

tert-Butyl Cumyl Peroxide の光反応により 発生するラジカルペアの反応機構の解明

SATテクノロジー・ショーケース2022

■ はじめに

アルコキシラジカル ($\text{RO}\cdot$)は、化学工業における自動酸化反応や細胞内での脂質過酸化反応によるDNA損傷など様々な分野において主要な役割を果たしている。アルコキシラジカルの反応性に関しては、1960年代 Wallingらにより、水素原子移動 (HAT)と炭素-炭素 β -解離の2つの反応を競争的に引き起こすことが報告されている (図1)^[1]。また、2つの反応プロセスがどのような比率で起こるのかは、クミルオキシラジカル ($\text{CumO}\cdot$, $\text{R} = \text{Ph}$)と *tert*-ブトキシラジカル ($t\text{-BuO}\cdot$, $\text{R} = \text{Me}$)を用いて調査されてきた。しかし、アルコキシラジカルを取り扱う上で必要な2つの反応プロセス進行後に発生する生成物情報に関してはこれまで詳細に明らかにされていなかった。

我々の研究グループでは、*tert*-ブチルクミルペルオキシド (**1a**, $\text{R} = \text{Me}$)に光照射し、 $\text{CumO}\cdot$ と $t\text{-BuO}\cdot$ を同時に発生させ、2つのアルコキシラジカルから生成する化合物、及び生成物収率の調査を行った (図2)。これに加え、**1a**の光照射において発生する $\text{CumO}\cdot$ と $t\text{-BuO}\cdot$ を含めた反応性の高いラジカル種の観測も行った。さらに我々は、**1b** ($\text{R} = \text{Et}$)の光反応や、 $\text{CumO}\cdot$ の β -解離反応において生成するアセトフェノン(2)による三重項増感作用がもたらすラジカルのスピン状態の調査も行い、**1a**の光反応生成物の詳細な生成機構を解明した^[2]。

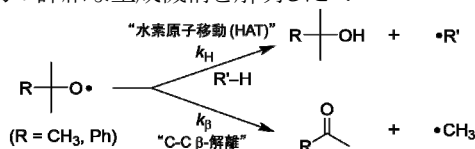
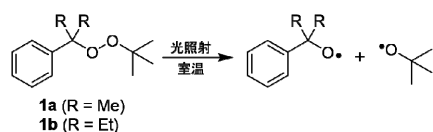


図1. アルコキシラジカルの反応性

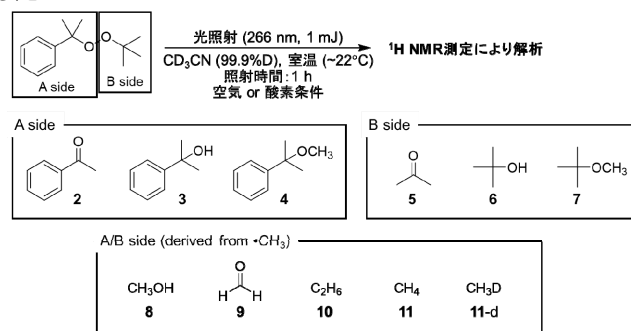
図2. *tert*-ブチルクミルペルオキシド誘導体 (**1a**, **b**)の光反応

■ 活動内容

1. **1a**の光反応生成物の調査

UV-vis吸収スペクトル測定 (溶媒: アセトニトリル)より, **1a**は240-270 nmに主な吸収帯を有することから, 光反応の光源に266 nmレーザー (1 mJ/pulse, 10 Hz)を使用した。**1a**の CD_3CN 溶液 (20 mM)を調製し, 室温 ($\sim 22^\circ\text{C}$), 空気又は酸素条件下で266 nmレーザーを1時間照射し, 光反

応生成物をプロトン核磁気共鳴 (^1H NMR)測定により解析を行った。その結果, **1a**の光反応において11種類の化合物が生成していることが明らかとなった (図3)。また, 内部標準物質を用いて11種類の生成物収率を算出し, $\text{CumO}\cdot$ 又は $t\text{-BuO}\cdot$ 由来の生成物の収率分布を明らかにした。

図3. ^1H NMR測定により検出された**1a**の光反応生成物(A side: $\text{CumO}\cdot$ 由来の生成物, B side: $t\text{-BuO}\cdot$ 由来の生成物)

2. ラジカル種 ($\text{CumO}\cdot$, $t\text{-BuO}\cdot$)の観測

レーザーフラッシュフォトリシス (LFP)法及び電子スピン共鳴 (ESR)法により, **1a**の光反応において発生するラジカル種の観測を行った。LFP測定では, **1a**のアセトニトリル溶液 (8.5 mM)に266 nmレーザー (10 mJ/pulse, 10 ns pulse width)を室温 ($\sim 20^\circ\text{C}$)・空気下で照射し, 485 nmにて $\text{CumO}\cdot$ 由来の減衰曲線の観測に成功した。またESR測定では, スピントラップ法という室温下でも反応性の高いラジカルの観測が可能な手法を用いて, **1a**とスピントラップ剤 DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide)の混合溶液 (**1a**: ~ 10 mM, DMPO: ~ 100 mM)に光照射を行い, ラジカル種 ($\text{CumO}\cdot$, $t\text{-BuO}\cdot$, $\cdot\text{CH}_3$)の観測に成功した。

3. ラジカルペア ($\text{CumO}\cdot$, $t\text{-BuO}\cdot$)の反応機構解明

上記1,2の活動内容に加え, **1b**の光反応生成物及びアセトフェノン(2)の**1a**の光結合解離にもたらす三重項増感作用に関しても同様の手法を用いて調査を行った。

以上の測定結果より, 我々は $\text{CumO}\cdot$ と $t\text{-BuO}\cdot$ の反応性, 生成物及び反応機構を明らかにすることができた。

■ 関連情報

[1] Walling, C.; Padwa, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1593-1597.[2] Oyama, R.; Abe, M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8627-8638.

代表発表者 大山 諒子(おおやま りょうこ)
所 属 広島大学大学院 先進理工系科学研究科
先進理工系科学専攻 基礎化学プログラム
問合せ先 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1
広島大学大学院先進理工系科学研究科
基礎化学プログラム 反応有機化学研究室
TEL: 082-424-7432 FAX: 082-424-0727
Email: d203953@hiroshima-u.ac.jp

■ キーワード: (1) 有機過酸化物
(2) ラジカル
(3) スピントラップ

■ 共同研究者: 安倍 学 (広島大学大学院)