

平成 21 年 4 月 17 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18550048  
 研究課題名（和文）ビス（ジラジカル）芳香族系分子の構造と反応性の相関。開殻 $\pi$ 電子系の有機反応論  
 研究課題名（英文）Relationship between Structure and Reactivity of Bis(diradicals) Incorporated into Aromatic Compounds. General Views on the Behaviors of Open-Shell Electronic Systems  
 研究代表者  
 富岡 秀雄（TOMIOKA HIDEO）  
 愛知工業大学・工学部・教授  
 研究者番号：20024599

研究成果の概要：分子は軌道とよばれる空間に電子を収容することによって形成されるが、安定に存在する有機分子は全ての軌道に電子を収容しており、空の軌道をもつ分子は一般に非常に不安定で、その化学は十分に研究されていなかった。本研究は4個の空の軌道をもつ有機分子の構造と反応性を研究したものである。特に4個の軌道に4個の電子が入る場合、どのような入り方が、どのような因子で好まれるのかを明らかにし、このような分子の化学の一部に光をあてた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,500,000	0	1,500,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	540,000	3,840,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：ジラジカル、電子状態、電子構造、理論計算、マトリクス分離分光法、光化学、閉環反応、開環反応

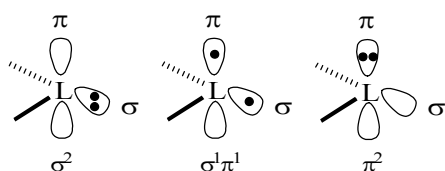
## 1. 研究開始当初の背景

安定な有機分子は殆ど全て閉殻電子構造を持った基底一重項分子である。従って、現在の有機化学反応論は基底一重項閉殻電子構造を持つ有機分子の化学に基づいて発展してきた。開殻電子構造を持つ有機分子は不安定であり、構造、反応性などの系統的な研究が困難であったこともあり、いわゆる反応性中間体としてしか取り扱われてこなかった。ところが、近年このような不安定な化学種を直接観測する手法が進歩し、その反応性を定量的に研究することが容易になった。一

方で、計算能力の優れたコンピューターの出現と計算化学のソフトの進歩によって、不安定な化学種でも、その構造と反応性を正確に予測することが可能になった。しかし、このような研究は、それぞれの反応で含まれる過渡種の解明という散発的な段階に留まっており、系統的に研究しようとする試みは少なかった。我々は開殻 $\pi$ 電子構造を持つ有機分子の構造と反応性を、計算化学と極低温希ガスマトリクス分離分光法を組み合わせることで総合的に解釈しようという観点からの研究を数年前に開始した。

## 2. 研究の目的

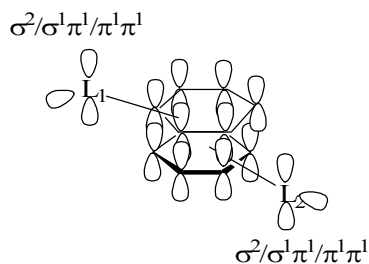
開殻  $\pi$  電子構造を持つ系の最大の特徴は、その多様な電子状態と電子構造である。ジラジカル中心 (L) は 2 個の異なる空軌道 ( $\sigma$  と  $\pi$ ) と 2 個の電子をもち、一重項と三重項の二つの電子状態が可能であるが、それぞれの電子状態が取り得る電子構造は 3 個 ( $\sigma^2, \sigma\pi, \pi^2$ ) と 1 個 ( $\sigma\pi$ ) であり、計 4 個の構造が可能となる (右肩の数字は電子の個数を示す)。



2個の空軌道に2個の電子を入れる場合に可能な電子構造

ジラジカル中心 L を 2 個・系に連結すると、4 個の異なる空軌道に 4 個の電子を入れることになり、 $\sigma^2/\sigma^2, \sigma^2/\sigma^1\pi^1, \sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$  の組み合わせが可能となる。その結果、電子構造は一重項で 5 個、三重項で 5 個、五重項では 1 個となり、可能な構造は全体で 11 個と飛躍的に増加する。

