

4P112

トリエチルボラン/酸素系のラジカル発生機構：反応経路探索と活性種速度論解析
 (北大院・総合化学^[1], 京大・福井謙一記念研究セ^[2], 北大院・理^[3], JST-CREST^[4])
 ○坂智尋^[1], 植松遼平^[2], 住谷陽輔^[1], 前田理^{[3][4]}, 武次徹也^{[3][4]}

Radical generation mechanism in Et₃B/O₂ system : Systematic reaction path search and kinetic analysis of active species

(Hokkaido Univ.^[1], Kyoto Univ.^[2], JST-CREST^[3])
 ○Chihiro Saka^[1], Ryohei Uematsu^[2], Yosuke Sumiya^[1],
 Satoshi Maeda^{[1][3]}, Tetsuya Taketsugu^{[1][3]}

【序】ラジカルは中性の化学種で、その高い反応性のために有機合成や高分子合成にしばしば用いられる。一般にこれらの反応を行う際には開始剤が必要となり、通常は加熱または光照射によりラジカル種を生じさせる。その一方で、トリエチルボランは酸素酸化により 0°C から室温という比較的穏やかな条件下でラジカル開始剤として振る舞うことが知られている。^[1]しかし、本反応では高活性なラジカル中間体が連鎖的に生じるため、反応機構を実験のみで解析することは難しい。また、有機化学者の間でも主な活性種については複数の意見があり、未解明な部分が多い。そこで本研究では、理論計算によるトリエチルボラン/酸素系の反応機構の精査と、活性種の特定を目的とした。手法としては、当研究室で開発を進めている反応経路自動探索法の一つである人工力誘起反応(AFIR, Artificial Force Induced Reaction)法^[2]を適用し、系統的探索を実施した。これらの機構を解明することで、将来的には、より優れた開始剤の設計につながると考えた。

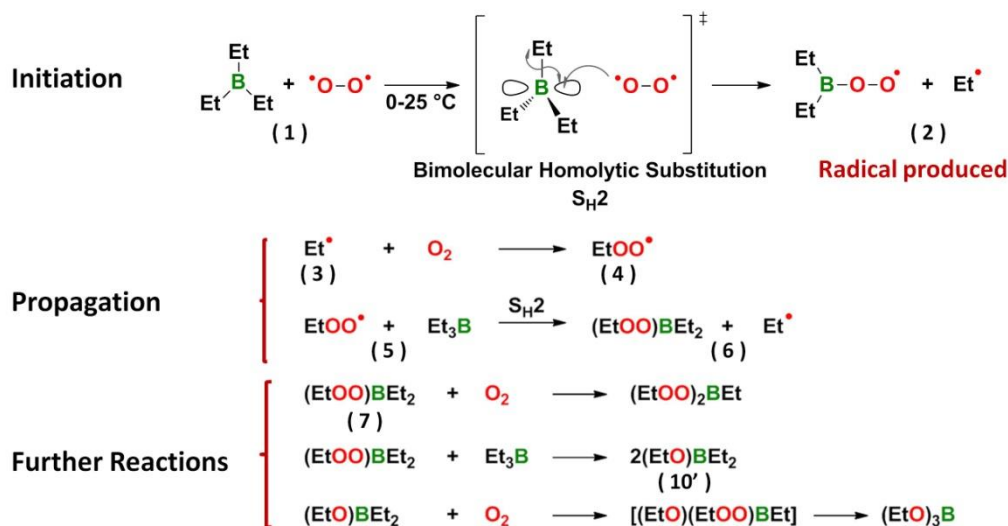


図 1. トリエチルボランの自動酸化における予想反応機構
 (()内の番号は図 2 の平衡構造の番号にも対応する)

【計算】計算は以下の四段階で実行した。① 各化学種および複合体の最安定構造を決定する。② SC(Single-component)-AFIR 法によって反応物間に人工力を加え、系統的に反応経路を探索する。③ 得られた複数の AFIR 経路から効率よく遷移状態を決定するために、AFIR 経路の最適化を実施する。④ 最安定な遷移状態構造に対し最終計算レベルで構造最適化を行い、IRC(固有反応座標)計算、振動解析を行う。

最終的な電子状態計算には Gaussian09 を用いた密度汎関数法を適用し、汎関数にスピン非制限の B3LYP、基底関数に 6-31+G(d,p)を用い、分散力を経験的ポテンシャルで補正した。

