

## p-シアノフェニル基とカルボニル基をもつオクタヒドロペンタレン型

## ジラジカルの時間分解赤外分光

(筑波大学大学院数理工学物質科学研究科<sup>1</sup>, 広島大学大学院理学研究科<sup>2</sup>)○小田英理久<sup>1</sup>, 近藤正人<sup>1</sup>, 安倍学<sup>2</sup>, 石橋孝章<sup>1</sup>

## Time-resolved infrared spectroscopy of octahydropentalene diradical that have p-cyanophenyl and carbonyl groups

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba<sup>1</sup>, Graduate School of Science, Hiroshima University<sup>2</sup>)○Eriku Oda<sup>1</sup>, Masato Kondoh<sup>1</sup>, Manabu Abe<sup>2</sup>, and Taka-aki Ishibahi<sup>1</sup>

【序】オクタヒドロペンタレン型ジラジカル(TD)は、5員環内に2つのラジカル電子をもつ。このジラジカルは、アゾ化合物(AZ)から光励起脱窒素化反応により生成する(図1)。このジラジカルは長寿命であり、スピン多重度の制御も容易であることから、反応性や物性に興味を持たれ研究が進められている。[1] このジラジカル種のうち、三重項ジラジカルについて、これまでに、分子内にカルボニル基(CO基)だけをもつTD1、p-シアノフェニル基(CN基)だけをもつTD2、双方の置換基をもつTD3において(図2)、時間分解赤外吸収(TR-IR)スペクトルの測定が行われ、これらのジラジカル種におけるラジカル電子の構造に対する影響についての考察が行われてきた。[2,3] COとCN基のうち片方だけを持つTD1やTD2の系では、それぞれCOとCN振動バンドにラジカル生成に伴う波数シフトが観測された。しかし、COとCN基を両方持つTD3の系では、CN振動バンドにはシフトが見られず、CO振動バンドにのみ一方的に波数シフトが見られた。この一方的な波数シフトは、従来の有機電子論からの予想に反する興味深いものである。今回、この一方的な波数シフトがどのような機構で起きたのかに迫るため、ジラジカルTD4(図2)の系に着目した。TD4は、TD3と同様にCOとCN基の両方を持つが、環を架橋する原子が窒素(N)でなく炭素(C)である。C原子はN原子と異なり非共有電子対を持たない。そのため従来の有機電子論に基づけば、TD4の系では、ラジカル電子がCO基に与える影響が遮断されることが期待され、CN基の波数シフトのみが観測されると予想される。本研究では、ジラジカル種TD4を光生成するアゾ化合物AZ4を新たに合成し、AZ4の光励起後のTR-IRスペクトルを測定した。また、量子化学計算を行い、計算値との比較を行った。

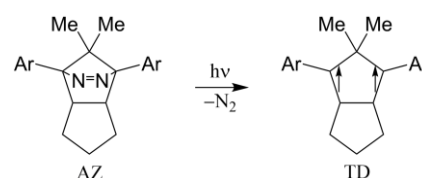


図1. オクタヒドロペンタレン型ジラジカル(TD)の生成過程

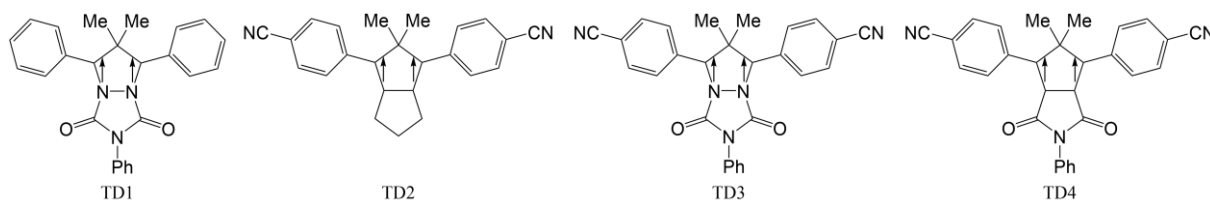


図2. これまでに測定されたジラジカル種TD1~TD3および測定対象TD4

【実験方法】AZ4の5 mM ジクロロメタン溶液を紫外光励起(波長 266 nm、パルスエネルギー2.5 mJ、繰り返し周波数 2 Hz)することによりTD4を生成させた。TR-IRスペクトルは本研究室で開発したAC結合方式分散型赤外分光装置(時間分解 30 ns、波数分解 8 cm<sup>-1</sup>)で測定した。量子化学計算には、Gaussian09CのB3LYP/6-31G(d)を用いた。