我々はこれまで、ベンゼン環上に電子特性の異なるジラジカル中心 (L: N, CH, CCl, CF) を 2 個導入し、L での電子的特性 (一重項-三重項エネルギーギャップ) と、その導入位置によって、電子構造 ( $\sigma^2/\sigma^2, \sigma^2/\sigma^1\pi^1, \sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$ ) を考慮した各電子状態 (一、三、五重項) でのエネルギーと分子構造がどのように変化するかを、計算化学と極低温マトリクス分離分光法を用いて詳細に検討してきた。また、これらの分子の熱・光反応性についても理論計算によって合理的に説明出来ることも明らかにした。

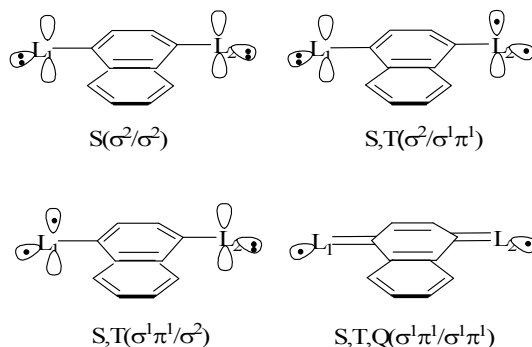


### ナフタレンビス (ジラジカル)

本研究では、 $\pi$  電子系をベンゼンからナフタレンへ拡張し、ここに 2 個のジラジカル中心  $L_1$  と  $L_2$  を導入したナフタレンビス (ジラジ

カル) に関して同様な検討を行う。

検討する系はベンゼン系との比較から、パラ類似体 (1,4-と 2,6-体) とオルト類似体 (1,2-と 2,3-体) に重点をおいて研究した。1,4-体に関して検討した多重度と電子構造を下図に示した。ここで、S, T, Q はそれぞれ一重項、三重項、五重項を意味する。



この系では、2 個のジラジカル中心  $L_1, L_2$  が共役できる位置にあるので、 $\sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$  キノイド型ジラジカルが基底状態となる傾向がある。しかし、ナフタレン系では共役によって破壊される芳香族共鳴安定化エネルギーの大きさが位置によって大きな差がある。例えば、1,4-体では芳香族エネルギーの小さい環を 1 個だけ犠牲にするだけで、キノイド型ジラジカルを形成しうるが、2,6-体では環全体の芳香系を犠牲にすることになる。従って、L を変化させた効果は後者では大きいと予想される。このような傾向を理論計算によって予測する。また、オルト類似体では後続反応によって開環または閉環反応が起こるが、この経路も L の性質と導入位置とによって影響されると考えられる。両反応の遷移状態を求め、反応性を予測する。

各電子状態の相対的安定性に対する構造効果および基底状態の反応性などを、これまでに得られたベンゼン系での結果と共に総合的に考察し、開殻  $\pi$  電子系の特徴を解明する。ベンゼンに比べてナフタレンは芳香族共鳴安定化エネルギーが低い環が存在するので、各電子状態の相対的エネルギーも、ジラジカル中心の電子的性質と導入位置によって敏感に変化することが予想されるので、このような要因を一般化する。

## 3. 研究の方法

(1) 理論計算を用いて、それぞれの異性体群で導入位置とジラジカル中心の性質によって各電子状態 (電子構造) とエネルギーがどのように変化するかを求める。計算手法としては DFT 法を用いて構造最適化し、エネルギー

一を評価すると共に、理論的な赤外吸収スペクトルを求める。

(2) オルト類似体に関しては、開環と閉環の活性化エネルギーを求め、いずれの経路が起りやすいかを予測する。

(3) 理論的に予測された基底状態と反応性を実験的に証明するために、ナフタレンビス(ジラジカル)を発生しうる前駆体を合成し、10K 希ガスマトリクス中で光分解し主に赤外スペクトルを用い、理論的に予測されたスペクトルと比較することによって検証する。

