

cyclopentane-1,3-diyl 型ジラジカル種の時間分解赤外分光

(広島大院・理¹, 広島大・理², 広島大QuLiS³)
 前田晃宏^{1,3}, 背山信², 尾下隆英¹, 安倍学¹, 石橋孝章^{1,3}

【序】 電子のスピン多重度は、分子の構造や反応性に深く関係する。一重項ジラジカルはホモリシス開裂における中間体として重要であるが、比較的安定な三重項ジラジカルと比べて寿命が短いため、その性質については十分に解明されているとは言えない。近年、安定化に向けた研究により、数百ナノ秒～数ミリ秒の寿命を持つ一重項ジラジカル種が合成され、紫外可視吸収などを用いてその電子状態の性質は明らかにされつつある。しかし、分子構造に対して鋭敏な振動スペクトルの観測はまだ行われていない。そこで今回、構造や結合に関する知見を得ることを目的としてマイクロ秒領域の時間分解赤外分光法を用いてシクロペンタン-1,3-ジイル型ジラジカルの一重項および三重項状態の測定を試みた。

【実験】 図1に測定対象種の構造を示す。前駆体のアゾアルカン(a)のジクロロメタン溶液(10 mM)を、紫外光励起 (Nd:YAG レーザーの4倍波 266 nm, 3 mJ/pulse, 0.4 Hz) することでジラジカル(b)を発生させ、ジラジカルの生成および崩壊過程を自作の AC 結合方式分散型赤外分光装置(赤外光源はセラミック光源、検出器に光起電力型 MCT を使用)を用いて観測した。なお、測定には溶液循環セルを用いた。時間分解能は検出器の前増幅器によって制限され約 30 ns である。

前駆体アゾアルカンとして、一重項ジラジカルを発生させることが知られている^[1]、1,3-ジ-(4-シアノフェニル)-2,2-ジメチルオクタヒドロペンタレンの NN 架橋体(図1(a) X=OMe の場合。以下メキシ体と表記。)と、三重項ジラジカルを発生させることが知られている^[2]、1,3-ジ-(4-シアノフェニル)-2,2-ジメチルオクタヒドロペンタレンの NN 架橋体(図1(a) X=Me の場合。以下メチル体と表記。)を用いた。

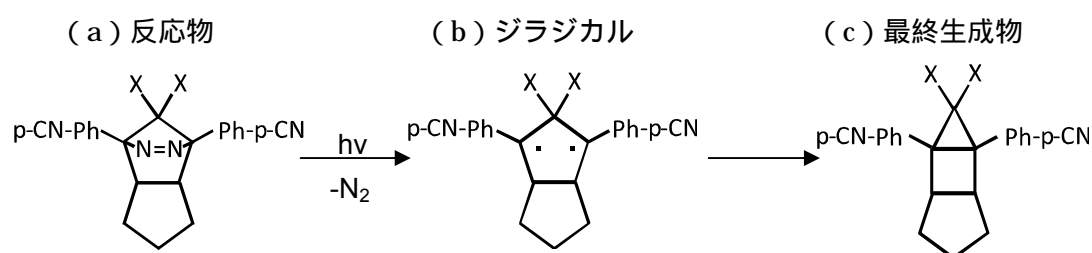


図1 測定対象種の構造

ジラジカル(b)は、X=OMe の時に一重項基底状態、X=Me の時に三重項基底状態をとる。^{[1][2]}

【結果と考察】 図2に時間分解赤外分光測定の結果を示す。(a)がメキシ体の場合、(b)がメチル体の場合の結果である。ここに示した結果は定常状態と比較した差スペクトルであり、バンドの増加は吸収の増加、バンドの減少は吸収の減少を表す。なお、定常状態では両者ともほぼ同じ位置に吸収が観測され、この 2232 cm^{-1} の吸収は反応物のシアノ基の CN 伸縮による吸収に帰属できる。

メキシ体の差スペクトルを見ると(図2(a))、紫外光の照射の直後に 2235 cm^{-1} 付近の吸収の減少と 2218 cm^{-1} 付近の吸収の増加が見られ、その後増加した 2218 cm^{-1} の吸収が徐々に減少するのに伴って 2226 cm^{-1} 付近の吸収が増加した。これは、紫外光照射の直後にまず反応物から過渡種が生成し、その後、過渡種が徐々に最終生成物へと変化している様子に対応していると考えられる(図1, X=OMe)。過渡種の寿命は約 740 ns であり、各吸収の位置や寿命は、 N_2 バブリングや O_2 バブリングによって変化しな