【結果と考察】解析結果から、ESR や NMR で観測された化学種の発生が支持された。得られた経路において反応障壁の高さを比較したところ、開始段階では、 S_H2 機構によりエチルラジカルを生じる反応(図 2: 平衡構造 1 から 2)が最も有利であった。しかし、反応障壁が大きく、反応物よりも生成物の方が不安定であるため、従来速いと言われていた第一段階の反応は遅いことが示唆された。さらに、エチルラジカルが即座に酸素と反応することと併せ、ラジカルが増殖する過程の存在が予想された。今回我々は、従来予想されていた機構に加え、先行研究で言及されていないジエチルボリルエチルペルオキシドにおける O—O 結合開裂(図 2: 平衡構造 7 から 8)を律速段階として、連鎖的にエチルラジカルが増えるサイクルが存在することを見出した。このサイクルはトリエチルボランと酸素を消費して進行する。このため、より良い開始剤の開発には、開始段階ではなく、開裂による増殖段階の反応障壁を低くする工夫が求められると示唆される。

エチルラジカルがラジカル反応開始剤として基質と反応するか、エトキシボランを生成する終末反応を起こすかは、系中の化学種の濃度次第だと考えられる。しかしながら、エチルラジカル以外にもラジカル中間体が反応系中には存在するため、トリエチルボランや酸素の濃度次第では、それらが開始剤として挙動する可能性もあると言える。そこで、中間体として生じる様々なラジカル種から真の活性種を特定すべく、反応プロファイルに対する速度論解析も行った。

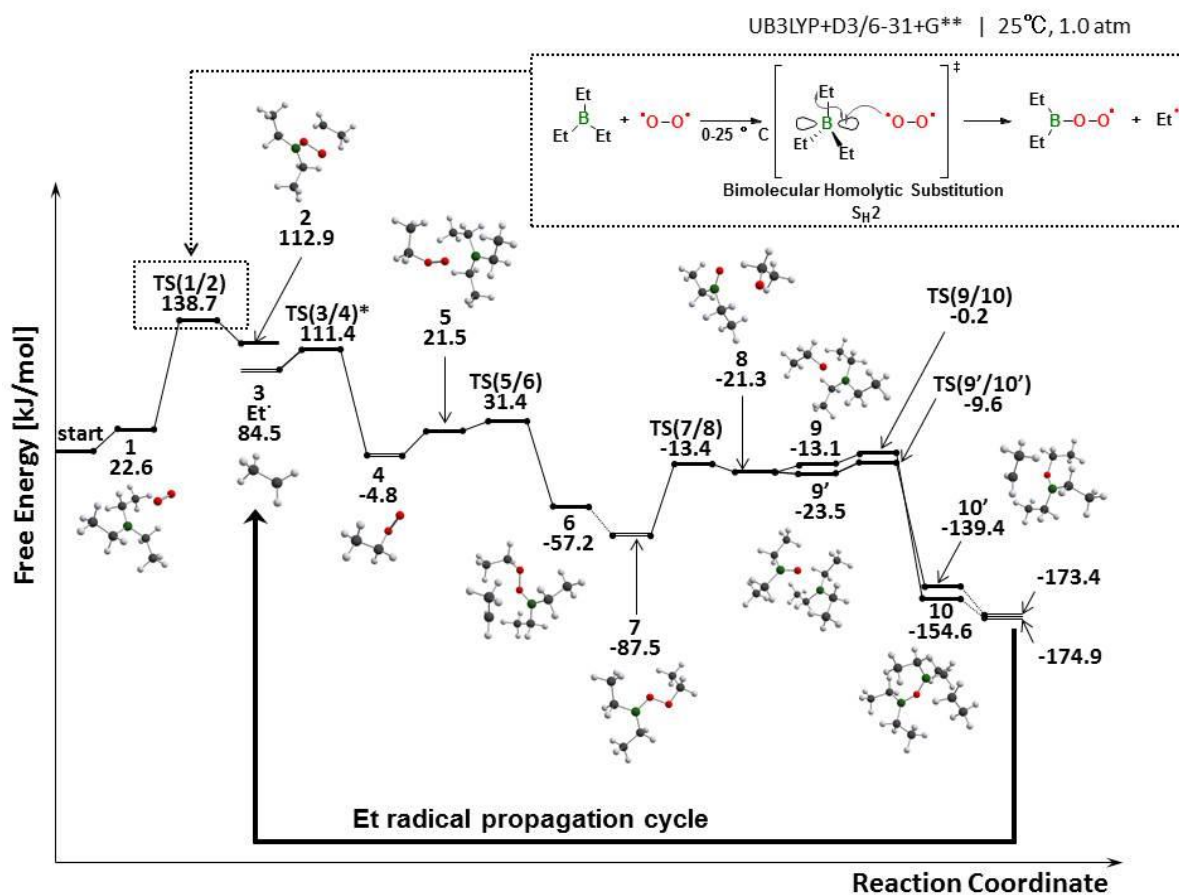


図 2. 自由エネルギープロファイル
(TS(3/4)*は無障壁経路上の自由エネルギー極大点)

【参考文献】

- [1] Olliver, C.; Renaud, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3415-3434
- [2] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166-173