唆している。

第2章 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンの光増感電子移動による異性化反応

第2章では、1, 3-ジエン (**3a**) の cis-trans 異性化を光増感電子移動条件下で検討した。前述のように CT 光励起条件では異性化は観測されないため、ラジカルカチオンの異性化は光増感電子移動の手法でのみ検討できる。この条件では異性化中間体の候補がいくつか挙げられるが、レーザーフラッシュフォトリシスによる中間体の直接観測が最も直接的で強力な反応解析手段である。異性化は通常の増感反応では励起三重項経由で進行するが、本研究ではレーザーフラッシュフォトリシスによる中間体挙動の解析、反応の量子収率の解析などから、極性溶媒 (アセトニトリル) 中ではジエンラジカルカチオンの直接異性化、非極性溶媒 (ベンゼン) 中ではジエンの励起三重項経由異性化が進行していることを見いだした。

アセトニトリル中での異性化はラジカルカチオン経由で連鎖的に進行し、tt-rich (>94%) の定常混合物を与える。**3a** のカチオンラジカルはレーザーフラッシュフォトリシスによりその過渡吸収が観測され、マイクロ秒のタイムスケール内では **ct-3a** ラジカルカチオンの吸収に変化はみられず、1 分子的なラジカルカチオンの異性化は文献で報告されているように 10^8s^{-1} 程度の遅い過程である。しかし定常光反応条件では **ct-3a** ラジカルカチオンが chain carrier となる連鎖的異性化は十分進行できることが明らかとなった。

ベンゼン中においてもやはり tt-rich の定常混合物を与えたが、異性化速度はアセトニトリル中に比べ遅い。レーザーフラッシュフォトリシスによる三重項の観測、三重項消光実験などより、この場合はエキシプレックスを経由して生じる **3a** 三重項を経由すると結論した。中間体

のエキシプレックスは増感剤に 9, 10-ジシアノアントラセン (DCA=10) を用いた場合、実際にその発光が観測される。3a 三重項、DCA 三重項のエネルギー大小関係は、エキシプレックスから三重項を生成する際の 3a 三重項生成効率は ct-3a のほうが tt-3a より高くなることを示し、そのためフルオレノン等を用いた三重項増感反応とは異なり低濃度においても tt-rich の定常混合物を与えることが明らかとなった。

第 3 章 エンドペルオキシド類の電荷移動錯体光励起による反応

第 3 章では、エンドペルオキシド類の CT 光励起反応を検討した。エンドペルオキシド類は酸素原子の非共有電子対が電子供与性を有するので良好な電子供与体と考えられるが、既に「酸化」された状態にあるためかそのラジカルカチオンの挙動はほとんど知られていない。形の上では光誘起電子移動経路の 1, 3-ジエンの酸素化反応の逆反応ともみなせ、酸素化反応機構についての知見が得られる可能性もある。エンドペルオキシド類は三重項経路でも反応するため、三重項が寄与する可能性のある光増感電子移動反応はこの場合あまり適当ではない。一方、CT 光励起では中間体の可能性はより限定され、さらに第 1 章と同様に CT 光励起反応の励起波長依存性を検討することで反応に関与している分子軌道についての考察が行える利点がある。これらの理由から本研究では種々のエンドペルオキシド類と TCNE (9) の CT 光励起反応を検討しそのラジカルカチオンの反応性と分子構造の相関を明らかにするとともに、反応に関与している CT 遷移についての考察を行った。

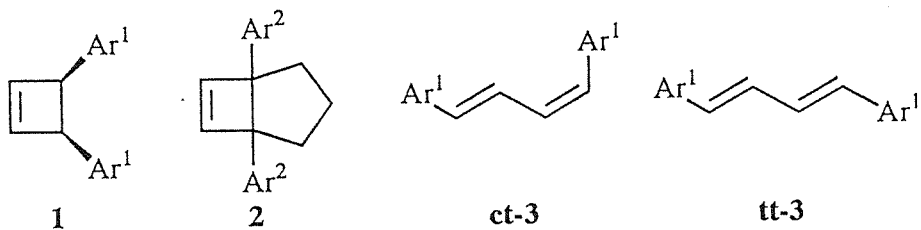
反応の結果エンドペルオキシド類のラジカルカチオンは中性種の熱反応、光反応とは異なる反応性を持つことが明らかとなった。すなわち、

