

学位論文要旨

Time-resolved IR Spectroscopy of Radicals in Chemical Reactions

(化学反応中のラジカル種の時間分解赤外分光)

広島大学大学院理学研究科化学専攻 前田晃宏

1. 緒言

物質の燃焼や生物の代謝を始めとして、世界は多様な化学反応で彩られている。化学反応を理解することは科学技術の発展と豊かな生活の実現にとって不可欠であり、古くから数多くの科学者たちが取り組んできた。日常生活の様々な面で化学反応を応用している現代にあっても、化学反応プロセスの解明は物理化学における重要なテーマの1つである。化学反応の多くは複数の素反応から成る複合反応であり、それらを理解するためには反応中の中間体の挙動や性質を調べることが不可欠である。なぜなら中間体は、複合反応中の各素反応の生成物あるいは反応物として存在し、全体の反応を決定づける重要な役割を果たすからである。例えば最も重要な中間体の1つであるラジカル種は、燃焼反応や光化学反応、ポリマーの合成などにおいて重要な役割を果たしている。しかしながら、ラジカル種は不対電子を持つため反応性が高く短寿命であり、反応中での観測には高い時間分解能と観測精度を持った手法が必要になる。

時間分解赤外分光法は、構造情報豊富な赤外領域を幅広い時間領域で非破壊にその場観測することができる手法であり、反応物や生成物も観測できることから、光誘起反応過程とその中間体の観測に適している。また、結合の組み換えが必要となる反応の多くはナノ秒～マイクロ秒程度の時間領域で起こることから、この時間領域を観測することは化学反応およびラジカルをはじめとする反応中間体を観測する上で重要である。そこで、反応の進行に伴う分子構造や電子状態の変化を赤外分光観測することを通して反応中のラジカル種の情報を得ることを目的として、サブマイクロ秒からミリ秒の時間領域の時間分解赤外分光観測を行った。

2. 時間分解赤外分光装置

時間分解赤外分光装置には CW 赤外プローブ光源、焦点距離 50 cm のモノクロメーター、光起電力型 MCT 検出器を用い、パルス幅 10 ns の Nd:YAG レーザーから発振された 355 nm または 266 nm の励起光がサンプルに照射された後のプローブ光強度の変化を、アンプを用いて増幅し、デジタルオシロスコープを用いて記録した。アンプによる増幅の際、AC 結合方式を組み合わせることで変化分のみを取り出して増幅することにより、ノイズを軽減している。時間分解能は検出器の応答速度に依存し約 35 ns であるが、ノイズが大きい測定に関してはアンプにフィルタをかけることでノイズを減らして測定した。この場合の時間分解能はフィルタによる制限を受け 350 ns である。

3. 二酸化チタン上での光触媒反応の時間分解赤外分光

紫外光励起された粉体 Pt/TiO₂ 上での「ピバル酸(C(CH₃)₃COOH)」の分解反応を、マイクロ秒～ミリ秒の時間領域で観測した。ピバル酸の分解反応は、二酸化チタン単結晶表面上を用いた系についてよく研究されており、*t*-ブチルラジカルを経由して分解されると考えられてい

るが、実際には観測されていない。また粉体触媒上の反応は単結晶上とは異なる可能性もあり、研究されてそのため観測する価値があると考えた。

1800~1200 cm^{-1} の波数領域での変化を追跡したところ、化学吸着種である「ピバル酸イオン($\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COO}^-$)」のバンドがその分解に伴って減少するのに対応して、時間挙動の異なる 2 種類のバンドの増加が観測され、これらはそれぞれ過渡種である「 t -ブチルラジカル ($\text{C}(\text{CH}_3)_3\cdot$)」と生成物である「イソブタン ($\text{CH}(\text{CH}_3)_3$)」に帰属できた。これらのバンドの面積の時間変化から分解反応過程の詳細について考察した結果、ピバル酸は二酸化チタン表面にブリッジ吸着した後に励起した二酸化チタンによって酸化されて過渡種である t -ブチルラジカルと二酸化炭素とに分解され、さらに t -ブチルラジカルは還元されてイソブタンへと変化することが分かった。

4. シクロペンタン-1, 3-ジラジカルの時間分解赤外分光

ジラジカルは 2 個の対電子を持つラジカル種であり、一重項基底状態をもつ一重項ジラジカルと三重項基底状態をもつ三重項ジラジカルの二種類が存在する。このうち一重項ジラジカルは三重項ジラジカルに比べて不安定であるため、未解明の点が多い。そこで、シクロペンタン-1, 3-ジラジカル的一种である、一重項ジラジカル「1, 3-ジ(4-シアノフェニル)-2, 2-ジメトキシオクタヒドロペンタレン-1, 3-ジイル」(SD) と、三重項ジラジカル「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-1, 3-ジイル」(TD) を用いて、その生成失活過程をシアノ基の CN 伸縮振動バンドに注目して観測し、2 つのラジカル種のバンドとジラジカルが失活した結果生成する非ラジカル種のバンドを比較した。

その結果、ジラジカル種である SD と TD のバンドは非ラジカル種と比べて低波数シフトすることと、TD の低波数シフト量が SD の低波数シフト量の約 2 倍になることを見出した。共鳴構造式や量子化学計算を用いた考察から、このシアノ基の低波数シフトはジラジカルの対電子の寄与によるものであり、そのシフト量は対電子の寄与の増大、すなわちラジカル性の増大に伴って大きくなると解釈した。シフト量からジラジカル種のラジカル性を評価したところ、TD のラジカル性は二重項状態を持つ通常のラジカルとほぼ同じであるのに対し、SD のラジカル性はそれらの約半分になると解釈した。一重項ジラジカルのラジカル性の低下は、その π 単結合性や双性イオン性の寄与によるものであると考えられる。この研究の成果は、シクロペンタン-1, 3-ジラジカルのラジカル性の多重度による影響が赤外分光を用いて観測可能であることを示した初めての例である。

4. まとめ

私は本学位論文の研究で、分子種の構造や軌道に関する情報をその場観測できるという赤外分光法の強みを活かして、時間分解赤外分光法を用いたラジカル種の観測を行った。その結果、気相中での二酸化チタン光触媒反応におけるラジカル中間体と、溶液中でのシクロペンタン 1, 3-ジイル型ジラジカルの赤外分光観測に成功し、それらの生成失活過程に関する詳細な情報とラジカルの性質に関する新たな知見を得ることができた。また、赤外分光法は反応に関わる赤外活性な分子種を全て観測することができるので、反応物の消失過程や生成物の生成過程も同時に観測でき、全反応の詳細なカイネティクスを推測することに成功した。この事実を通して、速度論的な化学反応の解析における時間分解赤外分光法の優位性を示すことができた。