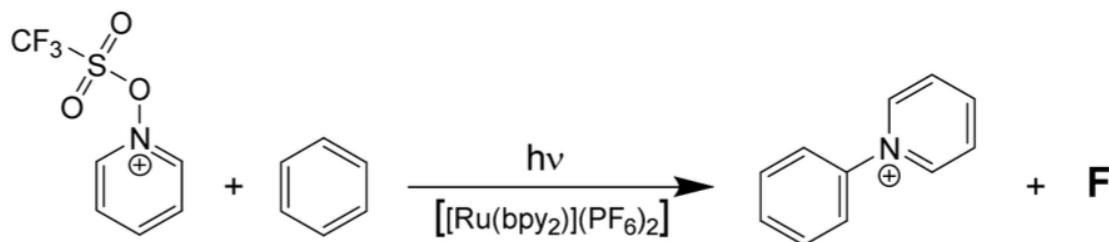
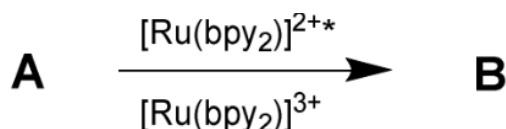


## 問題9. エキサイティングな芳香族

Ru(II)錯体は可視光によって励起され、適当なアクセプター分子に電子を受け渡してアクセプター分子をラジカル化させると同時に、自身はRu(III)錯体に酸化される。この酸化と続くRu(III)錯体の還元反応によって、触媒サイクルが構成される。アクセプターとして*N*-置換ピリジニウム試薬を用いると、光触媒反応により芳香族のピリジン化を行うことができる。



この反応の開始段階では、出発物Aへの一電子移動が起こる。



9.1 化合物AおよびBの構造を書け。

次のステップではBの結合が切れ、ラジカルカチオンCと中間生成物Dに変わる。

9.2 化合物CおよびDの構造を書け。

ラジカルカチオンCは続いて芳香環に攻撃し、中間生成物Eが生成する。

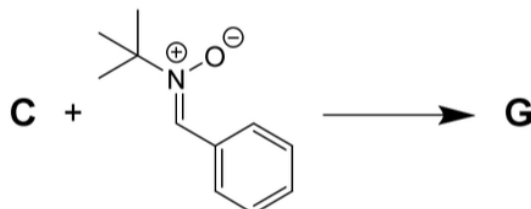
9.3 化合物Eの構造を書け。

Ru(III)錯体は中間生成物DおよびEによって還元される。この最終段階で、化合物Fが生成する。

9.4 化合物Fの構造を書け。

## 問題9. エキサイティングな芳香族

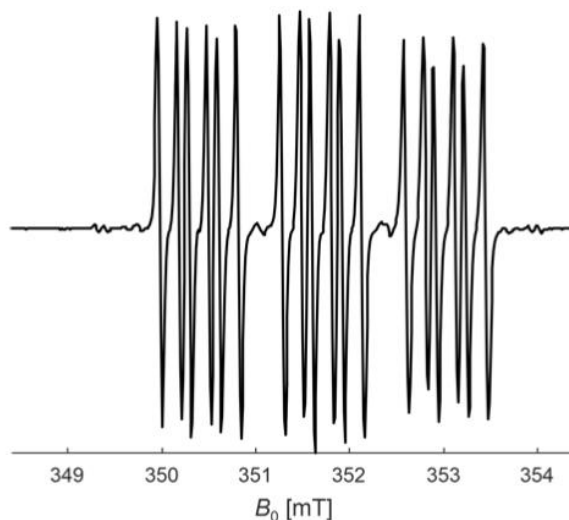
以上の機構は、中間体Cをフェニル*N*-*t*-ブチルニトロンでスピントラップし、生じたラジカルカチオンGを電子常磁性共鳴法(EPR)によって検出することで解明された。



9.5 化合物Gの構造を書け。

EPRスペクトルのピークは核スピンの相互作用によって分裂を起こし、超微細線と呼ばれる複数のピークに分かれる。この分裂はNMRと同じ原理に従う。

<sup>1</sup>H (核スピンは1/2で、多重度2またはdに相当) 以外では、<sup>14</sup>N (核スピンは1で、多重度3またはtに相当) は化合物G中で唯一の天然同位体存在比が大きい核種である。GのEPRスペクトルは下図に磁場 $B_0$ の関数として示されている。EPRスペクトルは吸収線の一階微分として表されるため、それぞれの吸収線に対して正のピークと負のピークが存在することに注意せよ。



9.6 図に示された超微細線の分裂に寄与している<sup>1</sup>H核と<sup>14</sup>N核の数をそれぞれ答えよ。

## 問題9. エキサイティングな芳香族

触媒サイクルの完結のためには、結合エネルギーが469 kJ/molであるベンゼンのC-H結合が解離することが必要である。また、この光触媒反応は波長439 nmの励起光によって駆動する。

9.7 以下から正しい記述を全て選べ。

- C-H結合を切るには、励起光のエネルギーだけで十分である。
- C-H結合を切るためのエネルギーは触媒から供給される。
- C-H結合を切るためのエネルギーは、同じ反応段階の結合形成反応と分けて考えることはできない。
- C-H結合を切るためのエネルギーは、溶媒を加熱することで供給しなければならない。

可視光は電磁波の一形態にすぎない。

9.8 以下の電磁波の種類を、エネルギーの低い順に並べ替えよ。

[マイクロ波、緑色光、赤外線、赤色光、紫外線]

