

## 時間分解赤外分光法と時間分解けい光分光法による スチレン誘導体と四塩化炭素の光誘起ラジカル反応の機構解明

(東大院理) 延平 修一, 岩田 耕一, 浜口 宏夫

【序】 四塩化炭素溶液中では多くの芳香族分子のけい光が消光することがよく知られていた。われわれは, *trans*-スチルベンと四塩化炭素との間の高速光化学反応を偶然見出し[1], 引き続いてアントラセン[2], ビフェニル[3]およびスチレン[4]と四塩化炭素の光化学反応について報告してきた。ナノ秒時間分解赤外分光法による研究から, 光照射によってこれらの分子と四塩化炭素との間でラジカル 2 分子反応が進行し, 溶液中にトリクロロメチル( $\text{CCl}_3$ )ラジカルが生成することが明らかになった。また, 反応中間体および反応生成物の過渡赤外スペクトルの解析および速度論考察から, これらの 2 分子ラジカル反応の機構を明らかにした。

時間分解けい光分光法で測定した四塩化炭素溶液中でのけい光寿命は, *trans*-スチルベンが 3.1 ps, ビフェニルが 3.8 ps であるのに対して, ナフタレンでは 140 ps, アントラセンでは 320 ps である。光励起された芳香族分子と四塩化炭素との 2 分子反応の速度を決定する要因が何であるのかは重要かつ興味深い問題である。しかし, この問題に対する解答は未だ得られていない。

本研究では, スチレンおよびその 3 種類の誘導体と四塩化炭素とのラジカル 2 分子反応を, ナノ秒時間分解赤外分光法とピコ秒時間分解けい光分光法によって観測し, これらの化学反応の機構を考察した。

【実験】 四塩化炭素中でスチレン(図 1(a)), 4-メトキシスチレン(b), 2-ビニルナフタレン(c), 9-ビニルアントラセン(d)を光励起し, ナノ秒時間分解赤外スペクトルおよびピコ秒時間分解けい光スペクトルを測定した。

### 【結果と考察】

スチレンおよび 3 種類の誘導体の時間分解赤外スペクトルでは, その全てにおいて  $\text{CCl}_3$  ラジカルによる赤外吸収バンドが 896 から 900  $\text{cm}^{-1}$  に観測された。4-メトキシスチレンの例を図 2 に示す。過渡赤外バンドの強度は, 全ての誘導体において 2 次反応による時間依存性を示した。光励起によってまず芳香族分子への  $\text{Cl}$  ラジカル付加物と  $\text{CCl}_3$  ラジカルが生成し, 続いてこれらのラジカル同士が結合して反応生成物

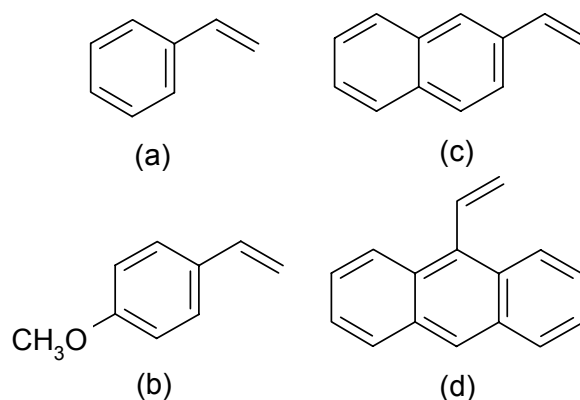


図 1 スチレン誘導体の構造式

が生じることが分かる。

スチレンと 4-メトキシスチレンからの反応生成物の赤外スペクトルでは、ビニル基に由来する CH 面外変角振動の赤外バンドが消失していた(図 3 では  $988\text{ cm}^{-1}$  および  $900\text{ cm}^{-1}$ )。Cl および  $\text{CCl}_3$  ラジカルがビニル基の  $\text{C}=\text{C}$  二重結合に付加することが分かる。これに対して、2-ビニルナフタレンおよび 9-ビニルアントラセンの時間分解赤外スペクトルからは、これらの分子でのラジカル付加反応が芳香環に対して起こり、ビニル基の  $\text{C}=\text{C}$  二重結合は反応後も維持されることが示された。

