

AFIR 法によるトリエチルボラン/酸素系のラジカル発生機構の解明と 活性種 の速度論解析

(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]}

【序】 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。さらに、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る。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。

【計算】 人工力誘起反応(AFIR)法^[2]を適用し、系統的探索を実施した。有用な経路については精度の高い量子化学計算により精査し、反応障壁の高さを比較した。

【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。今回の計算では、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 Et₂B—O—O—Et (7) からの結合開裂を律速段階として、エチルラジカルが連鎖的に増えるサイクルが存在することを新たに見出した。(図 1 参照)

また、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。

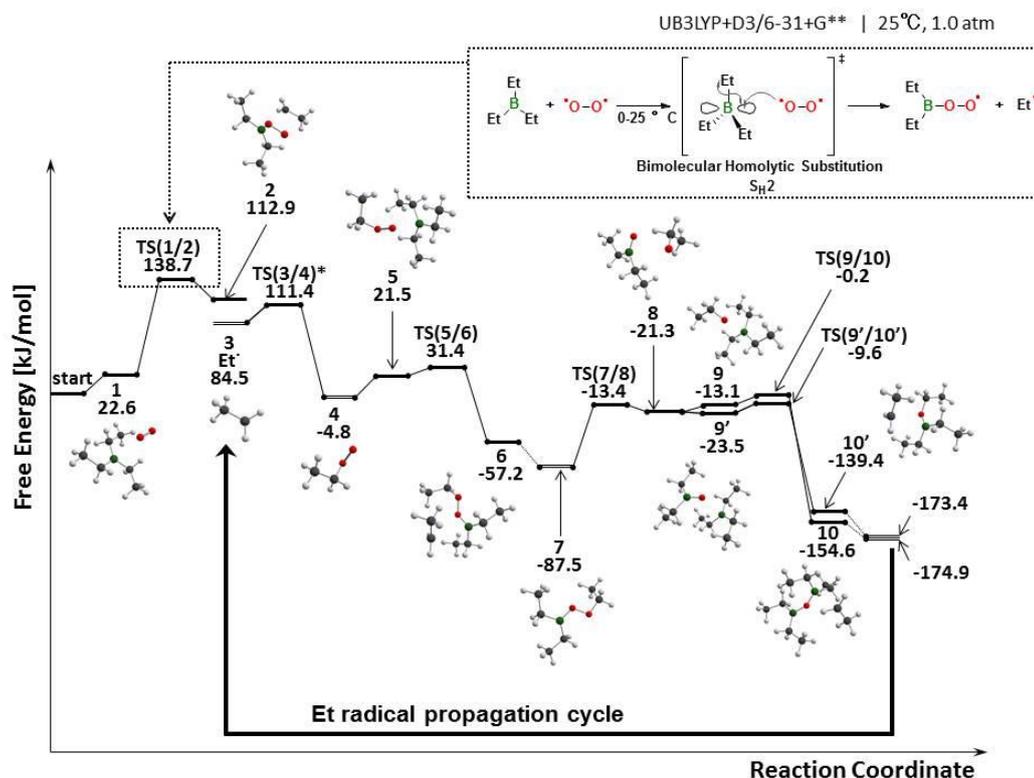


図 1. 自由エネルギープロファイル
(TS(3/4)*は無障壁経路上の自由エネルギー極大点)

【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