かった。

一方で、メチル体(図 2(b))では、紫外光の照射の直後 2235 cm^{-1} 付近の吸収の減少と 2210 cm^{-1} 付近の吸収の増加が見られ、2210 cm^{-1} の吸収が徐々に減少するのに伴って 2226 cm^{-1} 付近の吸収が増加した。これもメトキシ体の時と同様に反応物が過渡種となり最終生成物へと変化する様子に対応していると考えられる(図 1, X=Me)が、過渡種の寿命はメトキシ体の場合とは明らかに異なっており、 N_2 バブリングした状態で約 5.3 μs であった。また、 O_2 バブリングによってこの寿命は約 500 ns にまで短寿命化することから、三重項であることを確認した。

さらに、得られたスペクトルをバンド分割し、フィッティング解析を行うことで、反応物、過渡種、最終生成物のピーク位置を決定した(表 1 上段)。その結果、ジラジカル種の CN 伸縮振動はどちらの場合も出発物質のものよりも低波数シフトしており、一重項ジラジカルのピークは三重項ジラジカルのピークに比べて 8 cm^{-1} 高波数側に吸収があることが分かった。

反応に関係する化学種の量子化学計算(UB3LYP/6-31G(d))を行い、過渡種(ジラジカル種)の CN 伸縮振動の結果を比較したところ、一重項ジラジカルの方が三重項ジラジカルよりも、高波数となることが分かった。(表 1 中・下段)これは測定データの傾向と一致している。

以上より、赤外分光法を用いて、ジラジカルのラジカル中心に付いたベンゼン環のパラ位のシアノ基の状態に、一重項と三重項の間で違いがあることを実験的に確認した。

[1] Abe, M., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6540.

[2] Kita, F., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9265.

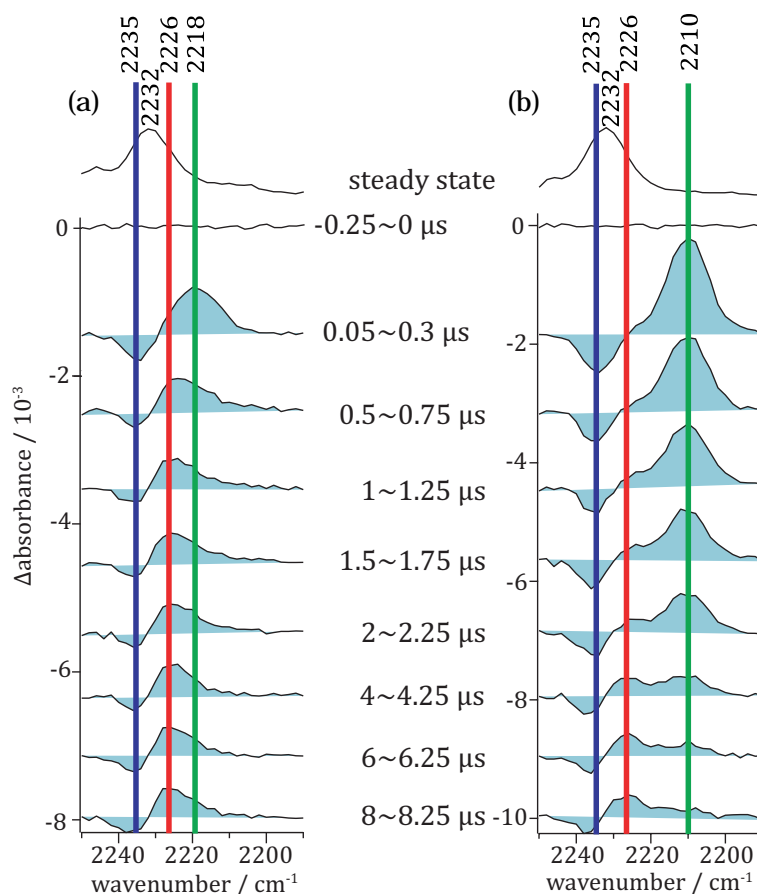


図 2 測定した時間分解赤外スペクトル

(a)はメトキシ体(一重項ジラジカル)

(b)はメチル体(三重項ジラジカル)(N_2 バブリング有)

一重項ジラジカル

分子種	反応物	過渡種	最終生成物
実測値(fitted) / cm^{-1}	2235	2218	2228
CN 逆対称伸縮 / cm^{-1}	2257	2239	2255
CN 対称伸縮 / cm^{-1}	2257	2239	2257

三重項ジラジカル

分子種	反応物	過渡種	最終生成物
実測値(fitted) / cm^{-1}	2235	2210	2231
CN 逆対称伸縮 / cm^{-1}	2257	2236	2255
CN 対称伸縮 / cm^{-1}	2257	2236	2256

表 1 実測値のフィッティング解析の結果得られたピーク位置と、UB3LYP/6-31G(d)で計算した CN 伸縮振動ピーク位置 (scaled; scaling factor = 0.9613)