

## 時間分解赤外分光法で観たシクロペンタン-1,3-ジイル型 ジラジカルの構造や反応におけるスピン多重度の影響

(筑波大学大学院数理物質科学研究科<sup>1</sup>, 広島大学大学院理学研究科<sup>2</sup>)

○窪木俊介<sup>1</sup>, 近藤正人<sup>1</sup>, 吉富翔平<sup>2</sup>, 安倍学<sup>2</sup>, 石橋孝章<sup>1</sup>

Spin multiplicity dependence of the structures  
and reactions of cyclopentane-1,3-diyl diradicals  
monitored by time-resolved infrared spectroscopy

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba<sup>1</sup>,  
Graduate School of Science, Hiroshima University<sup>2</sup>)

○Shunsuke Kuboki<sup>1</sup>, Masato Kondoh<sup>1</sup>, Shohei Yoshidomi<sup>2</sup>,  
Manabu Abe<sup>2</sup>, and Taka-aki Ishibashi<sup>1</sup>

【序】シクロペンタン-1,3-ジイルは5員環の1位と3位にラジカル電子を1つずつ持つジラジカル種であり、出発物質であるアゾ化合物の光励起脱窒素反応により生成する(図1)。この過渡ジラジカル種は、ミリ秒程度の長寿命であることから、ラジカルの構造や反応を調べるための系として興味を持たれている。このジラジカルは、2位の置換基を変えることによりスピン多重度を制御できる。例えば、2位の置換基がメトキシ基の場合は一重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD)、メチル基の場合は三重項ジラジカル(<sup>3</sup>TD)となる。

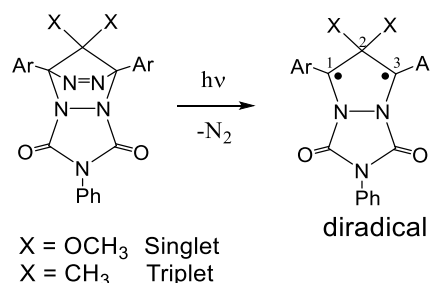


図1. ジラジカルの生成過程

る。[1]このことから、ラジカルの性質に対するスピン多重度の影響も調べることができる。

これまでに、分子内にp-シアノフェニル基(CN基)だけを持つ一重項および三重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD<sub>CN</sub>および<sup>3</sup>TD<sub>CN</sub>)、カルボニル基(CO基)だけを持つ一重項および三重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD<sub>CO</sub>および<sup>3</sup>TD<sub>CO</sub>)の、時間分解赤外吸収(TR-IR)スペクトルが測定されている。それぞれの系で、ラジカル生成に伴うCN伸縮あるいはCO伸縮振動バンドの波数シフトが観測され、この波数シフトを基にラジカル電子の動きや各々の官能基に対する影響について考察されてきた。[2]本研究では、分子内にCN基とCO基の両方を持つ一重項および三重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD<sub>CN-CO</sub>および<sup>3</sup>TD<sub>CN-CO</sub>)を対象に、TR-IR分光測定を行った。CN基とCO基のうち片方だけしか持たない場合と比べて、ラジカル電子の動きや各々の官能基に与える影響がどのように異なるのかを明らかにすることを目的とした。また、これらに対するスピン多重度の影響を調べることも目的とした。

【実験方法】過渡ジラジカル<sup>1</sup>TD<sub>CN-CO</sub>および<sup>3</sup>TD<sub>CN-CO</sub>を光生成するアゾ化合物を合成した。アゾ化合物の5 mMジクロロメタン溶液を266 nm光で励起後のTR-IRスペクトルを、自作のAC結合方式分散型赤外分光装置を用いて観測した。

### 【結果と考察】

#### (1) 一重項ジラジカル

CN基とCO基の両方を持つ一重項ジラジカル<sup>1</sup>TD<sub>CN-CO</sub>について、その生成に伴うTR-IR差スペクトルを測定した(図3(A) CN振動領域, (B) CO振動領域)。時間分解差スペクトルでは、出発物質のバンドが下向きに、光励起により生成したジラジカルのバンドが上向きに現れる。<sup>1</sup>TD<sub>CN-CO</sub>では、ラジカル生成に伴い、CN伸縮振動バンドが2236 cm<sup>-1</sup>から2224 cm<sup>-1</sup>へ12 cm<sup>-1</sup>の低波数シフトを、CO伸縮振動バンドが1746 cm<sup>-1</sup>から1768 cm<sup>-1</sup>へ22 cm<sup>-1</sup>の高波数シフトを、それぞれ示すことが分かった。この結果を、CN基とCO基のうち片方だけを持つ一重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD<sub>CN</sub>, <sup>1</sup>TD<sub>CO</sub>)の系で過去に観測された波数シフトの値と比較する(表1)。