時間分解けい光分光法によって測定した四塩化炭素溶液中でのけい光寿命は、スチレンと 4-メトキシスチレンで 47 ps と 48 ps であったのに対して、2-ビニルナフタレンおよび 9-ビニルアントラセンでは 1.7 ns と 1.2 ns であった。スチレン誘導体のどの部分でラジカル付加反応が進行するかによって、反応速度が大きく異なることが分かった。

触媒を用いた  $\text{C}=\text{C}$  二重結合に対する四塩化炭素のラジカル付加反応は、Kharasch 反応としてよく知られている。スチレンは、Kharasch 反応を研究する際にしばしば用いられる代表的な基質でもある。講演では、光励起によって進行する四塩化炭素のラジカル付加反応と触媒によって進行する Kharasch 反応の類似についても議論する。

#### 【文献】

1. K. Iwata and H. Hamaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**, 2677 (1997).
2. K. Iwata and H. Hamaguchi, J. Mol. Struct. **413-414**, 101 (1997).
3. K. Iwata and H. Takahashi, J. Mol. Struct. **598**, 97 (2001).
4. 延平修一, 岩田耕一, 瀧口宏夫, 分子構造総合討論会(静岡), 3P095 (2006).

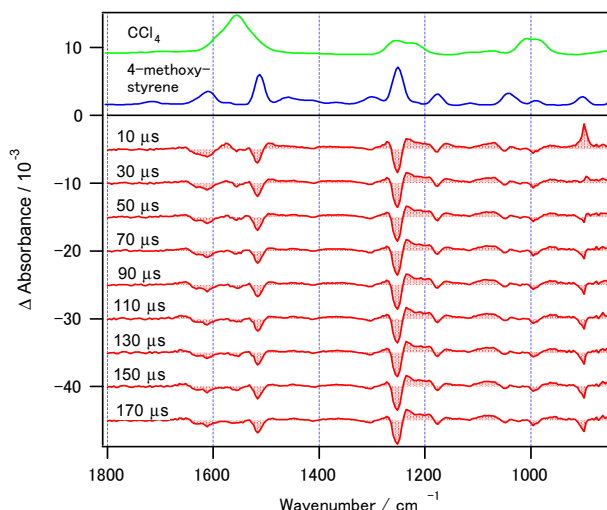


図 2 四塩化炭素溶液中の 4-メトキシスチレンの時間分解赤外スペクトル

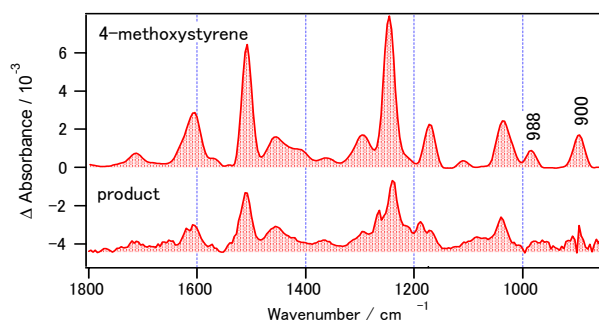


図 3 4-メトキシスチレンおよび反応生成物の赤外スペクトル

表 1 スチレン誘導体のけい光寿命。アセトニトリル溶液 ( $\tau(\text{CH}_3\text{CN})$ ) および四塩化炭素溶液 ( $\tau(\text{CCl}_4)$ )での測定値

反応分子	$\tau(\text{CH}_3\text{CN})$	$\tau(\text{CCl}_4)$
スチレン(a)	1.5 ns	47 ps
4-メトキシスチレン(b)	3.4 ns	48 ps
2-ビニルナフタレン(c)	>10 ns	1.7 ns
9-ビニルアントラセン(d)	2.7 ns	1.2 ns