光励起したRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の還元電位は−1.2 V vs. Fe<sup>0/+</sup>であり、ピリジニウム試薬の還元電位は−0.3 V vs. Fe<sup>0/+</sup>である。

9.9 錯体からピリジニウムへの電子移動反応の298 Kにおける平衡定数を求めよ。

ピリジニウム試薬が存在しないと、励起したRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>錯体の寿命は8.55 × 10<sup>-7</sup>秒であり、リン光を放出して基底状態に戻る。また、ピリジニウム試薬の濃度が5 mMの場合、放出されるリン光の強度は試薬が存在しない時の半分になる。

9.10 ピリジニウム試薬による励起錯体の酸化反応の反応速度定数を計算せよ。ただし、この酸化はリン光の放出を伴わない。

## 問題9. エキサイティングな芳香族

この実験に関連して、化合物**H**が合成・分析された。**H**の分子量は161.2 g/molで、元素分析による質量比は[81.9% C, 8.7% N, 残りはH]であった。また、<sup>1</sup>H NMRスペクトルには以下のシグナルが見られた: 7.43-7.19 ppm (multiplet, 2H, シグナルa), 6.97 ppm (doublet of triplets, 2H, シグナルb), 6.90-6.71 ppm (multiplet, 1H, シグナルc), 3.74-2.91 ppm (multiplet, 4H, シグナルd), 1.87-1.67 ppm (multiplet, 4H, シグナルe), 1.66-1.44 ppm (multiplet, 2H, シグナルf)。

9.11 化合物**H**の構造を書き、シグナルa~fがどのプロトン由来か示せ。

電子移動触媒を用いて、互いに異性体であるカチオン化合物**I**, **J**, **K**が合成・分析された。全ての化合物がC, H, Nのみを含み、ESI-MSでは $m/z=212.1434$ にシグナルが現れた。また、化学式 $C_aH_bF_cN_dO_eS_f$ で表される有機カウンターアニオンとこのカチオン化合物によって構成される塩を元素分析したところ、C (53.18%), H (5.02%), F (15.77%), N (3.88%) との結果を得た。

9.12 カウンターアニオン $C_aH_bF_cN_dO_eS_f$ の化学式を、計算によって求めよ。

以下に、カチオン化合物**I**-**J**をそれぞれ含んだ塩のNMRシグナルを示す。

・**I**を含んだ塩

<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  155.4, 147.6, 145.7, 143.9, 131.1, 129.6, 129.3, 122.8, 122.5 (カウンターアニオン由来), 118.3, 36.0, 31.3

<sup>1</sup>H NMR:

$\delta$	ピーク多重度	積分強度
9.00 - 8.94	m	2H
8.69	tt, $J = 7.9, 1.3$ Hz	1H
8.24 - 8.16	m	2H
7.79	ddd, $J = 8.0, 1.8, 1.0$ Hz	1H
7.73	t, $J = 2.1$ Hz	1H
7.64	t, $J = 8.0$ Hz	1H

## 問題9. エキサイティングな芳香族

7.53	ddd, $J = 8.1, 2.4, 1.0$ Hz	1H
1.39	s	9H

・Jを含んだ塩

<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  148.7, 147.9, 145.0, 141.9, 132.8, 130.9, 129.2, 129.2, 129.0, 128.6 (カウンターアニオン由来), 36.9, 32.0

<sup>1</sup>H NMR:

$\delta$	ピーク多重度	積分強度
8.95 - 8.86	m	2H
8.74	tt, $J = 7.9, 1.4$ Hz	1H
8.24 - 8.15	m	2H
7.83	dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz	1H
7.67	ddd, $J = 8.2, 7.3, 1.5$ Hz	1H
7.47	ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.4$ Hz	1H
7.31	ddd, $J = 7.9, 1.5$ Hz	1H
1.12	s	9H

・Kを含んだ塩

<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  156.2, 147.5, 145.5, 141.5, 129.4, 128.5, 124.9, 122.1 (カウンターアニオン由来: d,  $J = 320.9$  Hz), 35.8, 31.3

<sup>1</sup>H NMR:

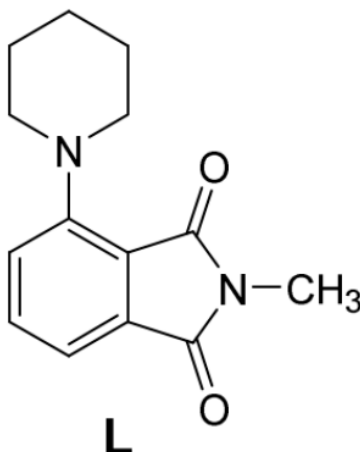
$\delta$	ピーク多重度	積分強度
8.99 - 8.89	m	2H
8.68	tt, $J = 7.9, 1.3$ Hz	1H
8.20	dd, $J = 7.9, 6.6$ Hz	2H
7.80 - 7.74	m	2H
7.71 - 7.62	m	2H
1.39	s	9H

9.13 化合物I, J, Kの構造を書け。

## 問題9. エキサイティングな芳香族

9.14 化合物I中に、独立したスピン系(訳注: スピン相互作用している核の集団)はいくつ存在するか。

化合物Lはピリジン化された芳香族化合物を水素化することで得られる。



9.15 化合物LのNMRスペクトル中に観察されるシグナルの本数、およびそれらの多重度はどのようになるか。<sup>1</sup>H NMRと<sup>13</sup>C NMRのそれぞれについて答えよ。