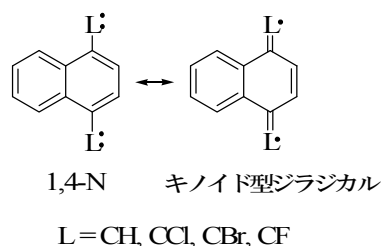
(4) 得られた結果をベンゼン系の結果と比較検討し、総合的に考察する。

#### 4. 研究成果

(1) パラ類似体である 1,4-と 2,6-ナフタレンビス(ジラジカル)の場合。この場合は L を CH→CCl→CBr→CF と変化させた系について、電子構造 ( $\sigma^2/\sigma^2$ ,  $\sigma^2/\sigma^1\pi^1$ ,  $\sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$ ) を考慮した各電子状態でのエネルギーと分子構造がどのように変化するかを検討した。その結果、

①1,4-体(1,4-N)ではLの種類に関わらず、 $\sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$ 一重項キノイド型ジラジカルが基底状態であるが、L=CF の場合は、 $\sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$ 一重項ジラジカルと  $\sigma^2/\sigma^2$ ビスカルベンが非常に接近することを、計算で予測した。

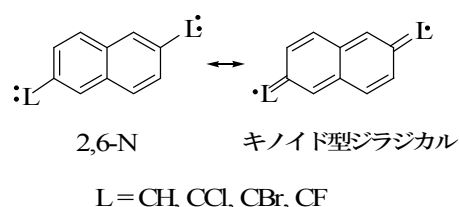
②これらのビス(ジラジカル)の前駆体を合成し、低温希ガスマトリクス分離分光法によって検討した結果、計算で予測された基底状態電子構造を確認した。



③2,6-体(2,6-N)では、L=CH の場合は  $\sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$ 一重項ジラジカルが基底状態であるが、L=CCl とすると  $\sigma^2/\sigma^2$ ビスカルベンが基底状態となることを計算で予測した。

④これらのビス(ジラジカル)の前駆体を合成し、低温希ガスマトリクス分離分光法によって検討した結果、計算で予測された基底状態電子構造を確認した。

これらの結果を対応するベンゼン系と比較すると、基底状態の電子構造は 1,4-体では同じであるが、2,6-体では基底状態のスイッチが容易に起こることを明らかにした。

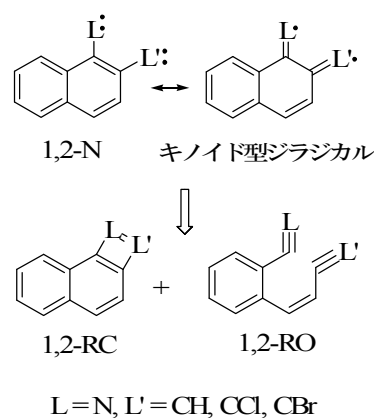


(2) オルト類似体である 1,2-ナフタレンビス(ジラジカル) 1,2-N の場合。1位のジラジカル中心(L)をNに固定し、2位のジラジカル中心(L')をCH→CCl→CBrと変化した系に関して検討した。その結果、

①L'の種類によらず、いずれも  $\sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$ 一重項キノイド型ジラジカルが基底状態であることが計算で予測された。

②これらのビス(ジラジカル)の前駆体を合成し、低温マトリクス分光法によって得られた赤外スペクトルは、計算によって予測された基底状態のスペクトルと一致し、実験的に確認された。

③これら基底状態ジラジカルは閉環と開環の両反応を行い、1,2-RC と 1,2-RO を与え、その割合は L' に依存して顕著に変化した。1,2-RC と 1,2-RO の比は L' が CH→CCl→CBr と変化するにつれて 1:0, 2.8:1, 3:1 と変化した。