- 1) 中性種で一般にみられる O-O 結合開裂は、ラジカルカチオンの場合 1 電子酸化で O-O の反結合性を弱める結果となるので起こりにくい。一方、C-O 結合開裂に関しては、C-O-O-C 二面角が C-O σ 軌道とオレフィン π 軌道との相互作用の大小を左右しその結果大きく反応性が変化する。
- 2) 二面角の大きい単環性のジエンエンドペルオキシド (5) では C-O 結合開裂は起こらず、ベンジルプロトンが存在する場合にのみプロトン転位を起こしてフラン誘導体 (11) を与える。
- 3) 二面角の小さい二環性のジエンエンドペルオキシド (6) およびアントラセンエンドペルオキシド (7, 8) の場合は C-O 結合開裂が効率良く進行し、特にアントラセンエンドペルオキシドにおいては量子収率が最大で 0.3 前後にまで達した。7 において反応の励起波長依存性を検討し、その結果、ナフタレン環の b_{1u} 軌道またはオレフィン π 軌道から 1 電子移動した状態から直接、内部変換や逆電子移動と競争する速度でラジカルカチオンの C-O 結合開裂が起こることが強く示唆された。さらにアントラセンエンドペルオキシドにおける 1O_2 収率、電気化学的な考察などから、C-O 結合開裂は段階的に進行し、1 つめの C-O 結合が開裂して生じるラジカルカチオンから逆電子移動によってビラジカルを経由してアントラセン類と酸素を与える機構で進行することが明らかとなった。

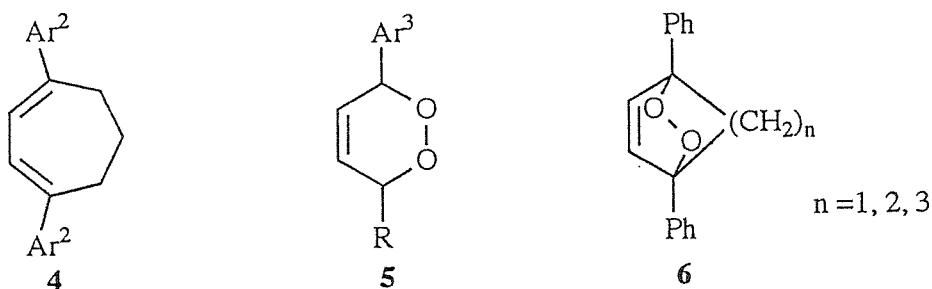
本研究では多くの系のモデルと成り得る 1, 3-ジエン系の関与する 2, 3 の電子移動反応を検討し、その反応性を支配する要因について多くの知見を得ることができた。

特に、第 1 章、第 3 章ではこれまであまり効率の良い反応例のなかった CT 光励起によるラジカルカチオンの結合開裂反応を見いだし、その励起波長依存性を検討することで結合開裂はエネルギーの高い「励起状態」のラジカルカチオンから起こることを明らかとした。

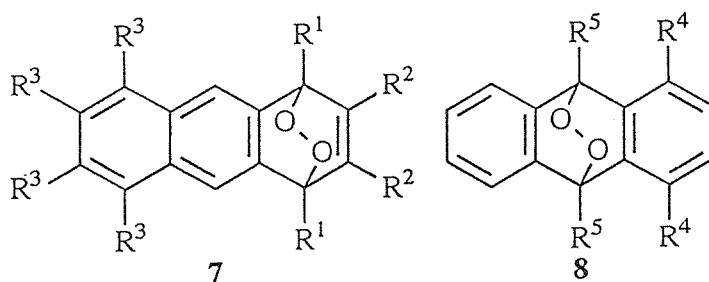
これらの知見はより複雑な基質における光誘起電子移動反応機構の解明に大きな手がかりを与えるものと確信している。