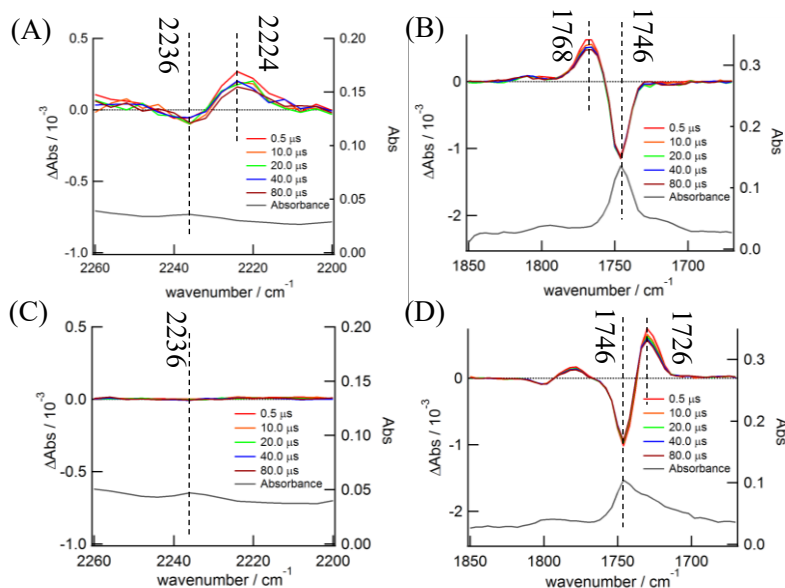


図 3. TR-IR スペクトルの測定結果

$^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  (A) CN 振動領域, (B) CO 振動領域

$^3\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  (C) CN 振動領域, (D) CO 振動領域

まず、CN 伸縮振動バンドについては、CO 基と CN 基の両方を持つ  $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の方が、CN 基だけを持つ  $^1\text{TD}_{\text{CN}}$  よりも小さな低波数シフトを示している。 $^1\text{TD}_{\text{CN}}$  の系における CN 伸縮振動バンドの低波数シフトは、ラジカル電子が CN 基に流れ込むことで CN 結合の結合次数を下げる効果が働いたためであると提案されている。CO 基も持つ  $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の系で、低波数シフトが小さくなったことは、ラジカル電子が CO 基に流れ込む影響が新たに生じたために、CN 結合の結合次数を下げる効果が小さくなったからであると解釈できる。

一方で、CO 伸縮振動バンドについては、 $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の方が CO 基だけを持つ  $^1\text{TD}_{\text{CO}}$  よりも大きな高波数シフトを示した。 $^1\text{TD}_{\text{CO}}$  の系における CO 伸縮振動バンドの高波数シフトは、ラジカルが生成した際に新たに生じた共鳴構造 (図 4) の存在が、ラジカル生成前に N 原子上の非共有電子対が CO 基に流れ込むことで小さくなっていった CO 結合の結合次数を、大きくするために起きると提案されている。この提案に基づく、CN 基も持つ  $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の系で、より大きな高波数シフトを示した理由は、ラジカル電子が CN 基に流れ込む影響が新たに生じることで、上述の CO 結合の結合次数を大きくする効果が高まるためであると考察される。

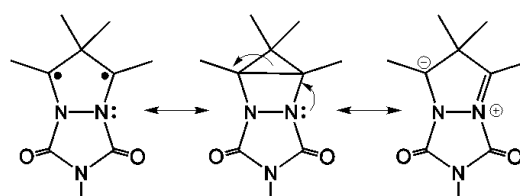


図 4. 一重項ジラジカルの共鳴構造

## (2) 三重項ジラジカル

CN 基と CO 基の両方を持つ三重項ジラジカル  $^3\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の生成に伴う TR-IR 差スペクトルを測定し (図 3(C)CN 振動領域, (D)CO 振動領域)、観測された波数シフトの値を、CN と CO 基のうち片方だけを持つ三重項ジラジカル ( $^3\text{TD}_{\text{CN}}$ ,  $^3\text{TD}_{\text{CO}}$ ) の系で過去に観測された値とともに表 2 に示した。三重項ジラジカル  $^3\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の系では、CN 伸縮振動バンドの波数シフトが観測されず、CO 伸縮振動バンドにのみ波数シフトが見られた。このことは、三重項ジラジカルの系では、CN と CO 基両方を持った場合、生成したラジカル電子は CO 基に対してのみ一方的な影響を及ぼす事実を示している。これは、従来の有機電子論に基づいた議論では上手く説明できない興味深い事実である。講演では、有機電子論に基づく議論の限界について議論する。

### 【参考文献】

[1] Abe, Chem. Rev., 113,7011 (2013). [2] Maeda et al, J. Phys. Chem. B, 118, 3991 (2014).

表 1. 一重項ジラジカルの波数シフトのまとめ

Name	CN 伸縮 ( $\text{cm}^{-1}$ )	CO 伸縮 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$	-12	+22
$^1\text{TD}_{\text{CN}}$	-17	—
$^1\text{TD}_{\text{CO}}$	—	+11

表 2. 三重項ジラジカルの波数シフトのまとめ

Name	CN 伸縮 ( $\text{cm}^{-1}$ )	CO 伸縮 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^3\text{TD}_{\text{CN-CO}}$	0	-20
$^3\text{TD}_{\text{CN}}$	-24	—
$^3\text{TD}_{\text{CO}}$	—	-20