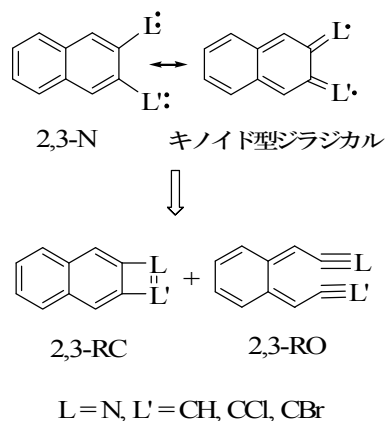


この結果はベンゼン系と比較すると、基底状態の電子構造は同じであるが、閉環/開環の比は、L' が CH→CCl→CBr と変化するにつれて、0:1, 1:1, 1:1 となり、全く逆の傾向を示すことがわかった。

(3) オルト類似体である 2,3-体-ナフタレンビス(ジラジカル) 2,3-N の場合。2位のLをNに固定し、3位のL'をCH→CCl→CBrと変化した系について検討した。その結果、①L' = CH, CCl, CBr の場合は、 $\sigma^1\pi^1/\sigma^1\pi^1$ 一重項キノイド型ジラジカルが基底状態であることを計算で予測した。

②これらのビス（ジラジカル）の前駆体を合成し、低温希ガスマトリクス分離分光法によって検討した結果、計算で予測された基底状態電子構造を確認した。

③これらの基底状態ジラジカルは閉環反応のみを行い、2,3-RCを与えた。



これらの結果を対応するベンゼン系（および1,2-ナフタレン系）と比較すると、基底状態の電子構造は同じであるが、その反応性はベンゼン系（と1,2-ナフタレン系）では閉環/開環の両反応を行うことと対照的であった。

(4) 2個のジラジカル中心をナフタレン系に組み込んだ場合、基底状態の電子構造と後続反応パターンは対応するベンゼン系よりもジラジカル中心の電子的特性の影響を受けやすいことが示された。それは、2個のジラジカル中心の共役によって失われる共鳴安定化エネルギーの差によって合理的に説明される。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計3件）

- ① T. Itoh, J. Tatsugi, H. Tomioka, Photolysis of 1,2-Naphthoquinone in Oxygen-Doped Argon Matrix at Low Temperature, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 2009, 印刷中, 査読有.
- ② T. Itoh, J. Tatsugi, H. Tomioka, Photolysis of Benzocyclopentene-1, 2-dione Derivatives in Oxygen-Doped Argon Matrix at Low Temperature, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 2009, 475-481, 査読有.
- ③ H. Tomioka, N. Nakane, J. Tatsugi, 1- and 2-Nitreno-2-naphthyl-carbenes. A Combined Experimental and

Computational Study, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 2008, 1629-1637, 査読有.

〔学会発表〕（計3件）

- ①伊藤貴賢, 立木次郎, 富岡秀雄, 1-メチルイサチンの酸素含有 Ar マトリクス中 10K での光化学的挙動、第 38 複素環化学討論会、2008 年 11 月 22 日、広島県民センターふくやま.
- ②伊藤貴賢, 立木次郎, 富岡秀雄, 1, 2, 3-インダントリオン の 10K マトリクス中での光化学的挙動、第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2008 年 11 月 8 日、名古屋大学.
- ③立木次郎、Photoreactions of Benzo[*b*]furan-2, 3-diones in Argon Matrix at 10 K, 2007 年 8 月 2 日、Colonge, Germany.

〔図書〕（計1件）

- ①富岡秀雄、名古屋大学出版会、最新のカルベン化学、2009 年、356 頁.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

富岡秀雄 (TOMIOKA HIDEO)  
愛知工業大学・工学部・教授  
研究者番号：20024599

##### (2) 研究分担者

立木次郎 (TATSUGI JIRO)  
愛知工業大学・工学部・教授  
研究者番号：30078919

##### (3) 連携研究者

NICOLAIDES ATHANASSIOS  
キプロス大学・化学科・準教授