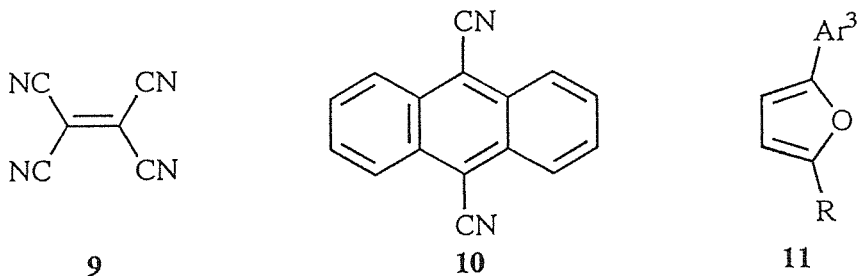
a: Ar¹ = C₆H₅ a: Ar² = C₆H₅
 b: Ar¹ = 4-ClC₆H₄ b: Ar² = 4-MeC₆H₄
 c: Ar² = 4-MeOC₆H₄



Ar³ = C₆H₅, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄
 R = Ar³, Me



a: R¹ = Me, R² = R³ = H a: R⁴ = R⁵ = H
 b: R¹ = R² = Me, R³ = H b: R⁴ = Me, R⁵ = H
 c: R¹ = R² = R³ = Me c: R⁴ = H, R⁵ = Me



論文審査の結果の要旨

若松寛の研究は1, 3-ジエン系に関連するシクロブテン誘導体、1, 3-ブタジエン誘導体、エンドペルオキシド誘導体のラジカルカチオンの反応と反応機構に関する研究である。第一章では、3, 4-ジアリールシクロブテンおよび1, 5-ジアリールビシクロ〔3. 2. 0〕ヘプテンとテトラシアノエチレンとの電荷移動錯体の光励起反応を検討し、前者では共旋開環が、共旋開環の不都合な後者の場合でも容易に逆旋開環することを見出した。詳細な反応機構の検討から後者ではシクロブテン環の π 軌道からの一電子遷移状態が開環反応に大きく寄与し、前者とは逆の逆旋開環を促進する事を明らかにした。

第2章では1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンの光増感電子移動反応による異性化をレーザーフラッシュホトリシスの手法を用い詳細に研究した。その結果溶媒極性の相違で反応機構の変化が起る興味ある事を見出した。高極性アセトニトリル中ではシスからトランスの異性化がラジカルカチオン連鎖反応で進行するが、非極性のベンゼン中ではエキシプレックス経路で生じる三重項からの反応と結論した。この研究ではレーザーフラッシュホトリシスによるラジカルカチオン中間体の直接観測、三重項の観測、三重項消光実験、エキシプレックス発光観測等が重要な実験となった。

第3章ではエンドペルオキシド類の電荷移動錯体光励起反応を研究し、ラジカルカチオンの反応性と分子構造との相関を明らかにした。その結果、中性分子では起りづらいC-O結合開裂がラジカルカチオンでは容易に進行するが、C-O-O-C二面角がC-Oシグマ軌道とオレフィン π 軌道の相互作用の大小に関係し、その結果、分子構造により反応性が大きく異なる事を見出した。二面角の大きい単環性の場合にはC-O結合開裂よりもフラン誘導体への異性化が、二面角の小さいエンドペルオキシド類ではC-O結合開裂が効率よく進行する事を明らかにした。

若松寛の詳細な実験と反応機構の研究から得られた知見は有機光化学反応のみならず反応機構研究の分野においても重要であり、有機反応の研究に大きく貢献した。従って若松寛提出の論文は博士の学位論文として適当であり、本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の能力と学識を有する事を示している。よって若松寛提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。