【結果と考察】AZ4 の光励起後に観測された TR-IR 差スペクトルを図 3 に示す。

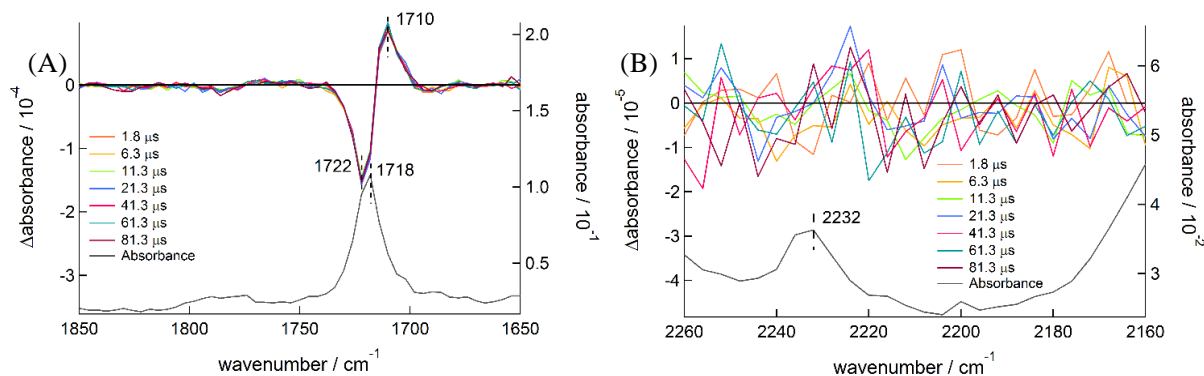


図 3. (A):CO 領域,(B):CN 領域における AZ4 ジクロロメタン溶液の定常スペクトル(下) および時間分解赤外スペクトル(上)

時間分解差スペクトルでは、下向きに親分子 AZ4 のバンドが、上向きに過渡生成物のバンドが現れる。CO 振動領域(図 3(A))では、CO 逆対称伸縮振動バンドが下向きと上向きに、それぞれ、 $1722\text{ cm}^{-1}$  と  $1710\text{ cm}^{-1}$  に観測された。このことから、AZ4 から生成した過渡種は光励起により  $12\text{ cm}^{-1}$  程度の低波数シフトを示すことが分かった。一方、CN 振動領域(図 3(B))では、振動バンドの波数シフトが観測されなかった。今回測定した TD4 の系で、TR-IR 差スペクトルに現れた過渡生成物について考察するため、まずこれらの結果を、先行研究で測定されたジラジカル TD1, TD2, TD3 の系における結果と比較する。

これらのジラジカルのうち、分子内に CO 基をもつ TD1 と TD3 の系では、ラジカル生成に伴い CO 振動バンドの低波数シフトが観測されている。[2] TD1 や TD3 の系は、環を架橋する原子が N 原子であることから、これらの系で CO 振動バンドに波数シフトが見られた事実は、生成したラジカル電子が N 原子上にある非共有電子対を介して CO 結合に影響したことを反映したものだと考えられている。一方、TD4 の系は、環を架橋する原子が C 原子である。このため、TD4 の系では、ラジカル電子の CO 基に対する影響は、非共有電子対を持たない C 原子の存在によって遮断されるため、ジラジカル TD4 の生成に伴う CO 振動バンドの波数シフトは見られないと予想される。今回の TR-IR 測定で観測された過渡生成物を TD4 と考えることは、この予想に相反したものとなる。また、この考えでは、環を架橋する原子が同じく C 原子であり、類似の骨格構造を持った TD2 の系で観られていた CN 振動バンドの波数シフト [3] が、今回観測されなかった事実も上手く理解することができない。

以上のことから、今回観測された過渡生成物が TD4 であるとは考えにくい。これまでの過渡吸収の測定により、ジラジカル種 TD は、アゾ化合物から光生成したのち、閉環構造へと変化することが提案されている(図 4)。そこで、今回、観測された過渡生成物は、ジラジカル TD4 ではなく、閉環種 TC4 によるものであると考察した。

CO 振動バンドの波数シフトは、AZ4 から閉環種 TC4 に至る過程で起きる構造変化に伴った振動モードの変化を反映したも

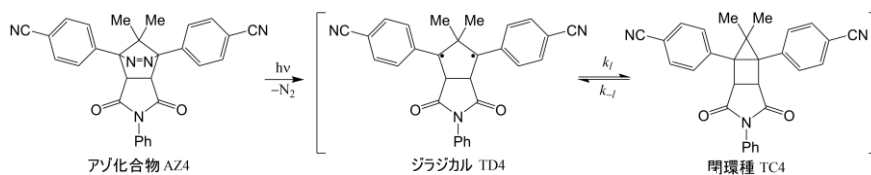


図 4. ジラジカル生成とその後の反応過程

のだと解釈した。このことを確認するために、親分子 AZ4 および閉環種 TC4 について構造最適化および振動数計算を行った。それぞれの振動数計算の結果は  $0.9613(\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(\text{d}))$  のスケール因子を用いて補正した。量子化学計算の結果、AZ4 から TC4 が生成する際に、CO 振動領域では  $16\text{ cm}^{-1}$  の低波数シフトを、CN 振動領域では  $1\text{ cm}^{-1}$  程度の低波数シフトをそれぞれ示すことが分かった。これらの計算結果は、TR-IR 測定で得られた値とよく一致しており、今回観測された過渡生成物が閉環種 TC4 であるという考察を支持している。また、骨格構造が類似している TD2 の寿命が  $6.0\text{ }\mu\text{s}$  という事実を考慮すると、TD4 がはるかに短い寿命 ( $< 30\text{ ns}$ : TR-IR の時間分解能)しか持たないことは興味深い。今後、過渡電子吸収スペクトルの測定によって、TD4 の寿命や電子吸収の位置を確認する予定である。

【参考文献】 [1]Abe et al., *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 3808 (2012); [2]窪木ら、第 9 回分子科学討論会講演要旨 4P028 (2015); [3]Maeda et al., *J. Phys. Chem. B*, **118**, 3991 (2014).